
ХЕМИСКИ РЕАКТОРИ 1

Филимена Попоска

ХЕМИСКИ РЕАКТОРИ 1

Скопје, 2009

ХЕМИСКИ РЕАКТОРИ 1

Филимена Попоска

*Професор на хемиско инженерство
Технолошко-металуршки факултет
Универзитет „Св. Кирил и Методиј“
Скопје*

Предговор

. . . Хемискиот реактор е уред во кој се случува промена на составот на почетниот или влезниот материјал преку хемиска реакција . . . Реакторите се со многу различни големини, бои, облици и конфигурации и се користаат за сите видови реакции. Дизајнираниот реактор може да излезе и голем и мал, и убав и неубав, да биде забележителен или да биде најнеимпресивниот дел од постројката, но секогаш ќе биде најважниот дел и ќе го претставува . . . „срцето“ на целата постројка . . . (Книга 1, Втор дел)

Дисциплината хемиско реакторско инженерство се темели на неколку базични столбови врз кои потоа се градат нејзините различни примени. Тие столбови се молските биланси, брзинските изрази, стехиометријата, енергетските биланси, феномените на преносот, структурата на протекувањето и карактеристиките на мешањето во еднофазни и повеќефазни реакциони системи. Градбата врз овие столбови ќе биде повеќе или помалку комплексна зависно од проблемот што треба да се реши. На пример, првото ниво од градбата ќе биде доволно за да се сместат проблеми поврзани со дизајн на идеалните реактори! Како што се градат погорните нивоа, комплексноста на проблемите расте. За секое ниво треба да се состави алгоритам кој ќе претставува рамка во која ќе се решава проблем од реакторското инженерство. Тоа е стратегијата на оваа дисциплина која подраз-

бира, за даден проблем, наместо тој да се решава со користење бројни меморизирани равенки со сите ограничувања и услови под кои тие можат да се применуваат, да се изведат различни решенија со примена на билансните равенки, потоа тие решенија да се анализираат и да се направи избор со критичко и креативно размислување поставувајќи ги прашањата: Зошто е тоа така? Што може да се претпостави? Како ќе ја докажеме или отфрлиме претпоставката? Која е алтернативата? Што може да се воопшти? Што ако . . . ? и слични прашања.

И ова дело ја следи структурата на реакторското инженерство. Неговата содржина е сместена во две книги, Книга 1 и Книга 2, односно во седум дела. Притоа базичните столбови се откриваат преку хоризонтална поврзаност на деловите, додека погорните нивоа се градат преку хоризонтално поврзување на одделни делови и/или вертикално во деловите. *Првиот дел* е кус преглед на хемиската стехиометрија, термодинамика и кинетика. Молските биланси за трите основни типови (моделни или идеални) реактори, имено шаржниот реактор со идеално мешање, цевниот реактор со клипно течење (Plug Flow Reactor – PFR) и проточниот реактор од резервоарски тип со идеално мешање (Continuous Stirred Tank Reactor – CSTR), се поместени во *Вториот дел*. Тука е покажано како молските биланси, односно равенките за дизајн, се користат за дизајн на реакторите и за анализа на процесите, за изотермна работа. Во овој дел се претставени и различните конфигурации и начини на работа на реакторите во смисла на нивно комбинирање, рецикулација на излезна струја, стационарен и нестационарен режим на работа. Во *Третиот дел* е покажано како енергетските биланси за трите основни типови реактори се комбинираат со равенките за дизајн и како се применуваат за решавање проблеми поврзани со неизотермна работа на реакторите. Во овие три дела се разгледувани реакциони системи со елементарни или пак комплексни неелементарни реакции, односно само оние реакции чија целосност се претставува со една стехиометриска равенка и еден брзински израз. Книга 2 започнува со *Четвртиот дел* кој е посветен на каталитичките реактори. Овој дел е главно концентриран на кинетиката L-H-H-W и каталитичките реактори со фиксен слој катализатор (Packed Bed Reactor – PBR). Во *Петтиот дел*

дел се обработуваат мултиреакционите системи, односно системите со повеќе симултани реакции кои се одвиваат во основните типови реактори. И во четвртиот и во петтиот дел се обработуваат изотермни и неизотермни реактори. Структурата на протекувањето и карактеристиките на мешањето, односно моделите на неидеални реактори, се обработени во *Шесттиот дел*. Намејтата е да се покажат ограничувањата на секогаш користената претпоставка дека реакторите се однесуваат како идеални. На крајот, во *Седмиот дел* во Книга 2, без претензии тој дел сеопфатно да се занимава со биохемиското инженерство, туку само да се покаже дека стратегијата на хемиското реакционно инженерство е и негова стратегија, избрани се ензимските реакциони системи и микробната ферментација. Сите поглавја се илустрирани со бројни примери во најголем број од кои се практикува критичко и креативно размислување. Како помошна алатка за решавање на примерите се користени софтверските пакети: POLYMATH (1999) и E-Z SOLVE for CRE and Kinetics (1998).

Ова дело има три различни цели. *Првата цел* е читателот да се стекне со основни познавања за хемиското реакторско инженерство, а тоа се: (а) разликата помеѓу дисконтинуиран (шаржен), полушаржен и континуиран начин на работа на реакторите; (б) како идеалното мешање и клипното течење ги креираат трите основни модели на реактори; (в) дефинициите и нивната врска за волуменското време и времето на задржување; (г) дека бесконечна серија од CSTR ќе се однесува како PFR; (д) дека PFR дава повисока излезна конверзија од CSTR со ист волумен; (ѓ) дека за егзотермните реакции постои оптимална температура на која брзината е максимална; (е) дека меѓуладење или постепено додавање на свежа ладна струја се операции кои во дадени околности се вистинско решение; (ж) што се тоа катализа и катализатори, нивните својства и типови катализа; некои од теориите за механизам на хетерогената катализа; концептот за ограничувачки брзински степен; (з) дека моделите на протекување се потпираат на распределбата на времето на задржување и на карактеристиките на мешањето . . . *Втората цел* е читателот да се стекне со вештина да ги креира алгоритмите и да биде подготвен да дизајнира реактор или да анализира процес во постоен реактор по следниов редослед на комплексност: (а) да

ги состави молските и топлинските биланси за основните типови реактори и да ги применува за секоја реакциона кинетика и за секој начин на работа на реакторот; (б) во случаите со мулти-реакциони системи да знае да го избере типот на реакторот и времето на задржување; (в) да знае како при неизотермна работа на реакторите ќе ја избере операционата температура за да ја максимира брзината; (г) да се стекне со вештина да прави избор на реакторска конфигурација и да изведе дизајн, на пример, на серија од CSTR за адијабатска работа или со размена на топлина и сл.; (д) да е сосема јасно дека псевдохомогениот едно-димензионален модел за хетерогените реактори е првиот што ќе се примени без разлика на комплексноста на брзинскиот израз; (ѓ) критички да ги анализира применливоста и ограничувањата на секој модел на реактор за однапред одредена цел, односно за дефиниран процес . . . *Третијата цел* е читателот, кога ќе дојде до крајот на двете книги, да го смени односот на својата првобитна претстава за реакторско инженерство од: (1) *Многу е тешко и комплексно да се дизајнираат реакторите*, или (2) *Сите реактори се или идеално мешани или со клијно течење*, кон: *Да, може да се користат модели за да се опишат хемиските реактори. Меѓутоа, сите модели имаат ограничувања. Одговорност на инженерот е да биде свесен за овие ограничувања и да избере модел кој е со доволна комплексност за да даде одговор со потребната сигурност.*

Се очекува дека читателите на овие книги го имаат потребното знаење од математика (диференцијално сметање, аналитичко и нумеричко интегрирање, регресиона анализа), хемиска термодинамика и кинетика; дека ги владеат и се подготвени да ги применат концептите за материјални и енергетски биланси на системите со хемиска реакција. Впрочем, ова дело им е наменето пред сè на студентите од хемиско инженерство на додипломските и постдипломските студии. Но ова дело може да биде вовед во принципите на хемиското реакторско инженерство и за студентите од други студиски програми (на пример хемијата) и, исто така, да биде корисно за инженерите во хемиската индустрија за освежување или проширување на своето знаење од анализа и дизајн на хемиските реактори.

Ова дело е резултат на долгогодишно дружење со хемиските реактори како една, односно три дисциплини во студиските програми од хемиското инженерство на Технолошко-металуршкиот факултет. Намерата да се направи е исто толку стара, а целта е да постои материјал на македонски јазик кој на студентите ќе им помогне полесно да ја совладуваат оваа дисциплина. *Главната цел сепак е да се создаде материјал за оние чиишто цели кои од какви било причини имаат потреба од знаење за хемиските реактори и, најбитно, дека тоа знаење сакаат да го стекнат. Ова дело им е посветено на нивните цели.*

Скопје, септември, 2009

Проф. Филимена Појоска

СОДРЖИНА

ХЕМИСКИ РЕАКТОРИ 1

Прв дел

СТЕХИОМЕТРИЈА, ХЕМИСКА РАМНОТЕЖА И БРЗИНА НА ХЕМИСКИТЕ РЕАКЦИИ

1. ВОВЕД	5
2. СТЕХИОМЕТРИЈА	9
3. ТЕРМОХЕМИЈА И ХЕМИСКА РАМНОТЕЖА	29
4. БРЗИНА НА ХЕМИСКИТЕ РЕАКЦИИ	53
ЛИТЕРАТУРА КОН ПРВИОТ ДЕЛ	171

Втор дел

АНАЛИЗА И ДИЗАЈН НА ИЗОТЕРМНИ РЕАКТОРИ

1. ВОВЕД	179
2. АЛГОРИТАМ ЗА ДИЗАЈН НА ИЗОТЕРМНИ РЕАКТОРИ	229
3. ИЗОТЕРМЕН ИДЕАЛЕН ШАРЖЕН РЕАКТОР	235
4. ИЗОТЕРМЕН КОНТИНУИРАН ИДЕАЛЕН РЕАКТОР ОД РЕЗЕРВОАРСКИ ТИП СО МЕШАЊЕ (CSTR)	279
5. ИЗОТЕРМЕН ИДЕАЛЕН ЦЕВЕН РЕАКТОР (PFR)	343
6. СПОРЕДБА И КОМБИНАЦИЈА НА ИДЕАЛНИТЕ (ИЗОТЕРМНИ) РЕАКТОРИ	415
7. СУМАРНО ЗА РАВЕНКИТЕ ЗА ДИЗАЈН. РАВЕНКИ ЗА ДИЗАЈН ПРЕКУ МОЛКСИ КОНЦЕНТРАЦИИ ИЛИ ПРЕКУ МОЛСКИ ПРОТОЦИ	507
8. НЕСТАЦИОНАРНА РАБОТА НА РЕАКТОРИТЕ	533

9. ПАД НА ПРИТИСОКОТ ВО ЦЕВНИ РЕАКТОРИ ЗА РЕАКЦИИ ВО ГАСНА ФАЗА	607
10. ЦЕВНИ РЕАКТОРИ СО РЕЦИРКУЛАЦИЈА	629
ЛИТЕРАТУРА КОН ВТОРИОТ ДЕЛ	705

Трети дел

АНАЛИЗА И ДИЗАЈН НА НЕИЗОТЕРМНИ РЕАКТОРИ

1. ВОВЕД	711
2. ЕНЕРГЕТСКИ БИЛАНС ЗА ХЕМИСКИ РЕАКЦИОНЕН СИСТЕМ	715
3. НЕИЗОТЕРМЕН ШАРЖЕН РЕАКТОР	725
4. НЕИЗОТЕРМЕН КОНТИНУИРАН ИДЕАЛЕН РЕАКТОР ОД РЕЗЕРВОАРСКИ ТИП СО МЕШАЊЕ (НЕИЗОТЕРМЕН CSTR)	787
5. НЕИЗОТЕРМЕН ИДЕАЛЕН ЦЕВЕН РЕАКТОР	893
6. НЕСТАЦИОНАРНА РАБОТА ВО НЕИЗОТЕРМНИ РЕАКТОРИ	1007
ЛИТЕРАТУРА КОН ТРЕТИОТ ДЕЛ	1043
СИМБОЛИ	1045

ХЕМИСКИ РЕАКТОРИ 2

Четврти дел

КАТАЛИЗА, КАТАЛИЗАТОРИ И ДИЗАЈН НА КАТАЛИТИЧКИ РЕАКТОРИ

1. ВОВЕД	7
2. КАТАЛИЗА И КАТАЛИЗАТОРИ	11
3. КИНЕТИКА НА ПОВРШИНСКА КАТАЛИЗА	33
4. ПРОЦЕСИТЕ НА ТРАНСФЕР И ХЕТЕРОГЕНИТЕ РЕАКЦИИ ФЛУИД-ЦВРСТО ВО ПОРОЗНИ КАТАЛИЗАТОРИ	109
5. КАТАЛИТИЧКИ РЕАКТОРИ	181
ЛИТЕРАТУРА КОН ЧЕТВРТИОТ ДЕЛ	309

Петти дел

МУЛТИРЕАКЦИОНИ СИСТЕМИ

1. ВОВЕД	315
2. МАКСИМИРАЊЕ НА САКАНИОТ ПРОДУКТ ВО СИСТЕМИТЕ СО ПАРАЛЕЛНИ РЕАКЦИИ	321
3. МАКСИМИРАЊЕ НА САКАНИОТ ПРОДУКТ ВО СИСТЕМИТЕ СО СЕРИСКИ РЕАКЦИИ	357
4. АЛГОРИТАМ ЗА РЕШАВАЊЕ ПРОБЛЕМИ ПОВРЗАНИ СО АНАЛИЗА И ДИЗАЈН НА МУТРИРЕАКЦИОНИ СИСТЕМИ ВО ИЗОТЕРМНИ РЕАКТОРИ	367
5. КОМПЛЕКСНИ РЕАКЦИИ ВО ШАРЖЕН РЕАКТОР	413
6. КОМПЛЕКСНИ РЕАКЦИИ ВО ЦЕВЕН РЕАКТОР ВО СТАЦИОНАРЕН РЕЖИМ НА РАБОТА	449
7. КОМПЛЕКСНИ РЕАКЦИИ ВО ПРОТОЧЕН РЕАКТОР ОД ТИПОТ CSTR ВО СТАЦИОНАРЕН РЕЖИМ НА РАБОТА	493
8. КОМПЛЕКСНИ РЕАКЦИИ ВО НЕИЗОТЕРМНИ РЕАКТОРИ	515
ЛИТЕРАТУРА КОН ПЕТТИОТ ДЕЛ	557

Шести дел

РЕАКТОРИ СО НЕИДЕАЛНО ПРОТЕКУВАЊЕ (НЕИДЕАЛНИ РЕАКТОРИ)

1. ВОВЕД	565
2. РАСПРЕДЕЛБА НА ВРЕМЕТО НА ЗАДРЖУВАЊЕ. ФУНКЦИЈА НА RTD	569
3. ФУНКЦИЈА НА RTD ВО ИДЕАЛНИ РЕАКТОРИ.....	597
4. ПРЕСМЕТКА НА СТЕПЕН НА КОНВЕРЗИЈА ДИРЕКТНО ОД RTD.....	617
5. МОДЕЛИРАЊЕ НА НЕИДЕАЛНИ РЕАКТОРИ ИЛИ КАРАКТЕРИЗАЦИЈА НА НЕИДЕАЛНО ПРОТЕКУВАЊЕ ПРЕКУ RTD	643
6. МОДЕЛИ БЕЗ ПАРАМЕТРИ	647
7. МОДЕЛИ СО ЕДЕН ПАРАМЕТАР	735
ЛИТЕРАТУРА КОН ШЕСТИОТ ДЕЛ	805

Седми дел

БИОХЕМИСКИ РЕАКЦИОНИ СИСТЕМИ

1. ВОВЕД	811
2. ЕНЗИМСКИ РЕАКЦИИ И ЕНЗИМСКИ РЕАКТОРИ.....	815
3. МИКРОБНА ФЕРМЕНТАЦИЈА И ФЕРМЕНТОРИ.....	877
ЛИТЕРАТУРА КОН СЕДМИОТ ДЕЛ	961
СИМБОЛИ	963

Прв дел

**Стехиометрија, хемиска рамнотежа
и брзина на хемиските реакции**

СОДРЖИНА

1. ВОВЕД	5
2. СТЕХИОМЕТРИЈА	9
2.1. Хемиска реакциона стехиометрија	9
2.2. Општа стехиометриска равенка	11
2.3. Мерење на количина и на нејзина промена во хемиски реакциони системи. Досег на реакција	12
2.4. Мерење на концентрација и промени на концентрацијата во прости реакциони системи	15
2.5. Стехиометриска таблица	18
2.6. Степен на конверзија – досег на реакција	26
3. ТЕРМОХЕМИЈА И ХЕМИСКА РАМНОТЕЖА	29
3.1. Топлина на формирање	29
3.2. Топлина на реакција	30
3.3. Брзина на ослободување топлина со случување на реакција	33
3.4. Промена на топлината на реакција во зависност од температурата и притисокот	35
3.5. Gibbs-ова слободна енергија и реакциона рамнотежа	37
3.6. Пресметување на ΔG_r^o	41
3.7. Релации помеѓу рамнотежните константи	46
3.8. Хемиска рамнотежа и стехиометрија	49
4. БРЗИНА НА ХЕМИСКИТЕ РЕАКЦИИ	53
4.1. Дефиниција на брзината на хемиска реакција	54
4.2. Израз за брзина на реакција	57
4.2.1. Иреверзибилни реакции. Брзински израз од типот одвоени ефекти од концентрациите и температурата	59
4.2.2. Иреверзибилни елементарни реакции	66
4.2.3. Иреверзибилни неелементарни реакции	73

4.3. Реверзибилни реакции	80
4.3.1. Брзински израз за хомогена реверзибилна реакција	80
4.3.2. Општ брзински израз за хомогена реверзибилна реакција	85
4.3.3. Некои примери за формулирање брзински израз за реверзибилни реакции и релацијата кинетика–термодинамика (примери 1 до 4)	91
4.3.4. Промена на брзината на реакција со досегот на реакцијата и температурата. Реакционен план ξ – T или X – T	97
4.4. До брзински израз преку добивање и обработка на експериментални кинетички податоци	111
4.5. Брзински израз и стехиометријата	125
4.5.1. Стехиометриска таблица за затворен систем со $V = \text{const.}$ Брзински израз за шаржен реактор со $V = \text{const.}$	127
4.5.1.1. Пример 5	133
4.5.2. Стехиометриска таблица за затворен систем со променлив волумен. Брзински израз за шаржен реактор со променлив волумен	139
4.5.2.1. Пример 6	146
4.5.3. Стехиометриска таблица за проточен систем со константен волуменски проток	152
4.5.4. Стехиометриска таблица за проточен систем со променлив волуменски проток	157
4.5.4.1. Примери	162
4.5.5. Заклучок	170
ЛИТЕРАТУРА КОН ПРВИОТ ДЕЛ	171

1. ВОВЕД

Првиот дел од оваа книга е замислен како **освежување на знаењето** што е веќе стекнато низ основните дисциплини какви што се: стехиометриското сметање, физичката хемија, хемиската термодинамика и кинетиката.

Да се повторат некои делови од овие дисциплини на ова место е неопходно од повеќе причини:

1) Дизајнот на некој хемиски процес или на одреден тип реактор за даден процес, или пак анализата на перформансата на нов или постоен реактор, не се можни без претходна анализа на кинетиката на разгледуваниот процес. Тоа подразбира определување на механизмот на процесот и на брзинскиот израз. Граничен случај на брзинските изрази се рамнотежните состојби. Со ваква анализа не само што се определуваат условите под кои разгледуваниот процес би се случувал, и во таа смисла и најпогодните услови, туку би се добил и брзински израз со сите ограничувања во интервалот на променливи за кои е изведен. Ова во исто време се и параметрите за дизајн на процесот, односно тие ја определуваат важната информација – простор за дизајн на реакторот. Познавањето на механизмот на процесот не е од критично значење во хемиското инженерство или од инженерски аспект, но е корисно и дава предност во случаи кога треба да се променат условите за водење на процесот или кога треба да се примени интерполација или екстраполација на брзинскиот израз. Едноставно, познавањето на механизмот го прави дизајнот флексибилен и со поголема сигурност. Било да се разгледува рамнотежната состојба сама за себе или како граничен случај од кинетиката, или пак да се разгледува кинетиката во актуелниот дел сама за себе, тоа не ќе може да се прави без релацијата со стехиометријата.

2) Со освежување на знаењето од овие топици се воведуваат и нови концепти од хемиското реакторско инженерство, повторно неопходни за основната цел, односно за процесниот

дизајн на реакторите. Откако тие ќе станат фамилијарни, ќе можат понатаму, во специфичните поглавја за хемиско реакторско инженерство, да се користат без задршка.

3) Во поглавјата што следат ќе биде применета номенклатура која можеби ќе се разликува од онаа која ја знаеме. Тоа е исто така добра причина да се помине низ овие поглавја, за да не се остави простор за конфузија во таа смисла.

4) Најважната причина можеби е потребата да се создаде чувство за релациите *стихиометрија–кинетика*, односно *стихиометрија–хемиска рамнотежа*, зашто, ако се чувствуваат, тоа значи дека сме ги разбрале и ќе бидеме во состојба да ги применуваме на вистински начин во секој посебен проблем од реакторското инженерство.

Во поглавјето *Стихиометрија* се дефинира *целосноста на реакцијата за прости реакционен систем*; се опишува врската помеѓу стехиометријата и кинетиката на реакцијата; се воведува *општа стехиометриска равенка* за да се дефинираат *досеѓашните на реакцијата и основната стехиометриска корелација*; претставени се различните начини на дефинирање концентрации и дадена е врската помеѓу нив; воведен е концептот *стехиометриска таблица* како силно орудие за опишување на составот и промените во реакциониот систем преку различните дефиниции на количините и концентрациите.

Во поглавјето *Хемиска рамнотежа* се дефинирани топлините на формирање и топлинските ефекти на реакциите; *топлинската на реакција* и нејзината зависност од температурата и притисокот – податоци неопходни за дизајн на реакторите, особено заради изборот на начинот на работа од аспект на размена на топлина; пресметувањето на топлината на реакцијата преку расположливи термодинамички податоци за стандардни услови и релацијата со топлинските капацитети; изведен е критериумот за условот за хемиска рамнотежа преку *Gibbs-овата слободна енергија на реакција*; изведена е *основната равенка за хемиска рамнотежа* преку која е дефинирана *вискозинската рамнотежна константа*; дадени се релациите помеѓу рамнотежните константи; дадена е релацијата *стихиометрија–хемиска рамнотежа* и нејзината примена е илустрирана низ примери.

Поглавјето *Брзина на хемискиџе реакции* содржи повеќе детали. Прикажана е дефиницијата на брзината на хемиската реакција на начин кој би требало засекогаш да ги отстрани конфузиите во врска со равенките за дизајн; изразот за брзина на реакција за прости реакциони системи (или едноставно брзински израз) е даден за сите можни варијанти на вакви системи; концептите: ред на реакција, молекуларност, Arrhenius-ова равенка, иреверзибилна и реверзибилна реакција, елементарна кинетика, формално-елементарна кинетика и неелементарни реакции, не се нови, но се разработени преку досегот на реакцијата и молските концентрации паралелно, за да се создаде чувство за тоа дека дефинирањето на брзински израз преку една променлива со која се опишува составот на сите учесници во брзинскиот израз не е рутина, туку е засновано на логичен редослед; квалитативно и графички се прикажани иреверзибилните и реверзибилните, ендотермни и егзотермни реакции, преку што е дефиниран реакционен план без кој не може да се замисли дизајн на реакторите; без детали се дадени методологиите и постапките за добивање брзински израз, што е илустрирано низ неколку примери; последното поглавје се однесува на релацијата брзински израз и стехиометрија: изведени се општи стехиометриски таблица за затворен и проточен систем, кои претставуваат неопходна основа или стартна точка за составување стехиометриска таблица за секој, ама баш секој прост систем; дадени се и примери.

2. СТЕХИОМЕТРИЈА

2.1. Хемиска реакциона стехиометрија

Стриктното значење на зборот *стехиометрија* е мерење на елементи, но обично се користи така да се однесува на сите начини поврзани со пресметки на составот на хемиските системи.

Сите хемиски промени се предмет на законот за одржување на маса, па тој ќе се однесува и на хемиските елементи кои се во составот на вклучените хемиски соединенија во таа промена. Вака применет, овој закон се нарекува *хемиска стехиометрија*.

За сите елементи во затворен хемиски реакционен систем законот за одржување на маса подразбира дека количината на секој од вклучените елементи е фиксна, без разлика како се комбинирани и како се рекомбинираат и независно од тоа дали се однесува на брзината на реакција или на состојбата на рамнотежа.

Законот за одржување на маса применет на хемиските елементи обично се изразува во облик на *хемиска равенка* која соодветствува на хемиска реакција. Таквата равенка има две значења:

1) *кинетичко однесување на реакцијата*, кое го означува бројот на реактантни молекули кои се комбинираат за да формираат одреден број продуктни молекули, и

2) *стехиометриско опишување на реакцијата*, кое го означува односот на бројот на молекулите на сите учесници во реакцијата. Следува дека, ако хемиската равенка што ја опишува хемиската реакција е вистинита во кинетичка смисла, тогаш е вистинита и во стехиометриска смисла, но не и обратно. Стехиометриските ограничувања изразени на овој начин се искажуваат како *хемиска реакциона стехиометрија*, а хемиските равенки како *стехиометриски равенки*.

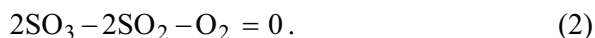
Проситите реакции системи се претставуваат со една хемиска равенка, додека комплексните реакции системи со сепи хемиски равенки.

На пример, оксидацијата на сулфурдиоксид во производството на сулфурна киселина претставува прост реакционен систем: вклучува три хемиски компоненти (сулфурдиоксид, кислород и сулфуртриоксид) со два елемента (сулфур и кислород). Стехиометријата на реакцијата се опишува со една хемиска равенка, односно е една стехиометриска равенка:



од која произлегуваат две билансни равенки за двата елемента.

Равенката (1) може да биде напишана и на следниов начин:



Во овој пример хемиските равенки (1) и (2) имаат само стехиометриско значење, го покажуваат само односот на молекулите на сите учесници во реакцијата. Не го опишуваат кинетичкото однесување на реакцијата, бидејќи тоа не кореспондира со стехиометријата (ова не е пример за тримолекуларна реакција!).

За еден инженер, кој треба да проектира реактор во кој ќе се случува некоја хемиска реакција за одредено производство, или пак ќе треба да го анализира тој хемиски процес, сè што му е битно да знае е: 1) со какви односи (пропорции) хемиските компоненти учествуваат во реакцијата и 2) со каква брзина се случува таа. Притоа за брзината на реакцијата ќе биде потребен израз кој ќе ја опишува нејзината зависност од концентрациите на учесниците во реакцијата (и од температурата, за хомогените реакции).

Стехиометрискиот опис на реакцијата заедно со нејзиното кинетичко изразување се нарекува **целосноста на реакцијата**. Кога реакцијата се опишува со една *стехиометриска равенка* и еден *брзински израз*, станува збор за *просит реакционен систем*. Кога стехиометриската равенка не кореспондира со кинетиката на реакцијата, хемичарот е тој којшто треба да го пронајде меха-

низмот и да го претстави во елементарни степени во кои стехиометријата и кинетиката ќе кореспондираат. Ваквите реакциони системи се сложени или комплексни.

2.2. Општа стехиометриска равенка

Кој од двата начина на пишување хемиска равенка, односно претставување на реакцијата, ќе биде избран, дали како равенката (1) или како равенката (2), е прашање на чиста конвенција. Но општиот и природен начин на претставување на простите реакциони системи е со хемиска равенка од типот:

$$\sum_{i=1}^N \nu_i A_i = \nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots + \nu_N A_N = 0, \quad (3)$$

која се нарекува **општа стехиометриска равенка**. Ознаките во равенката (3) се: A_i – молекулски формули на хемиските компоненти во дадената реакција (учесници во реакцијата); ν_i – нивни стехиометриски коефициенти (позитивни за учесниците продукти на реакцијата и негативни за учесниците реактанти во реакцијата); $i = 1, 2, \dots, N$ означува учесник во реакцијата чиј вкупен број е N .

Равенката (2) всушност претставува примена на општата стехиометриска равенка (3) за пишување на хемиската равенка за оксидацијата на сулфурдиоксидот:

$$A_1 \equiv \text{SO}_2 ; \quad \nu_1 = -2 \qquad 2A_1 + A_2 = 2A_3 \quad (1)$$

$$A_2 \equiv \text{O}_2 ; \quad \nu_2 = -1 \qquad 2A_3 - 2A_1 - A_2 = 0 \quad (2)$$

$$A_3 \equiv \text{SO}_3 ; \quad \nu_3 = +2 \qquad -2A_1 - A_2 + 2A_3 = 0 \quad (2_1)$$

Забелешки:

1) Продуктите се формираат од реактанти со реакција одлево надесно, додека со обратна реакција продуктите се конвртираат во реактанти. Кога двете реакции се случуваат симул-

тано, рамнотежа се постигнува кога нивните брзини се еднакви и спротивни.

2) Во врска со примената на симболите при пишувањето на хемиските равенки, конвенцијата е следната (преку примерот за оксидација на SO_2):

а) $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ – претставува хемиска равенка која означува само биланс на елементите S и O – стехиометриска равенка;

б) $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$ – изразува хемиска реакција која се случува само во една насока, но претставува и биланс на елементите S и O;

в) $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ – изразува хемиска реакција која се случува во двете насоки со конечни брзини, но претставува и биланс на елементите S и O;

г) $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ – покажува дека системот е во рамнотежа, но претставува и биланс на елементите S и O.

3) Ако и не се биде докрај прецизен во примената на симболите, тогаш знакот во хемиската равенка ќе биде разбран во контекстот!

2.3. Мерење на количина и на нејзина промена во хемиски реакциони системи. Досег на реакција

Количина̄та на секоја хемиска супстанција (компонента) присутна во системот смеса може да биде мерена преку нејзината **маса** или преку **моловӣте**. Постои врска помеѓу бројот на молови на компонентата i , n_i , нејзината маса, m_i , и нејзината молекулска маса, M_i :

$$n_i = \frac{m_i}{M_i}.$$

Во хемискиџе реакциони сисџеми за изразување на количинаџа на секоја комџоненџа учесник во реакцијаџа џоџоден избор се **моловиџе**. Ова е така бидејќи, според Avogadro-вата хипотеза, ист број молекули се содржат во еден мол на која било и секоја супстанција. Оттука произлегува тоа што ние го кажуваме за значењето на стехиометриската равенка

$$\sum_{i=1}^N \nu_i A_i = 0,$$

а тоа е дека при секои формирани ν_i молови A_i се формираат ν_j молови A_j . Ако ν_i е негативно, тогаш интерпретацијата е дека ν_i молови A_i се трошат.

Ако во некое време бројот на присутни молови на хемиската супстанција A_i е n_i , додека n_{i0} е бројот на молови присутни во арбитрарно време (на пример почеток на реакцијата), и ако тој број молови се менува само поради случување на реакцијата која се опишува со општата стехиометриска равенка (за прост систем):

$$\sum_{i=1}^N \nu_i A_i = \nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots + \nu_N A_N = 0, \quad (3)$$

тогаш следува дека односот

$$\frac{\Delta n_i}{\nu_i} = \frac{n_i - n_{i0}}{\nu_i}$$

е еднаков за секој учесник i во реакцијата ($i = 1, 2, \dots, N$).

Ако се земе дека таа општа вредност е ξ , тогаш следува:

$$n_i = n_{i0} + \nu_i \xi. \quad (4)$$

Равенката (4) ја изразува промената на присутната количина на A_i со текот на случувањето на реакцијата. ξ се нарекува **молски досеџ на реакцијаџа** или **сџеџен на џаџредување на реакцијаџа** и е **ексџензивна џроменлива мерена во молови**. Неј-

зината особина лежи во фактот дека е променлива која се врзува за реакцијата, а не за која било поединечна хемиска компонента учесник во реакцијата. Изборот на учесникот во реакцијата, од своја страна, ќе биде арбитарен. Според тоа, **досеѓош на реакцијата се менува во ѝозиѝивна смисла.**

Равенката (4) во диференцијален облик се нарекува **оѝш-ѝа** или **основна стиѝхиометриска корелација**:

$$\frac{dn_i}{v_i} = d\xi. \quad (5)$$

Бидејќи интегралниот облик на равенката (5) е равенката (4), тогаш тоа подразбира дека за арбитарно време за кое $n_i = n_{io}$, досегот на реакцијата е $\xi = 0$. Тоа време најчесто е почетокот на реакцијата.

Заклучок: ξ е арбитарно воведена проста променлива која произлегла од конзистенцијата на корелацијата на односите $\Delta n_i / v_i$ или dn_i / v_i . Со помош на досегот на реакцијата, составот на прост реакционен систем во однос на секој учесник во реакцијата (нивните количини) се изразува преку една единствена променлива!

Освен на екстензивна база, **досеѓош на реакцијата може да се ѝпреѝстави и на инѝтензивна база**, а тоа значи да се однесува на единица реакционен простор. На пример, за $V = \text{const.}$ досегот на реакцијата на интензивна база ξ' е еднаков на ξ / V и ќе биде мерен, на пример, во (mol/m^3) .

Својството на равенките (4) и (5) е дека досегот на реакцијата може и да се елиминира, а промената на моловите на кој било учесник во реакцијата да се изрази преку таквата промена на друг учесник:

$$n_j = n_{jo} + \frac{v_j}{v_i}(n_i - n_{io}). \quad (6)$$

За да се примени релацијата (6), потребно е еден учесник во реакцијата да биде избран како база за пресметки. Во равенката (6) тоа е учесникот i .

2.4. Мерење на концентрација и промени на концентрацијата во прости реакциони системи

Со терминот **конценѹрација** се изразуваат интензивни варијабли со кои се опишува составот на некоја смеса, па според тоа и на реакциона смеса. За таа намена се користат повеќе општоприфатени дефиниции за концентрација, кои се корелираат меѓусебно.

За хемиски реакционен систем природна дефиниција за концентрација е **молската конценѹрација**, C_i :

$$C_i = \frac{n_i}{V}, \quad (7)$$

но се применуваат и **масената конценѹрација**, ρ_i :

$$\rho_i = \frac{m_i}{V}, \quad (8)$$

потоа **молскиот удел**, x_i (за системи во течна фаза) или y_i (за системи во гасна фаза):

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{BK}}} \equiv \frac{n_i}{n_T}; \quad n_T = \sum_{i=1}^N n_i, \quad (9)$$

односно

$$y_i = \frac{n_i}{n_{\text{BK}}} \equiv \frac{n_i}{n_T}; \quad n_T = \sum_{i=1}^N n_i,$$

и, исто така, **масениот удел**, g_i :

$$g_i = \frac{m_i}{m_{\text{BK}}} \equiv \frac{m_i}{m_T}; \quad m_T = \sum_{i=1}^N m_i. \quad (10)$$

Кореспондентни дефиниции за вкупната концентрација се:

– **вкупна молска конценѹрација**, C_T :

$$C_T = \sum_{i=1}^N C_i = \frac{n_T}{V}, \quad (11)$$

– **вкупна масена концентрација** (или густина), ρ :

$$\rho = \sum_{i=1}^N \rho_i = \frac{m_T}{V}. \quad (12)$$

Врската помеѓу различните начини на изразување на концентрациите најпрегледно се покажува табеларно (таб. 1), каде што дијагонално (одлево надесно надолу) се дадени дефинициите, додека во кој било дел од табелата варијаблата во редот е дефинирана во изрази на варијаблата во избраната колона.

Во идеалните гасни смеси (ако со такво однесување се карактеризира и гасна реакциона смеса) корисна дефиниција за концентрација е **парцијален притисок**, p_i :

$$p_i = y_i P_{\text{вк}} \equiv y_i P. \quad (13)$$

Врската помеѓу парцијалниот притисок и молската концентрација се добива преку равенката на состојба:

$$\begin{aligned} p_i V &= n_i RT; \\ p_i &= C_i RT; \quad C_i = \frac{y_i}{RT}, \end{aligned} \quad (14)$$

каде што R е гасна константа, а T е температура.

За неидеални гасни смеси најчесто користениот облик за равенката на состојба е модифицираната равенка која го вклучува факторот на компресибилност Z_i , кој лесно се определува од расположливите термодинамички податоци. Во тој случај:

$$p_i = C_i Z_i RT; \quad C_i = \frac{y_i}{Z_i RT}. \quad (15)$$

Равенките или изразите (7) до (15) се најчесто користените начини за мерење на концентрацијата, односно за опишување на составот на смесите (вклучувајќи ги и реакционите смеси). Промената на концентрацијата поради случување на некаков вид реакција понатаму може и ќе треба да се формулира преку единствена променлива поврзана најдиректно со реакцијата. За прв чекор на создавање таква врска ќе биде избран досегот на реакцијата.

Табела 1
Врска помеђу различнише начини на изразување конценїтрацїя

	C_i	x_i	C_T	ρ_i	g_i	ρ
C_i	$\frac{n_i}{V}$	$C_T x_i$	$C_T x_i$	$\frac{\rho_i}{M_i}$	$\rho \frac{g_i}{M_i}$	$\rho \frac{g_i}{M_i}$
x_i	$\frac{C_i}{C_T}$	$\frac{n_i}{n_T}$	$\frac{C_i}{C_T}$	$\frac{\rho_i / M_i}{\Sigma(\rho_i / M_i)}$	$\frac{g_i / M_i}{\Sigma(g_i / M_i)}$	...
C_T	ΣC_i	...	$\frac{n_T}{V}$	$\Sigma \frac{\rho_i}{M_i}$	$\rho \Sigma \frac{g_i}{M_i}$	$\rho \Sigma \frac{g_i}{M_i}$
ρ_i	$M_i C_i$	$M_i C_T x_i$	$M_i x_i C_T$	$\frac{m_i}{V}$	ρg_i	ρg_i
g_i	$\frac{M_i C_i}{\Sigma(M_i C_i)}$	$\frac{M_i x_i}{\Sigma(M_i x_i)}$	...	$\frac{\rho_i}{\rho}$	$\frac{m_i}{m_T}$	$\frac{\rho_i}{\rho}$
ρ	$\Sigma(M_i C_i)$	$C_T \Sigma(M_i x_i)$	$C_T \Sigma(M_i x_i)$	$\Sigma \rho_i$	...	m_T / V
Димензии	mol/vol.	без димензии	mol/vol.	маса/vol.	без димензии	маса/vol.

Ознаки: C_i – молска конценїтрацїя; x_i – молски удел; C_T – вкупна молска конценїтрацїя;
 ρ_i – масена конценїтрацїя; g_i – масен удел; ρ – вкупна масена конценїтрацїя

2.5. Стехиометриска таблица

Формулирањето на промената на концентрацијата преку досегот на реакцијата се изведува така што избраната дефиниција за концентрација се комбинира со основната стехиометриска корелација, равенката (5), или пак директно со равенката (4) која го претставува интегралниот облик на равенката (5). Притоа хемиската реакција е опишана со општата стехиометриска равенка (3). Така, на пример, при константен волумен *врската помеѓу молската концентрација и досегот на реакцијата ќе биде следнава:*

$$C_i = \frac{n_i}{V} = \frac{n_{io}}{V} + \nu_i \frac{\xi}{V} = C_{io} + \nu_i \xi'. \quad (16)$$

Равенката (16) покажува како референтната молска концентрација C_{io} на учесникот i ќе се менува со напредувањето на реакцијата, односно со досегот на реакцијата ξ . Концентрацијата C_i може да биде рамнотежна ако равенката (16) се примени за опишување на промената во рамнотежна состојба на системот, или пак да претставува некоја актуелна концентрација помеѓу референтната и рамнотежната (референтната состојба се избира арбитарно; тоа може да биде, на пример, почетната состојба кога се зема дека досегот на реакцијата е нула!).

Понатаму, на ист начин може да се формулира врската помеѓу другите дефиниции за концентрација и досегот на реакцијата. Или пак, таа врска да се добие со користење на равенката (16) и табелата 1.

Бидејќи опишувањето на кинетиката и рамнотежната состојба во хемиските реакциони системи вклучува концентрации на сите учесници во реакцијата или само на релевантните, сеедно, неопходно е да се изразат меѓусебните промени на нивните количини, соодветно и промените на нивните концентрации. За таа цел, како што беше покажано со примерот со равенката (16), појдовни се општата стехиометриска равенка, основната стехиометриска корелација и избраната дефиниција за концентрација. Примената на систематски метод за изразување на овие промени резултира во преглед или приказ познат како ***стехиометриска таблица***.

За да се состави стехиометриска таблица за некоја разгледувана реакција, која за прост реакционен систем се опишува со равенката (3), прво се дефинира референтната состојба (почетна состојба, на пример) преку избраната мера за количина, и тоа во однос на сите учесници во реакцијата. Потоа се изведуваат формулите со кои се опишуваат промените на количините на сите учесници преку досегот на реакцијата, користејќи ја основната стехиометриска корелација. Се подразбира дека прв и природен избор за дефинирање количина и соодветно концентрација ќе бидат моловите, односно молската концентрација. Ова значи дека ќе се употреби равенката (4) за да се изразат промените на количините, додека за промените на молската концентрација ќе се употреби равенката (16). И двете равенки во однос на секој учесник во реакцијата. Меѓутоа, изборот на дефиницијата за концентрација со која ќе биде изразен составот на реакционата смеса во која било состојба (референтна, актуелна, рамнотежна) ќе зависи од целта за која се составува стехиометриската таблица, како и од податоците со кои се располага. На пример, ако е во прашање состојбата на рамнотежа, а притоа е позната вредноста на рамнотежната константа изразена преку молски концентрации, тогаш стехиометриската таблица ќе заврши со изразување на промената на молската концентрација на сите учесници преку досегот на реакцијата.

До оваа фаза на составување стехиометриска таблица се комплетираат три колони (референтни количини, промена на количина и промена на концентрација) со толку редови колку што има учесници во реакцијата (евентуално бројот на редови може да биде зголемен за други присутни хемиски компоненти кои не се учесници во реакцијата, но имаат друга улога, на пример присуство на инерти!) плус редот за сумирањата.

Таблицата може да се прошири, во смисла на колоните, ако е потребно да се дефинираат промени и преку друг начин на изразување состав, односно преку друга дефиниција за концентрација. Тогаш се користат дефинициите за други концентрации заедно со табелата 1, а бројот на колони ќе заврши согласно со намената на стехиометриската таблица.

Изразите за молските концентрации вклучуваат и волумен, а тој може да биде константен или променлив. Затоа не

сметат да се превиди промената на волуменот на реакциониот систем, кога ја има. Исто така, треба да се води сметка и за тоа дали станува збор за затворен или отворен систем, кога мора да бидат почитувани извесни разлики во примената на дефинициите за концентрација.

Според тоа, кога се составуваат општи стехиометриски табелици (за општа реакција во прост систем согласно со равенката (3)), тие се однесуваат на: 1) затворен систем со константен волумен; 2) затворен систем со променлив волумен; 3) отворен (или проточен) систем со константен волуменски проток; 4) проточен систем со променлив волуменски проток.

Вака составена, *стихиометриската табелица* го прикажува *составот*, односно *промената на составот* во *просити реакционен систем*, во однос на секој учесник во реакцијата и преку една *просита променлива* – *досегот на реакцијата*.

На крајот, сите концентрации изразени преку досегот на реакцијата можат понатаму да бидат изразени во однос на концентрацијата на еден учесник избран како база за пресметки. На овој начин се елиминира досегот на реакцијата тогаш кога е тоа потребно или практично. Понатаму, при проширувањето на стехиометриската табелица, за изразување на составот може да се употреби и концептот за *степен на конверзија* (учесникот во реакцијата што се избира како база за пресметки е *реактант*). Тогаш е потребно прво да се најде врската помеѓу досегот на реакцијата и степенот на конверзија, за да се формулираат новите колони во табелицата во кои составот во однос на секој учесник ќе биде изразен преку единствената променлива, во случајов преку степенот на конверзија.

Како *прв пример* за составување стехиометриска табелица се избира *просити затворен реакционен систем со константен волумен*. Такви примери се реакција изведена во шаржен реактор во кој нема услови за промена на волуменот на реакционата смеса или реакција во течна фаза кога се смета на нејзината некомп्रेसибилност. Се избира реакцијата чија стехиометрија се претставува со равенката:



Во првата колона на стехиометриската табелица се внесува описот на сите учесници во реакцијата (*A* и *B* како реактанти

и C и D како продукти во реакцијата), вклучувајќи ги и инертите I , ако ги има. Во овој пример ќе претпоставиме дека не се вклучени!

Во вѹорайѹа колона се внесуваат нивните референтни количини во избраната мера за тоа (најчесто молови со оглед на природата на процесот). Референтната количина значи дека е позната вредност во референтно време. Кога се анализира процес во одреден тип реактор, тоа време претставува почеток во шаржните или влез во проточните системи. Согласно со тоа, *референѹнаѹа количина за избраниот ѹример ќе означува ѹочейѹна количина, n_{i0} .*

Во ѹреѹайѹа колона се внесува формулацијата на актуелна количина на секој учесник преку почетната количина и досегот на реакцијата, $n_i(\xi)$. И тука треба да се нагласи дека актуелната количина се однесува на секој степен на слученост на реакцијата помеѓу почетокот и рамнотежата. За изразување на промената на количината на секој учесник поради случување на реакцијата се користи основната стехиометриска корелација, равенката (4), на следниов начин:

$$\begin{aligned} A: \quad n_A &= n_{A0} + \nu_A \xi = n_{A0} - a\xi; & \Delta n_A &= -a\xi \\ B: \quad n_B &= n_{B0} + \nu_B \xi = n_{B0} - b\xi; & \Delta n_B &= -b\xi \\ C: \quad n_C &= n_{C0} + \nu_C \xi = n_{C0} + c\xi; & \Delta n_C &= c\xi \\ D: \quad n_D &= n_{D0} + \nu_D \xi = n_{D0} + d\xi; & \Delta n_D &= d\xi \end{aligned} \quad (18)$$

Чейврѹайѹа колона, пожелно е, но не мора да се формира, ја прикажува промената на количината на секој учесник, $\Delta n_i = n_i - n_{i0}$. Во овој пример тие промени се прикажани со равенките (18).

Во колоните што следат се пишуваат формулите за концентрациите според избраната дефиниција. Во овој пример во петтата колона ќе бидат внесени формулите за молските концентрации на сите учесници, односно изразувањето на молската концентрација преку досегот на реакцијата, $C_i(\xi)$. Потоа би следеле шеста, седма итн. колона, во кои би се внесувале изразувањата на други дефиниции за концентрација, исто така преку досегот на реакцијата. Природно, во шестата колона би биле внесени молските удели, потоа во седмата колона парцијалните

притисоци (ако се работи за реакција во гасна фаза) итн. Со кој број колони ќе заврши стехиометриската таблица ќе зависи од тоа за каква цел се составува!

Молските концентрации за реакционен систем со $V = \text{const.}$ ќе се внесат во **петтиата колона**, а ќе се изразат преку равенките (7) и (4):

$$\begin{aligned} A: \quad C_A &= \frac{n_A}{V} = \frac{n_{A0} - a\xi}{V} = C_{A0} - a\frac{\xi}{V} \\ B: \quad C_B &= C_{B0} - b\frac{\xi}{V} \\ C: \quad C_C &= C_{C0} + c\frac{\xi}{V} \\ D: \quad C_D &= C_{D0} + d\frac{\xi}{V} \end{aligned} \quad (19)$$

Ако учесникот A се избере како база за пресметките, концентрациите на B , C и D можат да се изразат преку концентрацијата на A така што ќе се елиминира досегот на реакцијата. Ова е случај кога C_A е познато за секој степен на слученост на реакцијата (почетна, актуелна и рамнотежна концентрација). Изразувањето е дадено со равенките (20), а создадената колона ќе биде **варијантата на колоната петти**:

$$\begin{aligned} A: \quad C_A; \quad C_A &= C_{A0} - a\frac{\xi}{V}; \quad \frac{\xi}{V} = \frac{C_{A0} - C_A}{a} \\ B: \quad C_B &= C_{B0} - b\frac{\xi}{V} = C_{B0} - \frac{b}{a}(C_{A0} - C_A) \\ C: \quad C_C &= C_{C0} + \frac{c}{a}(C_{A0} - C_A) \\ D: \quad C_D &= C_{D0} + \frac{d}{a}(C_{A0} - C_A) \end{aligned} \quad (20)$$

Во **шестата колона** се внесуваат изразите за молските удели преку досегот на реакцијата $x_i(\xi)$. За таа цел за секој учесник се применува дефиницијата дадена со равенката (9) заедно со равенката (4). Ако се претпостави дека реакциониот систем е во течна фаза, се добиваат следниве формулации:

$$\begin{aligned}
 A: \quad x_A &= \frac{n_A}{n_T} \\
 n_T &= \sum n_i = n_A + n_B + n_C + n_D \\
 &= (n_{Ao} + n_{Bo} + n_{Co} + n_{Do}) + (c + d - a - b)\xi \\
 &= n_{To} + (\sum v_i)\xi; \quad \sum v_i = (c + d - a - b); \\
 x_A &= \frac{n_{Ao} - a\xi}{n_{To} + (\sum v_i)\xi}; \quad \text{забелешка: за } \xi = 0 \quad x_A = x_{Ao}; \\
 B: \quad x_B &= \frac{n_{Bo} - b\xi}{n_{To} + (\sum v_i)\xi}; \\
 C: \quad x_C &= \frac{n_{Co} + c\xi}{n_{To} + (\sum v_i)\xi}; \\
 D: \quad x_D &= \frac{n_{Do} + d\xi}{n_{To} + (\sum v_i)\xi}.
 \end{aligned} \tag{21}$$

Во овој пример стехиометриската таблица ќе заврши со шестта колона.

Бројот на редови на стехиометриската таблица е еднаков на бројот на сите присутни компоненти во реакциониот систем плус два реда: 1) *првиот ред* е опис за соодветните колони и 2) *последниот ред* ги претставува вкупните вредности, односно тоа е редот за сумирањето. На пример, тоа се вкупната почетна количина во молови n_{To} , промената на вкупниот број молови $(\Delta n)_T$, итн.

Оваа стехиометриска таблица има $4 + 2 = 6$ реда.

Табелата 2 е стехиометриска таблица за реакцијата (17), во која колоните се формирани согласно со изразите (18), (19), (20) и (21).

Ако сакаме да составиме стехиометриска таблица за општ случај, тогаш реакцијата се изразува со општата стехиометриска равенка:

$$\sum_{i=1}^N v_i A_i = 0. \tag{3}$$

Таква општа стехиометриска таблица за прости реакции е прикажана во табелата 3.

Табела 2

Стехиометриска таблица за реакцијата (17)

$aA + bB \rightarrow cC + dD \quad (17)$ $V = \text{const.}$, на пример реакција во течна фаза					
1	2	3	4	5	6
Компонента (учесник во реакција)	n_{i0}	$n_i(\xi)$	$\Delta n_i(\xi)$	$C_i(\xi)$	$x_i(\xi)$
A	n_{A0}	$n_{A0} - a\xi$	$-a\xi$	$C_{A0} - a\xi/V$	$(n_{A0} - a\xi)/n_T$
B	n_{B0}	$n_{B0} - b\xi$	$-b\xi$	$C_{B0} - b\xi/V$	$(n_{B0} - b\xi)/n_T$
C	n_{C0}	$n_{C0} + c\xi$	$+c\xi$	$C_{C0} + c\xi/V$	$(n_{C0} + c\xi)/n_T$
D	n_{D0}	$n_{D0} + d\xi$	$+d\xi$	$C_{D0} + d\xi/V$	$(n_{D0} + d\xi)/n_T$
Σ	n_{T0}	$n_T = n_{T0} + (\Sigma \nu_i)\xi$	$(\Delta n)_T = (\Sigma \nu_i)\xi$	$C_T = \Sigma C_i = C_{T0} + \Sigma \nu_i \xi/V$	$\Sigma x_i = 1,0$
$\Sigma \nu_i = (-a - b + c + d) = (c + d - a - b)$					

Табела 3

Општа стехиометриска таблица за $V = \text{const.}$

$\sum_{i=1}^N \nu_i A_i = 0$					
1	2	3	4	5	6
Компонента (учесник во реакција)	n_{i0} (mol)	$n_i(\xi)$ (mol)	$\Delta n_i(\xi)$ (mol)	$C_i(\xi)$ (mol/m ³)	$C_i(C_A)$ (mol/m ³)
A_1	n_{A10}	$n_{A1} = n_{A10} + \nu_1 \xi$	$\nu_1 \xi$	$C_{A10} + \nu_1 \xi/V$	C_{A1}
A_2	n_{A20}	$n_{A2} = n_{A20} + \nu_2 \xi$	$\nu_2 \xi$	$C_{A20} + \nu_2 \xi/V$	$C_{A20} + (\nu_2/(-\nu_1))(C_{A10} - C_{A1})$
A_3	n_{A30}	$n_{A3} = n_{A30} + \nu_3 \xi$	$\nu_3 \xi$	$C_{A30} + \nu_3 \xi/V$	$C_{A30} + (\nu_3/(-\nu_1))(C_{A10} - C_{A1})$
...	...	...	...	...	...
Σ	n_{T0}	$n_T = \Sigma n_i = n_{T0} + (\Sigma \nu_i) \xi$	$(\Delta n)_T = \Sigma(\Delta n_i) = (\Sigma \nu_i) \xi$	$C_T = \Sigma C_i = C_{T0} + \Sigma \nu_i \xi/V$	$C_T = \Sigma C_i = C_{T0} + (\Sigma \nu_i/(-\nu_1))(C_{A10} - C_{A1})$
$\Sigma \nu_i = (\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \dots + \nu_N)$					
					$\Sigma x_i = 1,0$

Лесно може да се покаже како табелата 2 (стехиометриска таблица за избраната реакција (17)) би се составила со користење на општата стехиометриска таблица, односно како би произлегла од табелата 3!

Како, каде и кога ќе се применат податоците од стехиометричката таблица, ќе зависи од нејзината намена.

На пример, ако треба да се опише **рамнотежната состојба** во системот, тогаш од втората колона ($n_i(\xi)$) па натаму сите податоци ќе претставуваат **рамнотежни вредности**. Потоа рамнотежната константа за која имаме податок се претставува како зависност од досегот на реакцијата. Ако е, да претпоставиме, позната вредноста на рамнотежната константа изразена преку молски концентрации, тогаш нејзината зависност од досегот на реакцијата се добива со примена на податоците од колоната пет. Од таков израз потоа се пресметува **рамнотежниот досег на реакцијата**. Со овој податок на крајот може да се пресмета рамнотежниот состав на разгледуваниот реакционен систем преку секоја дефиниција за концентрација поместена во стехиометричката таблица.

Ако пак треба да се добие **брзински израз** со единствена променлива **преку досегот на реакцијата**, тогаш молските концентрации вклучени во брзинскиот израз се изразуваат преку податоците од колоната пет во стехиометричката таблица, кои сега ќе претставуваат **кинетички вредности**. На овој начин добиениот брзински израз ќе се употреби во равенките за дизајн на реакторот што се разгледува или пак ќе се примени за обработка и анализа на кинетички податоци.

2.6. Степен на конверзија – досег на реакција

Досегот на реакција беше воведен како проста променлива која не зависи од одделен учесник во разгледуваната реакција (независна променлива) и се користи **како база за пресметки**: за одреден степен на случена реакција се користат врските $n_i(\xi)$, $C_i(\xi)$ итн., за да се определи состав преку избрана мера за количина или избрана дефиниција за концентрација.

Сџејеноџ на конверзија веројатно е општоприфатен концепт за барањето релација помеѓу количините или концентрациите на учесниците во реакцијата. За да се дефинира, мора да се избере еден учесник во реакцијата, и тоа **реакџанџ**. Ако во реакцијата учествуваат повеќе од еден реактант, тогаш се избира **лимитирачки**, односно **ограничувачки реакџанџ**. Најчесто **ограничувачкиот реакџанџ е оној кој е во сџихиометриски кусок**. Значи, ако степенот на конверзија се избира како база за пресметки, тогаш, наспроти досегот на реакцијата во такво својство, користењето на оваа база подразбира едно дополнително ограничување, а тоа е изборот на учесникот реактант.

Ако до овој момент на поставеното прашање „како ќе се квантифицира колку далеку отишла реакцијата“ или „колку молекули продукт се формирале на секој мол изреагиран реактант“ одговор баравме во досегот на реакцијата, да видиме како оваа квантификација може да се направи преку степенот на конверзија!

За почеток да се определиме за веќе разгледуваната реакција чијашто стехиометрија е претставена со равенката (17):



Сега, за да го дефинираме степенот на конверзија, треба да избереме еден од реактантите како база за пресметки. Го избираме реактантот *A*. **Сџејеноџ на конверзија X_A е односот на изреагираната и почетната количина на реакџанџот *A* во молекули:**

$$X_A = \frac{\text{молекули изреагиран } A}{\text{молекули } A \text{ на почетокот}} = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \equiv X . \quad (22)$$

Забелешка: Понатаму за степенот на конверзија ќе се користи само ознаката X , едноставно за да се избегнат индексите!

За да се добијат релациите $n_i(X)$, $C_i(X)$ итн., се бара **врска-та помеѓу сџејеноџ на конверзија и досегот на реакцијата**. За таа цел ќе се употребат: равенката (4), применета за избраниот

реактант, во овој случај за реактантот A од реакцијата (17), и равенката (22) на следниов начин:

$$n_A = n_{Ao} + \nu_A \xi = n_{Ao} - a\xi; \quad n_{Ao} - n_A = a\xi, \quad (4)$$

$$X_A = \frac{n_{Ao} - n_A}{n_{Ao}} \equiv X; \quad n_{Ao} - n_A = n_{Ao} X, \quad (22)$$

$$\xi = -\frac{n_{Ao}}{\nu_A} X \equiv \frac{n_{Ao}}{a} X. \quad (23)$$

Релацијата (23) ќе се примени во сите колони во стехиометриската таблица кои претставуваат зависност од досегот на реакцијата, $n_i(\xi)$, $C_i(\xi)$, $x_i(\xi)$ итн., за да се претворат во зависности $f(X)$:

$$n_i(\xi) \rightarrow n_i(X); \quad C_i(\xi) \rightarrow C_i(X); \quad x_i(\xi) \rightarrow x_i(X) \text{ итн.}$$

Во овој пример оваа врска ќе се однесува на соодветните колони во стехиометриската таблица прикажана во табелата 2. На овој начин таблицата ќе се прошири за толку колони колку релации ξ - X ќе бидат применети.

Забелешка: На ова место нема да биде проширена стехиометриската таблица за разгледуваната реакција (17), односно нема да биде проширена табелата 2. Таква врска е прикажана во примерот што е поместен во поглавјето 3.8.

3. ТЕРМОХЕМИЈА И ХЕМИСКА РАМНОТЕЖА

За хемиската термодинамика постои изобилие на литература, од една страна, но, од друга, одредена количина знаење би морала веќе да е стекната преку основните дисциплини како што се физичката хемија и хемиската термодинамика. Сепак, ќе биде корисно ако се прикажат накусо важните делови од хемиската термодинамика (термохемија и хемиска рамнотежа), пред сè поради поврзаноста со хемиската кинетика и понатаму со анализата на хемиските процеси и дизајнот на хемиските реактори.

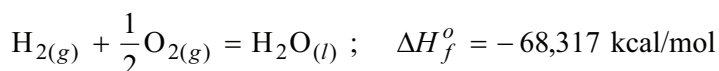
Термохемијата се однесува на топлинските ефекти што ја придружуваат секоја реакција и овозможува критичко испитување на природата на рамнотежната состојба. **Топлината на реакција** е едната од двете најбитни термодинамички величини кои се однесуваат на хемиските реакциони системи. Другата битна (изведена) термодинамичка величина е **Gibbs-овата слободна енергија на реакција**. Бидејќи температурата и притисокот се нејзини природни независни варијабли, оваа величина ќе има водечка улога во опишувањето и анализата на хемиската рамнотежа.

3.1. Топлина на формирање

Разликата помеѓу енталпијата на еден мол чиста хемиска супстанција (соединение) и вкупната енталпија на елементите од кои таа е составена се вика **топлина на формирање**, или **на образување**, на таа супстанција. Таа ја претставува промената на енергијата поради рекомбинација на атомите и, за да биде прецизно изведена, мора да се однесува на одредени (стандардни) услови, како и да биде дефинирана агрегатната состојба на секоја компонента (учесник во формирањето). **Стандардни услови**

најчесто се: за притисокот $P = 1 \text{ atm}$ и за температурата $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. При овие услови се определува **стандардна топлина на формирање** и се обележува со ΔH_f° .

На пример, равенката:



покажува дека еден мол водород (гас) реагира со половина мол кислород (гас) и дава еден мол вода (течност), при што енталпијата на водата е за 68,317 kcal помала од енталпијата на водородот и кислородот (не е битно дали оваа реакција може да се случи под стандардни услови: согласно со *Hess-овиот закон* може да започне и да заврши при стандардни услови, а тоа што ќе се случува помеѓу нема да има влијание врз промената на енталпијата!). Разликата од 68,317 kcal/mol е **топлина на формирање на водата** од водород и кислород и, бидејќи е негативна, таа се манифестира како ослободена енергија.

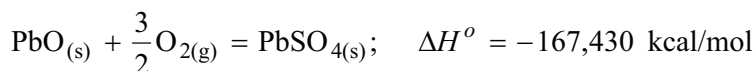
Податоци за стандардните топлини на формирање се на располагање во обилната литература за хемиската термодинамика (термодинамички прирачници или бази на податоци од таа област).

3.2. Топлина на реакција

Топлина на формирање на некоја супстанција може да се разгледува токму како **топлина на реакција** во која еден мол од таа супстанција (продукт на реакцијата) се формира од елементите кои ја сочинуваат (реактанти во реакцијата). Ваква реакција се нарекува **канонска реакција**, а тоа е примерот со формирањето на водата.

Обопштено, **стандардната топлина на реакција** ја претставува разликата помеѓу вкупната енталпија на продуктите на реакцијата и вкупната енталпија на реактантите во реакцијата при стандардни услови.

На пример, равенката



покажува дека енталпијата на еден мол оловен сулфат е помала од сумата на енталпиите на реактантите за 167,430 kcal. Тоа е онаа количина топлина што би била развиена ако реакцијата би се случила при стандардни услови. И повторно не треба да се грижime ако е тоа неизводливо при тие услови, само ќе се потсетиме на Hess-овиот закон!

Да ја разгледаме реакцијата изразена со општата стехиометриска равенка:

$$\sum_{i=1}^N \nu_i A_i = \nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots + \nu_N A_N = 0. \quad (3)$$

Ако енталпијата на 1 мол A_i ја обележиме со h_i (се однесува на секој учесник во реакцијата), тогаш, по дефиниција, топлината на оваа реакција (ќе ја обележиме со ΔH) ќе биде:

$$\Delta H = \sum_{i=1}^N \nu_i h_i. \quad (24)$$

Равенката (24) дава разлика на вкупните енталпии на продуктите и реактантите согласно со усвоената конвенција за знаците на стехиометриските коефициенти ν_i . Ако ΔH е позитивно, енталпијата на продуктите е поголема од енталпијата на реактантите, од што следува дека како што се случува реакцијата така се *апсорбира топлина*. Таквите реакции се нарекуваат **ендо-термни**. Од друга страна, една реакција е **екзотермна** ако ΔH е негативно, од што следува дека *топлината се создава*.

За да се дефинира *стандардна топлина на реакција*, се зема дека реакцијата се случува под стандардни услови (без разлика дали е изводлива или не при тие услови, Hess-ов закон) и за означување на тие услови на ΔH горе му се додава ознаката $(^{\circ})$: ΔH° .

Равенката (24) нема да го промени значењето ако се изрази преку топлините на формирање на учесниците во реакцијата,

$(\Delta H_f)_i$, односно преку примена на канонските равенки за секој учесник, во овој случај согласно со реакцијата опишана со равенката (3):

$$\Delta H = \sum_{i=1}^N \nu_i (\Delta H_f)_i . \quad (25)$$

Изразите (24) и (25), како и изразите за $(\Delta H_f)_i$ добиени преку канонските равенки, укажуваат на **адитивниот карактер** и на топлината на формирање, и на енталпиите на смеса, и на топлината на реакција.

Тојлинината на реакција најчесто се пресметува преку тојлинините на образување на учесниците во реакцијата. Во понатамошниот текст, за да се разликуваат топлината на реакција од промената на енталпијата на смеса, на ознаката за топлина на реакција ќе додадеме индекс (*r*). Равенката (25) ќе ја препишеме во таа смисла:

$$\Delta H_r = \sum_{i=1}^N \nu_i (\Delta H_f)_i . \quad (26)$$

Изразите (24), (25) и конечно (26) даваат вредности за тојлинината на реакција во J, cal и сл. и означуваат дека изреагирале, односно се создале точно толкави количини реактанти и производи колку што покажува стехиометриската равенка.

Во топлинските биланси за хемиските реакциони системи е потребна вредност за топлина на реакција која ќе се однесува на единица количина изреагиран реактант или на единица количина создаден продукт. Согласно со природата на системот, таа количина се изразува во молови. Така, ако A_j е избраниот учесник во реакцијата земен како база за пресметки, тогаш топлината на реакција во однос на 1 мол изреагиран/создаден A_j се дефинира како:

$$\Delta H_r = \pm \frac{1}{\nu_j} \sum \nu_i (\Delta H_f)_i ; (-) \text{ за } j \text{ реактант; } (+) \text{ за } j \text{ продукт.} \quad (27)$$

Ако со равенките (26) или (27) се пресметува стандардната топлина на реакција (на стандардни температура и притисок

дефинирани согласно со усвоена конвенција за дефинирање стандардна состојба), тоа значи дека и податоците за топлините на образување на учесниците во реакцијата се однесуваат на стандардни услови:

$$\Delta H_{r,298}^o = \sum_{i=1}^N \nu_i (\Delta H_f^o)_i \quad (26_1)$$

или

$$\Delta H_{r,298}^o = \pm \frac{1}{\nu_j} \sum_{i=1}^N \nu_i (\Delta H_f^o)_i . \quad (27_1)$$

3.3. Брзина на ослободување топлина со случување на реакција

Погодно е прво да се разгледува *егзотермната реакција*, бидејќи претставува *позитивен случај*, и во таа смисла ќе се разгледува *брзината на ослободување (или создавање) топлина*.

Тргувајќи од првиот закон на термодинамиката применет на хемиски реакционен систем во кој промената на составот е резултат само на случувањето на егзотермна реакција, потоа усвојувајќи дека единствената работа што ја извршува системот е наспроти надворешниот притисок, за *константен притисок* се добива релацијата:

$$\begin{aligned} dU + dQ + dW &= 0; & dW &= PdV; & H &= U + PV; \\ dQ &= -dU - PdV = -d(U + PV) = -dH. \end{aligned} \quad (28)$$

Бидејќи како единствена причина за *промена на енталпијата* на системот беше земено случувањето на *реакцијата*, тогаш таа промена ќе се изразува како *топлина на реакција* и во разгледуваниот позитивен случај како топлина што се ослободила со реакцијата:

$$\frac{dQ}{d\xi} = -\frac{dH}{d\xi} = (-\Delta H_r) . \quad (29)$$

Во услови пак кога притисокот се менува, а *волуменот на системот е константен*, за топлината што се ослободила со реакцијата се добива релацијата:

$$\frac{dQ}{d\xi} = -\frac{dU}{d\xi} = (-\Delta U_r). \quad (30)$$

За да се добие брзината со која се ослободува топлината, равенките (29) или (30) ги пишуваме во облик:

$$dQ = -dH = (-\Delta H_r)d\xi, \quad (29_1)$$

$$dQ = -dU = (-\Delta U_r)d\xi \quad (30_1)$$

и потоа ја изразуваме промената со времето:

$$\frac{dQ}{dt} = -\frac{dH}{dt} = (-\Delta H_r)\frac{d\xi}{dt} = (-\Delta H_r)R, \quad (31)$$

$$\frac{dQ}{dt} = -\frac{dU}{dt} = (-\Delta U_r)\frac{d\xi}{dt} = (-\Delta U_r)R. \quad (32)$$

Ако V е вкупен волумен (на реакциониот систем, секако), **брзината на ослободување или создавање топлина по единица волумен** ќе биде:

$$q = \frac{1}{V} \frac{dQ}{dt} = (-\Delta H_r)r; \quad P = \text{const.}; \quad (31_1)$$

$$q = \frac{1}{V} \frac{dQ}{dt} = (-\Delta U_r)r; \quad V = \text{const.} \quad (32_1)$$

Забелешка: Во равенките (31) и (32) R означува брзина на промена на досегот на реакцијата, $R = d\xi/dt$, додека во равенките (31₁) и (32₁) r означува брзина на промена на досегот на реакцијата по единица волумен, $r = (1/V)d\xi/dt$. Овие брзини се дефинирани во поглавјето 4.1.

Изразите (31₁) и (32₁) ќе бидат членови во топлинските биланси на реакторите и ќе ја означуваат брзината на топлината што се ослободува со реакцијата.

3.4. Промена на топлината на реакција во зависност од температурата и притисокот

Топлината на реакција зависи и од температурата и од притисокот, покрај од физичката и хемиската природа на компонентите што го сочинуваат реакциониот систем (фазната состојба и стехиометријата):

$$\Delta H_r = f(T, P, \text{фазна состојба, стехиометрија}).$$

За да се пресмета топлината на реакција при температура и притисок кои не се стандардни, покрај дефиницијата за топлина на реакција и нејзина вредност при стандардни услови, потребни се и познатите релации за термодинамичките функции. Промената на топлината на реакција со температурата при константен притисок се изразува преку температурната зависност на молските топлински капацитети (специфични топлини, $C_{P,i}$, J/(mol K), на пример), додека промената на топлината на реакција со притисокот при константна температура се изразува преку парцијалните молски волумени (v_i , m³/mol, на пример) и коефициентите на термичка експанзија (α_i).

Специфичната топлина на компонентите во смеса се дефинира преку промената на парцијалната молска енталпија h_i со температурата при константен притисок:

$$\left(\frac{\partial h_i}{\partial T}\right)_P = C_{P,i}. \quad (33)$$

Соодветната промена на h_i при константна T се дефинира преку парцијалниот молски волумен v_i и коефициентите на термичка експанзија α_i . Тие најчесто се изведуваат преку равенките на состојба изразени преку факторот на компресибилност. Бараната термодинамичка релација е следната:

$$\left(\frac{\partial h_i}{\partial P}\right)_T = v_i(1 - \alpha_i). \quad (34)$$

Ако е претходно определена (пресметана) топлината на реакција при стандардни услови ($P = 1 \text{ atm}$ и $T = 298 \text{ K}$), односно

ако е позната вредноста на стандардната топлина на реакција $\Delta H_{r,298}^o$, тогаш нејзината вредност на некоја температура T и притисок P , $(\Delta H_r)_{T,P}$, ќе биде еднаква на:

$$(\Delta H_r)_{T,P} \equiv \Delta H_r = \Delta H_{r,298}^o + \int_1^P \left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial P} \right)_T dP + \int_{298}^T \left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T} \right)_P dT. \quad (35)$$

Во равенката (35) подинтегралните функции се изведуваат преку дефинициите за топлина на реакција и парцијалните молски величини на $P = \text{const.}$ односно на $T = \text{const.}$:

$$\Delta H_r = \sum_{i=1}^N \nu_i h_i. \quad (24)$$

$$\left(\frac{\partial h_i}{\partial T} \right)_P = C_{P,i} \quad (33)$$

$$\left(\frac{\partial h_i}{\partial P} \right)_T = \nu_i (1 - a_i) \quad (34)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T} \right)_P = \left[\frac{\partial}{\partial T} (\sum \nu_i h_i) \right]_P = \sum_{i=1}^N \nu_i C_{P,i} \quad (36)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial P} \right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial P} (\sum \nu_i h_i) \right]_T = \sum_{i=1}^N \nu_i \nu_i (1 - a_i) \quad (37)$$

За гасните реакциони системи кои се однесуваат како идеални, коефициентите на термичката експанзија се еднакви на единица ($a_i = 1$), па зависноста на топлината на реакција од притисокот исчезнува, додека за течните реакциони системи таа не е значајна (дури и за многу високи притисоци). Затоа температурната зависност на топлината на реакција е особено битна и за гасните и за течните реакциони системи.

За пресметување на *топлината на реакција при стандарден притисок и некоја температура T* се користи редуциран облик на равенката (35) (без првиот интеграл) комбиниран со равенката (36):

$$\Delta H_{r,T}^o = \Delta H_{r,298}^o + \int_{298}^T \Delta C_P^o(T) dt, \quad (38)$$

каде што $\Delta H_{r,T}^o$ е топлина на реакција при стандарден притисок и температура T , $\Delta H_{r,298}^o$ е стандардна топлина на реакција (стандардни P и T) и $\Delta C_P^o(T) = \sum_{i=1}^N \nu_i C_{P,i}$ со $C_{P,i} = f(T)$.

Зависноста $C_{P,i}(T)$, а со тоа и зависноста $\Delta C_P^o(T)$, најчесто се зема како полиномна функција од температурата:

$$\begin{aligned} C_{P,i} &= a_i + b_i T + c_i T^2 + \dots \\ \Delta C_P^o &= \sum \nu_i C_{P,i} = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \dots \\ \Delta a &= \sum \nu_i a_i; \quad \Delta b = \sum \nu_i b_i; \quad \Delta c = \sum \nu_i c_i. \end{aligned} \quad (39)$$

Ако е потребно да се добие *топлина на реакција во однос на еден мол изреазиран/создаден учесник во реакцијата* (избран учесник како база за пресметки, A_j), тогаш топлината на реакција на стандардна температура се пресметува согласно со равенката (27), додека во равенката (38) вредноста на интегралот или $\Delta C_P^o(T)$ се дели со стехиометрискиот коефициент на тој учесник, ν_j , и тоа со неговата апсолутна вредност.

Забелешка: Стандардната температура од 298 K е прашање на конвенција. Може да се примени и друга температура, *референтна* (T_R), на која се познати вредностите за $\Delta H_{r,T_R}^o$. Во таа смисла, интегрирањето на равенката (35) односно (38) ќе се изврши од T_R до T !

3.5. Gibbs-ова слободна енергија и реакциона рамнотежа

За дефинирање на хемиската рамнотежа се избира ***Gibbs-овата слободна енергија*** – изведена термодинамичка величина. Изборот е заснован на фактот дека температурата и притисокот се нејзините природни независни варијабли, а тие се и оние од кои зависат и рамнотежата и кинетиката на хемиските реакции.

Промената на Gibbs-овата слободна енергија поради случување реакција, ΔG_r , претставува разлика помеѓу Gibbs-овата слободна енергија на продуктите и онаа на реактантите и се дефинира на сличен начин како топлината на реакција. И оваа термодинамичка величина има својство на адитивност.

Го разгледуваме реакциониот систем со N компоненти (учесници во реакција), а реакцијата што се случува е опишана со општата стехиометриска равенка (3). Системот спонтано ќе се менува во правец на зголемување на неговата вкупна ентропија, достигнувајќи рамнотежа кога ентропијата веќе нема да се менува (ќе ја достигне максималната вредност).

Врската помеѓу ентропијата (S) и Gibbs-овата слободна енергија (G) е:

$$G = H - TS = (U + PV) - TS. \quad (40)$$

При константни температура и притисок промените се следните:

$$dG = d(U - TS + PV) = dU - TdS + PdV. \quad (41)$$

Со примена на првиот закон на термодинамиката:

$$dU + dQ + dW = 0$$

(dQ е позитивно, бидејќи се разгледува случај кога системот создава топлина), равенката (41) ќе изгледа вака:

$$dG = -(dQ + TdS) + PdV - dW. \quad (42)$$

Ако единствената работа што ја извршува системот е наспроти надворешниот притисок, тогаш $dW = PdV$, а бидејќи $dQ + TdS$ мора да е поголемо или еднакво на нула, следува:

$$\begin{aligned} dG &= -(dQ + TdS) + PdV - PdV = -(dQ + TdS) \\ dG &\leq 0. \end{aligned} \quad (43)$$

Значи, промената на Gibbs-овата слободна енергија е сигурно нејативна за каква било спонтанна промена, додека во рамнотежа

$$(dG)_{P,T} = 0. \quad (44)$$

До врската помеѓу промената на Gibbs-овата слободна енергија во хемиски реакционен систем, ΔG_r , и рамнотежната состојба во системот (системот е составен од N учесници, реакцијата е дефинирана со равенката (3) и количините на учесниците се изразени во молови, n_i) се доаѓа преку дефинирање на промената на слободната енергија на повеќекомпонентен реакционен систем како функција од температурата, притисокот и составот:

$$G = f(T, P, \text{состав}).$$

Сега се бара тоталниот диференцијал (промена) на Gibbs-овата енергија:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i. \quad (45)$$

Во равенката (45) μ_i е хемиски потенцијал на компонента учесник во реакцијата A_i , а за да се добие во тој облик, користени се познатите релации за термодинамичките функции:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}, \quad (46)$$

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i}, \quad (47)$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i}. \quad (48)$$

Ако равенката (45) се примени за услови на константни P и T ($dP = dT = 0$), а се примени и општата стехиометриска корелација $dn_i/v_i = d\xi$, се добива:

$$\begin{aligned} dG_{P,T} &= \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i = \sum_{i=1}^N \mu_i v_i d\xi, \\ \left(\sum_{i=1}^N v_i \mu_i \right) d\xi &\equiv \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} d\xi, \\ \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} &= \sum_{i=1}^N v_i \mu_i. \end{aligned} \quad (49)$$

Во рамнотежа $dG = 0$, па од релациите (49) следува дека **условот за рамнотежа во хемискиот реакционен систем е:**

$$\sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i = 0. \quad (50)$$

Ако во равенката (50) се примени дефиницијата за хемиски потенцијал преку активитетите на компонентите a_i (за равенката да биде применлива и за гасни и за течни реакциони системи и за идеално и за неидеално однесување):

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i, \quad (51)$$

тогаш, со замена на равенката (51) во равенката (50), се добива следнава релација која мора да биде задоволена во рамнотежа:

$$\sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i^o = -RT \sum_{i=1}^N \nu_i \ln a_i. \quad (52)$$

Во равенките (51) и (52) μ_i^o е *стандарден хемиски потенцијал на компонентите* A_i (на стандарден единичен притисок) и зависи само од температурата.

При стандарден притисок и некоја температура T *вкупната Gibbs-ова слободна енергија на повеќекомпонентен реакционен систем е:*

$$G^o = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i^o, \quad (53)$$

додека *промената на вкупната слободна енергија* поради случувањето на реакцијата ќе биде:

$$\partial G^o / \partial \xi = \sum \nu_i \mu_i^o = \Delta G_r^o. \quad (54)$$

Равенката (54) ја дефинира промената на *стандардната* (во однос на притисокот) *Gibbs-ова слободна енергија на реакција* ΔG_r^o , која е функција само од температурата.

Десната страна од равенката (52) може да се изрази на следниов начин:

$$\begin{aligned} -RT \sum_{i=1}^N \nu_i \ln a_i &= -RT \sum_{i=1}^N \ln a_i^{\nu_i} = -RT \ln \left(\prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i} \right) = \\ &= -RT \ln K_a \equiv -RT \ln K, \end{aligned}$$

$$K_a \equiv K = \prod_{i=1}^N a_i^{v_i} . \quad (55)$$

Во равенките (55) K_a , односно K , е **вистинска рамнотежна константа (или само термодинамичка константа), и таа зависи само од темперирањата!**

Конечно, равенката која ја опишува рамнотежата се добива со замена на равенките (54) и (55) во равенката (52):

$$\Delta G_r^o = -RT \ln K_a \equiv -RT \ln K . \quad (56)$$

Со горните изведби се доби **основната равенка за хемиска рамнотежа**, а тоа е **равенката (56)**.

Забелешки:

1) Иако вистинската рамнотежна константа согласно со равенката (56) зависи само од температурата, тоа не значи дека состојбата на рамнотежа, особено во гасните реакциони системи, не е функција и од притисокот заедно со присуството на инерти и променливиот вкупен број молови со одвивање на реакцијата. Оваа зависност се воспоставува преку релациите **активности – фугационите – притисок – избрана дефиниција за концентрација**. Во понатамошниот текст ознаката K ќе биде употребена за означување вистинска рамнотежна константа, $K = f(T)$.

2) Како се применува равенката (56) за пресметување на рамнотежниот состав на температура T ? Постапката е следнава: Најнапред од термодинамички податоци се пресметува промената на стандардната Gibbs-ова слободна енергија на реакцијата на таа температура T , а потоа се пресметува вистинската рамнотежна константа K_a , односно K . На крајот, од дефиницијата за рамнотежната константа (равенката (55)) се определуваат, во овој случај, активитетите на сите учесници во реакцијата во рамнотежа.

3.6. Пресметување на ΔG_r^o

За пресметување на стандардната Gibbs-ова слободна енергија на реакција, ΔG_r^o , преку која потоа се пресметува вистинската рамнотежна константа, се користат неколку можности:

1) Преку термодинамички податоци за стандардните слободни енергии на формирање, $(\Delta G_f^\circ)_i$, користејќи го својството на адитивност (израз сличен на равенката (25)).

Стандардната слободна енергија на формирање на еден мол чиста хемиска супстанција A_i , $(\Delta G_f^\circ)_i$, се дефинира како промена на слободната енергија која се случува кога таа супстанција се формира од нејзините елементи, притоа сите во стандардна состојба. *Промената*, пак, на *стандардната слободна енергија во хемиски реакционен систем* ΔG_r° (*стандардна слободна енергија на реакција*) е онаа промена на слободна енергија која се случува кога продуктите се формираат од реактантите при стандардни услови. Така за реакција чија стехиометрија е претставена со општата стехиометриска равенка (3), ΔG_r° ќе се пресметува од стандардните слободни енергии на формирање преку изразот:

$$\Delta G_r^\circ = \sum_{i=1}^N \nu_i (\Delta G_f^\circ)_i. \quad (57)$$

Ако е потребна вредност за ΔG_r° во однос на еден мол избран учесник во реакцијата земен како база за пресметки, на пример A_j , тогаш равенката (57) се пишува во облик сличен на равенката (27):

$$\Delta G_r^\circ = \pm \frac{1}{\nu_j} \sum_{i=1}^N \nu_i (\Delta G_f^\circ)_i. \quad (57_1)$$

Равенките (57) изразуваат стандардна (во однос на притисокот) слободна енергија на реакција, па според тоа се однесуваат и на стандардна температура и на некоја, која било, температура T .

Потребните податоци за пресметување на стандардната слободна енергија на реакција, т.е. на стандардните слободни енергии на формирање на продуктите и реактантите во реакцијата, за многу хемиски супстанции се наоѓаат како готови податоци во соодветната литература и многу често и за различни температури, односно како зависимости од температурата.

2) ΔG_r° може да се пресмета и со користење на релацијата што ја дефинира оваа термодинамичка величина – преку топлината на реакцијата и промената на ентропијата:

$$\Delta G_r^o = \Delta H_{r,T}^o - T\Delta S_T^o. \quad (58)$$

Ако треба да се пресмета ΔG_r^o при стандардна температура и притисок, тогаш во равенката (58) $\Delta H_{r,T}^o$ ќе биде заменето со $\Delta H_{r,298}^o$, додека ΔS_T^o со ΔS_{298}^o . Ако пак треба да се пресмета ΔG_r^o при стандарден притисок и некоја температура T (различна од 298 K), тогаш $\Delta H_{r,T}^o$ и ΔS_T^o ќе се заменуваат со изразите за нивните зависимости од температурата:

$$\Delta H_{r,T}^o = \Delta H_{r,298}^o + \int_{298}^T \Delta C_P^o(T) dT \quad (38)$$

$$\begin{aligned} C_{P,i} &= a_i + b_i T + c_i T^2 + \dots; \\ \Delta C_P^o &= \sum \nu_i C_{P,i} = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \dots; \\ \Delta a &= \sum \nu_i a_i; \quad \Delta b = \sum \nu_i b_i; \quad \Delta c = \sum \nu_i c_i. \end{aligned} \quad (39)$$

$$\Delta S_T^o = \Delta S_{298}^o + \int_{298}^T \frac{\Delta C_P^o(T)}{T} dT. \quad (59)$$

ΔS_{298}^o е промена на стандардната ентропија на системот и се пресметува преку готови податоци за стандардните молски (парцијални) ентропии $(S_{298}^o)_i$:

$$\Delta S_{298}^o = \sum_{i=1}^N \nu_i (S_{298}^o)_i. \quad (60)$$

Забелешка: Стандардната температура од 298 K може да биде заменета со некоја друга референтна температура T_R , на која имаме познати податоци за топлината на реакција и за промената на ентропијата, $\Delta H_{r,T_R}^o$ и $\Delta S_{T_R}^o$.

Ако равенките (38), (39), (59) и (60) се заменат во равенката (58), се добива релацијата за пресметување на ΔG_r^o на температура T :

$$\Delta G_r^o = \Delta H_{r,298}^o - T\Delta S_{298}^o + \int_{298}^T \Delta C_P^o(T) dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_P^o(T)}{T} dT. \quad (61)$$

3) Зависноста на ΔG_r^o од температурата при константен и стандарден притисок се добива преку барањето извод на оваа функција (равенката (58)) во однос на температурата:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} (\Delta G_r^o) \right]_P = \left[\frac{\partial}{\partial T} (\Delta H_{r,T}^o - T \Delta S_T^o) \right]_P$$

или (62)

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G_r^o}{T} \right) \right]_P = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta H_{r,T}^o}{T} \right) \right]_P - \left[\frac{\partial}{\partial T} (\Delta S_T^o) \right]_P.$$

Ако се изврши диференцирање на десната страна од равенката (62) и ако се применат релациите (38) и (59), таа страна од равенката ќе изгледа вака:

$$= \left[-\frac{\Delta H_{r,T}^o}{T^2} + \frac{1}{T} \Delta C_P^o(T) \right] - \left[\frac{\Delta C_P^o(T)}{T} \right] = -\frac{\Delta H_{r,T}^o}{T^2}. \quad (63)$$

Сега равенката (56) ја користиме за замената:

$$\frac{\Delta G_r^o}{T} = -R \ln K,$$

од што следува (равенките (62) и (63)):

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} (\ln K) \right]_P = \frac{\Delta H_{r,T}^o}{RT^2}. \quad (64)$$

Равенката (64) е добро познатата од хемиската термодинамика **Van't Hoff-ова равенка** (или **изобара**). Бидејќи $P = \text{const.}$, промената е само од температурата, па равенката (64) можеме да ја изразиме преку тотален диференцијал вака:

$$P = \text{const.} : \quad \frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_{r,T}^o}{RT^2}. \quad (64_1)$$

Со интегрирање на равенката (64₁) се добива **интегрален облик на Van't Hoff-овата равенка**:

$$\int_{K_{T_1}}^{K_{T_2}} d \ln K = \ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_{r,T}^o}{RT^2} dT. \quad (65)$$

За да се изврши интегрирањето на десната страна од равенката (65), потребно е $\Delta H_{r,T}^o$ да се замени како функција од температурата. Тоа е интегрираната равенка (38). Многу често $\Delta H_{r,T}^o$ се заменува како единствена вредност, а тоа е случај кога таа не се менува битно во интервалот од T_1 до T_2 , или пак се заменува како средна вредност во интервалот T_1 до T_2 . Тогаш равенката (65) го добива следниот облик:

$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = -\frac{\Delta H_r^o}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (66)$$

Со равенките (65) и (66) се добива алгебарски експлицитен облик на зависноста $K(T)$. Ваква равенка е многу корисна за пресметување на рамнотежната константа на некоја температура $T = T_2$, но примената на таа равенка е условена со барем една позната вредност на рамнотежната константа (на температура T_1). Ако поинаку не е дадена, таа вредност за K може да се пресмета за стандардни услови (на $T = T_1 = 298 \text{ K}$) со примена на равенката (56), а преку лесно достапниот податок за $\Delta G_{r,298}^o$ (равенките (57)). Со така пресметаната $K_{T_1} = K_{298}$ се пресметува K на температура $T = T_2$ преку равенките (65) или (66).

Равенката (66) на очигледен начин го покажува ефектот на темперирањата врз рамнотежата: 1) за егзотермните реакции рамнотежната константа ќе се намалува со порастот на температурата, додека за ендотермните реакции ќе расте со порастот на температурата; 2) зависноста на рамнотежниот досег на реакцијата, или пак на рамнотежниот степен на конверзија, од температурата произлегува од неговата релација со рамнотежната константа: и за егзотермната и за ендотермната реакција рамнотежната константа на некоја температура при дефиниран почетен состав има единствено решение во интервалите $X = 0$ (нема продукти) и $X = 1$ (нема реактанти) и нејзината вредност е

поголема за повисоката вредност на досегот на реакцијата или за степенот на конверзија. Оттука следува дека кај егзотермните реакции рамнотежниот досег на реакцијата опаѓа со порастот на температурата, додека кај ендотермните реакции расте!

3.7. Релации помеѓу рамнотежните константи

Од претставувањето на вистинската рамнотежна константа произлезе дека таа е функција само од температурата, независно од тоа дали системот е во гасна или течна фаза, хомоген или хетероген и дали се однесува како идеален или како реален. Но покрај тоа што ќе зависи од овие околности, рамнотежната положба исто така ќе зависи и од притисокот, и од почетните концентрации, и од променливоста на вкупниот број молекули со реакцијата. Оваа зависност се определува преку *релацијата на вистинската рамнотежна константа (термодинамичка) со формираните рамнотежни константи кои се нарекуваат и хемиски константи*.

1) За **реакција во гасна фаза**, кога системот се однесува како **идеална гасна смеса**, вистинската рамнотежна константа претставува производ од степенуваните парцијални притисоци (p_i) на учесниците во реакцијата:

$$\begin{aligned} a_i &\equiv f_i \equiv p_i; & (f_i \text{ е фугацитет}) \\ \mu_i &= \mu_i^o + RT \ln p_i; \\ \Delta G_r^o &= -RT \ln K_p; \\ K &= K(T) \equiv K_p = \prod_{i=1}^N p_i^{\nu_i}. \end{aligned} \tag{67}$$

Како што се гледа од изведбата прикажана со релациите (67), рамнотежната константа изразена преку парцијалните притисоци, K_p , е и вистинска рамнотежна константа K !

Ако се употреби врската $p_i = y_i P$, тогаш се добива зависноста на рамнотежниот состав и од температурата и од притисокот:

$$\begin{aligned}
 K &= K(T) \equiv K_p = \prod_{i=1}^N p_i^{\nu_i} = \left(\prod_{i=1}^N y_i^{\nu_i} \right) P^{\sum \nu_i}; \\
 K_p &= K_y P^{\sum \nu_i}; \\
 K_y &= K_p P^{-\sum \nu_i} = f(T, P); \\
 \sum \nu_i &= \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \dots + \nu_N.
 \end{aligned} \tag{68}$$

Или пак, ако рамнотежата се изрази преку молските концентрации, се користи релацијата $C_i = p_i/RT = y_i P/RT$, со што се добива следнава релација за рамнотежните константи K_p , K_y и K_C :

$$\begin{aligned}
 K_C &= \prod_{i=1}^N C_i^{\nu_i} = K_p (RT)^{-\sum \nu_i} = K_y P^{\sum \nu_i} (RT)^{-\sum \nu_i}; \\
 K_C &= f(T); \quad K_y = K_C P^{-\sum \nu_i} (RT)^{\sum \nu_i} = f(T, P).
 \end{aligned} \tag{69}$$

Според тоа, изразот за рамнотежната константа може да биде формиран со секоја дефиниција за концентрација, односно со изразување состав (молска концентрација, молски удел, парцијален притисок и други). Тогаш на обележувањето на рамнотежната константа K му се додава индекс (супскрипт) соодветен на избраниот начин на изразување состав. Така K_y означува рамнотежна константа дефинирана преку молските удели, додека K_C означува рамнотежна константа дефинирана преку молските концентрации. Кога се создава ваква корелација, во исто време се добива и врската помеѓу вистинската рамнотежна константа и формираната.

2) За реакција во ѓасна фаза, но кога системот се однесува како **неидеална ѓасна смеса**, парцијалниот притисок во равенките (67), односно активитетот во равенката (51), се заменува со **парцијален фугационен** f_i :

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln f_i. \tag{70}$$

Понатаму се случува промена и во равенките (52) до (56) и се добива:

$$\Delta G_r^o = -RT \ln K_f ; \quad K_f = \prod_{i=1}^N f_i^{\nu_i} = f(T) \equiv K . \quad (71)$$

Релацијата помеѓу парцијалниот фугацитет и парцијалниот притисок (или и вкупниот притисок преку молскиот удел) најчесто се изразува преку **коэффициенти на фугацитет** ϕ_i . Тогаш се добиваат следниве врски помеѓу вистинската рамнотежна константа $K_f = f(T)$ и изведените константи:

$$f_i = \phi_i p_i = \phi_i y_i P ;$$

$$K_f = \prod_{i=1}^N f_i^{\nu_i} = K(T) = \left(\prod_{i=1}^N \phi_i^{\nu_i} \right) \left(\prod_{i=1}^N p_i^{\nu_i} \right) = K_\phi K_p , \quad (72)$$

како и следниве релации:

$$K_f = \prod_{i=1}^N (\phi_i y_i P)^{\nu_i} = K_\phi K_y P^{\sum \nu_i} \equiv K_f(T) ;$$

$$K_y = K_f K_\phi^{-1} P^{-\sum \nu_i} = K_y(T, P) . \quad (73)$$

3) За реакција во течна фаза, која се однесува како **идеален распад**, хемиските потенцијали и вистинската рамнотежна константа се дефинираат преку молските удели (x_i) на следниов начин:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i ; \quad \mu_i^* = f(T, P) . \quad (74)$$

Потоа равенката (54), односно (56), се трансформира во:

$$\Delta G_r^o = \sum \nu_i \mu_i^* = -RT \ln K_x ;$$

$$K_x = \prod_{i=1}^N x_i^{\nu_i} = \exp\left(-\frac{\Delta G_r^o}{RT}\right) \equiv \exp\left(-\frac{\sum \nu_i \mu_i^*}{RT}\right) . \quad (75)$$

K_x е бараната рамнотежна константа за реакционен систем во течна фаза, со температура T и притисок P , а се определува од готови термодинамички податоци за хемиски потенцијал μ_i^* при тие услови.

4) За **реакција во течна фаза**, претставена како **реален распад**, рамнотежната константа се дефинира преку коефициентите на активност γ_i на следниов начин:

а) преку молските удели x_i :

$$a_i = \gamma_i x_i ; \quad K_a = K_\gamma K_x ; \quad (76)$$

б) преку молските концентрации C_i :

$$x_i = C_i / C_T ; \quad K_a = K_C C_T^{-\sum \nu_i} . \quad (77)$$

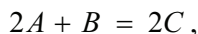
Заклучок: Релациите на рамнотежните константи претставени со равенките (67) – (77) покажуваат како ќе се пресмета некоја хемиска рамнотежна константа од вистинската или термодинамичката. Притоа, да се потсетиме, термодинамичката константа ја пресметуваме од податоците за стандардната слободна енергија на реакцијата. Но овие релации не кажуваат како ќе се употребат вредностите за рамнотежните константи за определување на рамнотежниот состав. Тие сепак сугерираат дека ќе треба да се примени стехиометријата на реакцијата, а тоа значи да се состави стехиометриска таблица со примена на општата стехиометриска корелација. Потоа се пресметува рамнотежниот досег на реакцијата или рамнотежниот степен на конверзија и на крајот се определува рамнотежниот состав во однос на секој учесник во реакцијата во рамнотежа.

3.8. Хемиска рамнотежа и стехиометрија

Врската помеѓу рамнотежниот состав (состав) и стехиометријата ќе биде прикажана преку еден пример, кој се однесува на една избрана проста реакција.

Со овој пример ќе се прикаже постапката за определување рамнотежен состав преку претходно пресметана рамнотежна константа од термодинамички податоци. Изборот е следниот:

За реакцијата во течна фаза, чија стехиометрија е претставена со равенката:



позната е вредноста на рамнотежната константа K_C на температура T . Познат е и волуменот V на реакционата смеса во реакторот во кој се изведува реакцијата. Како од овие податоци ќе се определи рамнотежниот состав?

Прв чекор е рамнотежната константа од овој пример да ја изразиме преку молските концентрации на трите учесници во реакцијата (A , B и C):

$$K_C = \prod_{i=1}^3 C_i^{\nu_i} = \frac{C_C^2}{C_A^2 C_B}.$$

Од овој израз за познатата вредност на K_C треба да се пресметаат C_A , C_B и C_C . Трите непознати концентрации не можат да бидат пресметани од една равенка! Потребно е тие да се изразат преку единствена непозната. Таа променлива е досегот на реакција.

Втор чекор е да се состават релациите концентрација – досег на реакција. За оваа цел се користи општата стехиометриска корелација, преку која се составува стехиометриска таблица за оваа реакција. Бидејќи е потребно да се дефинираат само молските концентрации, зависностите $C_i(\xi)$ и $C_i(X)$, стехиометриската таблица ќе има 3+2 реда (три учесници во реакцијата) и пет колони.

За составување на стехиометриската таблица за оваа реакција може да се користи општата стехиометриска таблица за $V = \text{const.}$, претставена во табелата 3. Притоа:

$$A \equiv A_1 ; \quad \nu_1 = -2,$$

$$B \equiv A_2 ; \quad \nu_2 = -1,$$

$$C \equiv A_3 ; \quad \nu_3 = +2.$$

Се добива следнава стехиометриска таблица:

Учесник во реакција	n_{i0}	$n_i(\xi)$	$C_i(\xi)$	$C_i(X)$
A	n_{A0}	$n_{A0} - 2\xi$	$(n_{A0} - 2\xi)/V = C_{A0} - 2(\xi/V)$	$C_{A0}(1 - X)$
B	n_{B0}	$n_{B0} - \xi$	$C_{B0} - (\xi/V)$	$C_{B0} - (C_{A0}/2)X$
C	n_{C0}	$n_{C0} + 2\xi$	$C_{C0} + 2(\xi/V)$	$C_{C0} + C_{A0}X$
Σ	n_{T0}	$n_T = n_{T0} - \xi$	$C_T = C_{T0} - (\xi/V)$	$C_T = C_{T0} - (C_{A0}/2)X$

За дефинитивно прикажување на колоната n_{i0} треба да е познат почетниот состав, што впрочем секогаш е така. За формирање на колоната $n_i(\xi)$ се користеше основната стехиометриска корелација:

$$n_i - n_{i0} = \nu_i \xi. \quad (4)$$

За формирање на колоната $C_i(\xi)$ се користеше дефиницијата за молска концентрација за $V = \text{const.}$ (реакцијата е во течна фаза!):

$$C_i(\xi) = n_i/V = n_i(\xi)/V. \quad (16)$$

Трети чекор е изразите $C_i(\xi)$ да се заменат во изразот за рамнотежната константа K_C :

$$K_C = \frac{C_C^2}{C_A^2 C_B} = \frac{(C_{C0} + 2\xi/V)^2}{(C_{A0} - 2\xi/V)^2 (C_{B0} - \xi/V)} = K_C(\xi)$$

и да се пресмета рамнотежниот досег на реакцијата, бидејќи во овој израз не е позната единствено неговата вредност.

Четири чекор е и последен: од пресметаната вредност на рамнотежниот досег на реакцијата и од изразите од колоната четири во стехиометриската таблица се пресметуваат рамнотежните концентрации C_A^* , C_B^* и C_C^* .

Варијантата на решението преку конверзија (колона пет во стехиометриската таблица) се добива на следниот начин:

Ако реакцијата A се избере како база за пресметки, тогаш процедурата за пресметување на рамнотежниот состав е следнава:

Дефиницијата за степен на конверзија во однос на избран реактант е:

$$X_A = (n_{Ao} - n_A)/n_{Ao} = X. \quad (22)$$

Прво, се бара врската помеѓу степенот на конверзија и досегот на реакција. Се тргнува од изразот $n_A(\xi)$ (равенката (4) применета за реактантот A од разгледуваната реакција) и се комбинира со равенката (22):

$$n_A - n_{Ao} = -2\xi = -n_{Ao}X; \quad \xi = (n_{Ao}/2)X.$$

Второ, се изразуваат концентрациите преку степенот на конверзија на следниов начин:

$$\begin{aligned} C_A &= (n_{Ao} - 2\xi)/V = C_{Ao} - 2(\xi/V) = C_{Ao} - 2(n_{Ao}/2)(X/V) = \\ &= C_{Ao} - C_{Ao}X = C_{Ao}(1 - X) = C_A(X), \end{aligned}$$

а изразите за концентрациите на B и C преку степенот на конверзија X ќе бидат:

$$C_B = C_{Bo} - (\xi/V) = C_{Bo} - (n_{Ao}/2)X/V = C_{Bo} - (C_{Ao}/2)X = C_B(X),$$

$$C_C = C_{Co} + 2(\xi/V) = C_{Co} + 2(n_{Ao}/2)X/V = C_{Co} + C_{Ao}X = C_C(X).$$

Трето, изразите $C_i(X)$ се заменуваат во рамнотежната константа K_C :

$$K_C = \frac{(C_{Co} + C_{Ao}X)^2}{(C_{Ao}(1 - X))^2 (C_{Bo} - (C_{Ao}/2)X)} = K_C(X).$$

Четврто, од последниот израз се пресметува рамнотежниот степен на конверзија X^* . Изразите за концентрациите формулирани преку степенот на конверзија во стехиометриската таблица се поместени во колоната број пет.

На крајот, петто, се пресметуваат рамнотежните концентрации на сите учесници во реакцијата C_A^* , C_B^* и C_C^* . Се подразбира дека секогаш почетниот состав е познат или пак се задава!

Прикажаната процедура, која вклучува стехиометриска таблица, ќе се појавува во сите пресметки без оглед дали се работи за дефинирање на состојбата на рамнотежа или пак за изведување брзински израз преку минимален број променливи.

4. БРЗИНА НА ХЕМИСКИТЕ РЕАКЦИИ

Реакционата кинетика, кинетиката на хемиските реакции, или едноставно *хемиската кинетика*, се однесува на *брзината на хемиските реакции*, т.е. на квантитативниот опис на тоа колку брзо се случува хемиската реакција, како и на факторите кои имаат влијание врз овие брзини. *Хемичарот* хемиската кинетика ја користи како орудие за да ги разјасни и опише фундаменталните аспекти на реакционите патеки – *механизмот на хемиската реакција*, и таа, кинетиката, е предмет на негов континуиран интерес и истражување. Од друга страна, во хемиското реакционно или процесно инженерство *хемискиот инженер* кинетиката ја користи за да дизајнира реактор. Бидејќи нашата задача е инженерска, основната улога на хемиската кинетика ќе биде да ни овозможи претходно да ја определиме брзината со која хемиските супстанции реагираат и да ја контролираме таа брзина на сакан начин! Оваа информација ќе биде употребена за да се изведе дизајн на реакторот во кој таа реакција ќе се случува. Ако како инженери не треба да се грижime за реакциониот механизам, тоа не значи дека не треба да ги користиме таквите информации што ги добил хемичарот: тогаш сме во поповолна позиција, бидејќи ќе можеме со сигурност да изведеме рационален дизајн на реактор или да анализираме перформанса на постоен реактор во кој сакаме да се случи тој процес.

Квантитативниот кинетички опис на хемиска реакција, или функционалната форма на зависноста на брзината на реакцијата од факторите кои имаат влијание врз неа, се вика *израз за брзина на хемиска реакција* (исто така се користат и термините: брзински израз, кинетички израз, брзинска равенка и сл.). Овој израз е со *алгебарска форма* и сè што е потребно, и од теоретски и од практичен аспект, е да се располага со таа *експлицитна формула* која е во согласност со хемиската реалност.

Кинетичките теории применети на хемиски реакциони системи (физичка хемија на реакциите) ги даваат основните типови брзински изрази. Но константите вклучени во изразите многу ретко се сигурно изведени или не ја претставуваат хемиската реалност. Тие ќе мора да бидат потврдени, односно определени, по експериментален пат. На овој начин добиените брзински изрази се со **полумпириски карактер** и се користат, пред сè, за да се изгради чувство за тоа како ќе се однесува брзината на реакцијата, односно како таа ќе зависи од факторите кои имаат ефект врз неа.

Според тоа, хемиската кинетика и денес е на ниво на развој кое е далеку од тоа да дава готови и сигурни брзински изрази: секој реакционен систем од интерес мора да биде испитуван експериментално со цел да се добие квантитативен кинетички опис за него.

4.1. Дефиниција на брзината на хемиска реакција

Брзината на реакција може да се дефинира во однос на секој учесник во реакциониот систем, било да е реактант или продукт. Системот може да биде еднофазен (хомоген) или повеќефазен, да биде со непроменлива или променлива густина, или пак да има униформни или променливи својства. Со зборови: *брзината на реакција на екстензивна база*, на пример, *во однос на учесникот A* е брзината со која A се формира:

$$R_A = (\text{молови формиран } A) / (\text{единица време}),$$

на пример (mol/s), или обопштено и со симболи, во однос на кој било учесник во реакцијата A_i , за затворен систем би било:

$$R_i = \frac{dn_i}{dt}, \quad (78)$$

каде што R_i е брзина на реакција на екстензивна база, а dn_i е брзината на промена на количината на A_i во молови поради случувањето на реакцијата.

Брзината на реакција на екстензивна база, применета на реакцијата опишана со општата стехиометриска равенка (3), $\sum \nu_i A_i = 0$, не врзувајќи се за учесник во реакцијата, ќе значи брзина на промена на досежот на реакцијата. Ќе ја обележиме со R и математички ќе ја изразиме вака:

$$R = \frac{d\xi}{dt}; \text{ на пример (mol/s).} \quad (79)$$

Бидејќи референтниот состав (на пример почетен) и стехиометриските коефициенти се независни од времето, врската помеѓу R и R_i се воспоставува преку основната стехиометриска корелација (5):

$$R_i = \frac{dn_i}{dt} = \nu_i \frac{d\xi}{dt} = \nu_i R. \quad (80)$$

Брзината на реакцијата на интензивна база r е брзина која се однесува на единица специфициран реакционен простор. Реакциониот простор може да биде единица волумен (хомогени реакции) или единица маса катализатор (хетерогена катализа) или единица реакциона површина (меѓуфазна површина кај хетерогените реакции) и сл.

Ако за дефинирање на брзината на реакција на интензивна база се избере волуменот како реакционен простор, тогаш таа брзина се изразува вака:

$$r = \frac{R}{V} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \equiv \frac{d\xi'}{dt}. \quad (81)$$

Брзината r не зависи од поединечен учесник во реакцијата и секогаш е позитивна. Врската помеѓу брзините на реакцијата на интензивна база изразени во однос на поединечен учесник во реакцијата, r_i , се добива пак со примена на основната стехиометриска корелација (5):

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \nu_i \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \nu_i r. \quad (82)$$

Од релациите (80) и (82) следува дека R_i и r_i се негативни ако ν_i е негативен и ќе значи дека A_i се троши со случувањето на реакција (е реактант), или пак R_i и r_i се позитивни ако ν_i е позитивен и тоа значи дека A_i се формира (е продукт на реакцијата).

На пример, ако сакаме да ја дефинираме брзината на реакцијата на интензивна база за оксидацијата на SO_2 во SO_3 , чија стехиометрија е опишана со равенката (1):



ќе ја имаме следнава релација:

$$r_{\text{SO}_2} = -2r; \quad r_{\text{O}_2} = -r; \quad r_{\text{SO}_3} = 2r$$

$$\frac{r_{\text{SO}_2}}{-2} = \frac{r_{\text{O}_2}}{-1} = \frac{r_{\text{SO}_3}}{2} = r.$$

Забелешки:

1) Многу често брзината на реакција во однос на учесник во реакцијата, за затворен систем, обопштено, се изразува како:

$$\pm r_i = \pm \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} \quad (83)$$

и, согласно со применетата конвенција за стехиометриските знаци, знакот плус (+) се однесува на продуктите на реакцијата, додека знакот минус (–) на реактантите:

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} \quad (\text{изразува брзина на формирање на продуктот } i); \quad (84)$$

$$(-r_i) = -\frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} \quad (\text{изразува брзина на трошење на реактантот } i).$$

Бидејќи како база за пресметки во простите реакциони системи најчесто се избира реактант, на пример реактантот A , тогаш брзината на реакција ќе се изрази како:

$$(-r_A) = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt}. \quad (85)$$

На пример, согласно со реакцијата (1) (види ја равенката (5)):

$$(-r_{\text{SO}_2}) = -\frac{1}{V} \frac{dn_{\text{SO}_2}}{dt} = -\frac{1}{V} (v_{\text{SO}_2} \frac{d\xi}{dt}) = -\frac{1}{V} (-2) \frac{d\xi}{dt} = |v_{\text{SO}_2}| r = 2r.$$

Во изразот дефиниција (85) $(-r_A)$ означува дека брзината на реакцијата е искажана во однос на реактантот A (брзина на интензивна база со која се троши A); со знакот минус во $(-r_A)$ не се оперира!

2) Сите изрази од (78) до (83) се само на микрокинетички начин изразена дефиниција за брзина на реакција. Ќе се решаваат заедно со изразот за брзина на реакција за затворените реакциони системи, бидејќи коинцидираат со молските биланси на учесникот на кој се однесуваат, но во проточните системи во стационарен режим на работа $dn_i/dt = 0$, а тоа нема да значи дека не се случува реакција! Затоа:

3) Оперативната интерпретација на брзината на реакција, r_i , ќе зависи од околностите во кои таа реакција се случува (тип на реакторот).

4.2. Израз за брзина на реакција

Брзината на реакција зависи од многу параметри, од кои најважни се: 1) природата на учесниците во реакцијата; 2) нивните концентрации; 3) температурата (и притисокот); 4) присуството на катализатор за катализираните реакции; 5) начинот на контакт на реактантите; 6) други фактори. Првите три групи фактори се **микрокинетички**, додека другите се **макрокинетички**. Начинот на кој брзината на реакција зависи од овие фактори математички се опишува преку брзинскиот израз чија обопштена форма (со зборови) гласи:

$$r \text{ или } r_i = f(\text{микрокинетички фактори; макрокинетички фактори}).$$

Во услови кога брзината на реакцијата зависи само од микрокинетичките фактори (на молекуларно ниво), брзинскиот израз искажан преку симболи го добива својот обопштен облик:

$$r = f(\text{концентрации}, T, P) = f(\xi, T, P)$$

или

$$r_i = f_i(\text{концентрации}, T, P) = f_i(\xi, T, P).$$
(86)

Забелешки:

1) r или r_i (изразите (86)) се **брзини на молекуларно ниво**, не зависат од типот на реакторот, бидејќи сите параметри од кои се функција се однесуваат на „**џџочка**“ во системот.

2) Во реакционите системи во течна фаза брзината на реакцијата може да зависи и од други фактори како што се природата на растворувачот, рН на средината или некоја друга параметарска величина. Во гасните реакциони системи брзината на реакцијата може да зависи и од притисокот или некоја друга термодинамичка варијабла. Во вакви околности влијанието на споменатите други фактори може да се појави во брзинскиот израз или пак тие да бидат вклучени во брзинските константи.

3) Релацијата помеѓу дефиницијата на молската концентрација и притисокот е позната (равенките (14) и (15), гасни реакциони системи). Концентрациите не се арбитарни (произволни), туку се изразуваат преку досегот на реакцијата и тоа е валидно за секоја дефиниција за концентрација. Следува дека за хомогените реакциони системи во брзинскиот израз ќе се појават само две независни варијабли, а тоа се ξ и T . Во таа смисла, брзината на реакцијата (преку досегот на реакцијата или учесник во реакцијата, сеедно) искажана со изразите (86) ќе се сведе на зависностите:

$$r = f(\text{концентрации}, T) = f(\xi, T),$$

или

$$r_i = f_i(\text{концентрации}, T) = f_i(\xi, T).$$
(87)

Алгебарската форма на брзинскиџе изрази мора да биде оџределена експериментално. Комплетниот брзински израз може да биде едноставен (добро познатите кинетики од прв ред, втор ред итн.), но и многу комплексен, а во некои случаи и да не може да биде експлицитно формулиран. Но вниманието понатаму ќе биде насочено кон џпросџџџе реакциони сисџџџе (џпросџџџе реакции), чија стехиометрија се опишува со една сџџџџџе-

риска равенка (веќе знаеме сè за стехиометријата), чија рамнотежа се претставува со една рамнотежна константа (веќе знаеме сè за рамнотежата), и не знаеме, но очекуваме дека кинетиката на реакцијата ќе биде математички формулирана со еден брзински израз чија алгебарска форма сакаме да ја откриеме.

4.2.1. Иреверзибилни реакции. Брзински израз од типот одвоени ефекти од концентрациите и температурата

За некоја реакција се вели дека е *иреверзибилна* ако се одвива само во една насока, надесно, и ако во таа насока се одвива сè додека не се потрошат реактантите. Алгебарската форма на брзинскиот израз може да биде различна и таа се определува по пат на експеримент или и врз база на познат или претпоставен механизам на реакцијата.

Кога ќе се покаже дека ефектите од концентрациите и температурата врз брзината на реакцијата можат да се одвојат, брзинските изрази (87) се претставуваат како производ од две функции:

$$r = [f_1(\text{концентрации}) \cdot f_2(T)] = [f_1(\xi) \cdot f_2(T)]. \quad (88)$$

За да се опише *ефектот од концентрациите*, $f_1(\xi)$, се користи концептот *ред на реакција*, кој произлегол од првите кинетички истражувања со кои се дошло до заклучок дека *брзината на реакцијата, на дадена температура, е пропорционална на молските концентрации на реактантите степенувани на протен број како што се еден или два*. Овој степен, или експонент, е редот на реакцијата во однос на тој реактант. Важно е да се нагласи дека вака изразениот ефект од концентрациите е сосема валиден, не е невообичаена форма на зависност, при што редот на реакцијата може да биде проширен и на нецел број и позитивен и негативен, но, како веќе беше кажано, за секоја посебна реакција мора да биде експериментално утврден.

а) Ефект од концентрациите, $f_1(\xi)$. Ред на реакција

За *иреверзибилна реакција* претставена со стехиометриската равенка $\sum \nu_i A_i = 0$ брзината на реакција при $T = \text{const.}$ ќе

биде пропорционална на ефектот од концентрациите на реактантите и, ако се изберат молските концентрации, тој ефект ќе се изрази на следниот начин:

$$r = k \prod_{i=1}^{i=N_R} C_i^{\alpha_i} = k C_1^{\alpha_1} C_2^{\alpha_2} \dots \equiv k f_1(\xi). \quad (89)$$

Во равенката (89): 1) k е коефициент на пропорционалност кој во овој случај ($T = \text{const.}$) и согласно со равенката (88) има значење на ефект од температурата; се вика **брзинска константа** (reaction rate constant) и се определува исто така експериментално; 2) C_i ($i = 1$ до N_R) се молски концентрации на реактантите кои имаат ефект врз брзината на реакцијата; 3) со α_i е обележен **редот на реакцијата во однос на реактантите** A_i (се вели: редот на реакцијата во однос на A_i е α_i итн.), се определува експериментално, позитивен е, може, но не мора, да е цел број и не мора да е во врска со стехиометриските коефициенти; 4) **вкупниот ред на реакцијата**, n , е сума од сите експоненти – поединечни редови на реакцијата: $n = \sum \alpha_i$.

Поопшт облик на равенката (89) е оној кој во производот на степенуваните концентрации ги вклучува и оние на продуктите на реакцијата:

$$r = k \prod_{i=1}^N C_i^{\alpha_i} = k C_1^{\alpha_1} C_2^{\alpha_2} \dots C_N^{\alpha_N} \equiv k f_1(\xi). \quad (90)$$

Во равенката (90) k и понатаму е коефициент на пропорционалност, односно **брзинска константа**; C_i ($i = 1$ до N) се молски концентрации на реактантите и продуктите; α_i се ред на реакцијата во однос на учесникот A_i (реактант или продукт); редот на реакцијата и во овој случај не мора да е цел број, не мора да е позитивен и не мора да е во врска со стехиометријата, а може да биде и нула. И покрај тоа што обично *само реакцијата се јавуваат во брзинските изрази за иреверзибилните реакции*, равенката (90) дозволува да се опише поопшт случај кога во производот од степенуваните концентрации можат да бидат вклучени и продуктите. Впрочем, кога концентрациите на продуктите не учествуваат во ефектот од концентрациите во брзин-

скиот израз, тогаш степените на продуктите се нула: $\alpha_{i,\text{продукт}} = 0$. Во такви услови α_i за реактантите во овој тип реакции (иреверзибилни) се позитивни.

Ако е потребен брзински израз во однос на учесник во реакцијата (реактант или продукт, сеедно), тогаш се користи релацијата помеѓу дефинициите на брзината на реакција (равенката (82)), односно релацијата помеѓу брзината на промена на досегот на реакцијата (r) и брзината на трошење/создавање реактант/продукт (r_i), сите на интензивна база:

$$\begin{aligned} r_i &= \nu_i r; \\ (\pm r_i) &= (\pm \nu_i r) \equiv |\nu_i| r; \\ (\pm r_i) &= |\nu_i| k \prod_{i=1}^N C_i^{\alpha_i} \equiv k_i \prod_{i=1}^N C_i^{\alpha_i}. \end{aligned} \quad (91)$$

Забелешки:

1) Во изразот (91) за r_i ќе биде употребен знакот плус (+) ако A_i е продукт, а знакот минус (–) ако A_i е реактант. Овие знаци не се оперативни, туку само индикативни (показни). Нивната оперативна интерпретација ќе зависи од околностите. Да не забравиме, r е секогаш позитивно!

2) r и k во изразите (89)–(91) се брзина на реакција и брзинска константа, независни од учесниците во реакцијата, додека r_i и k_i во изразот (91) се брзина на реакција и брзинска константа, кои зависат од тоа на кој учесник A_i се однесуваат!

3) k или k_i секогаш се позитивни, тие ја изразуваат пропорционалноста во брзинските изрази во однос на температурата!

б) Ефект од температурата $f_2(T)$. Arrhenius-ова равенка

Брзината на реакција обично е посилна функција од температурата отколку од концентрациите, таа расте со порастот на температурата. За да се изрази ефектот од температурата, во равенката (88) се користи изразот предложен од Arrhenius (1889), сличен на Van't Hoff-овата равенка (64):

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad \text{или} \quad k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \equiv f_2(T). \quad (92)$$

Изразот (92) е познат како *Arrhenius-ова равенка*, во која A и E се т.н. *Arrhenius-ови параметри*. T и R во оваа равенка се температура во К и гасна константа чии единици зависат од изразувањето на параметарот E .

E претставува карактеристична моларна енергија наречена *активациона енергија*. Изразот за брзина на реакција претставен со равенката (88) укажува и на пропорционалноста од ефектот од температурата, односно дека брзината на реакција расте со порастот на температурата. Ако таа пропорционалност се анализира заедно со изразите (92), следува дека *брзинската константа* која го покажува ефектот од температурата, *мора да расте со порастот на температурата*. Од ова произлегува дека *активационата енергија има позитивна вредност*, за разлика од топлината на реакција во Van't Hoff-овата равенка кога таа може да биде позитивна или негативна (ендотермни или екзотермни реакции). Редот на големина на активационата енергија е 10^4 (cal/mol).

A се нарекува *предекспоненцијален фактор*. Според модерната кинетичка теорија овој фактор е степенска функција од температурата. Меѓутоа, оваа зависност од температурата, во однос на експоненцијалниот член во изразот (92), е многу послаба функција, па се вели дека експоненцијалниот член ја маскира зависноста $A(T)$. Затоа, речиси во сите случаи, A се зема како *константна и позитивна вредност*. Редот на големина е во многу широк распон, од 10^{10} до 10^{16} [cm³]⁽ⁿ⁻¹⁾[mol]⁽¹⁻ⁿ⁾[s]⁻¹, зависно, пред сè, од структурата на молекулите и од редот на реакција n .

Ако изразот (92) се анализира преку граничните вредности за $k(T)$, се добива дека кога $T \rightarrow 0$, $k \rightarrow 0$ и дека кога $T \rightarrow \infty$, $k \rightarrow A$. Оттука следува и очекуваната рамка за вредностите на k , односно дека највисоката вредност за брзинската константа е колку и вредноста на предекспоненцијалниот фактор A .

Може да се каже дека не постои брзина на реакција, од каков било тип, чија зависност од температурата не се опишува преку брзинските константи, со нивната експоненцијална зависност од типот на Arrhenius-овата равенка.

Изразот (92), кој ја претставува зависноста $k(T)$, се користи за обработка на експерименталните кинетички податоци. За

таа цел изразот се применува во облик $\ln k = f(1/T)$, од што се определуваат нумеричките вредности за предекспоненцијалниот фактор и активационата енергија.

в) $r = f_1(\xi) f_2(T)$

За иреверзибилните реакции, со општа стехиометриска равенка $\sum \nu_i A_i = 0$, редот на реакцијата во однос на продуктите, како што веќе беше кажано, најчесто е $\alpha_i = 0$ (за A_i продукт). Алгебарската форма за зависноста на брзината на реакцијата од температурата и концентрациите, $f(\xi, T)$, односно брзинскиот израз, се добива со замена на изразите (90) и (92) во изразот (88):

$$\begin{aligned} r &= f_1(\xi) \cdot f_2(T) = \left(\prod_{i=1}^N C_i^{\alpha_i} \right) (A \exp(-E/RT)) = \\ &= A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \prod_{i=1}^N C_i^{\alpha_i} \equiv f(\xi, T). \end{aligned} \quad (93)$$

Ако пак сакаме брзински израз во однос на учесник во реакцијата, A_i (реактант или продукт, сеедно), тогаш тој се добива на сличен начин како што беше добиена равенката (91):

$$\begin{aligned} (\pm r_i) &= |\nu_i| k(T) \left(\prod_{i=1}^N C_i^{\alpha_i} \right) \\ &= |\nu_i| (A \exp(-E/RT)) \left(\prod_{i=1}^N C_i^{\alpha_i} \right) \\ &= A_i \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \prod_{i=1}^N C_i^{\alpha_i} \equiv k_i(T) \prod_{i=1}^N C_i^{\alpha_i}. \end{aligned} \quad (94)$$

Кон равенките (91) и (94) треба да се додадат релациите за брзинските константи и предекспоненцијалните фактори кои произлегоа од кореспондентната релација (82):

$$\begin{aligned} k &= \frac{k_i}{|\nu_i|}; \quad i=1, 2, \dots, N \\ A &= \frac{A_i}{|\nu_i|}; \quad i=1, 2, \dots, N \end{aligned} \quad (95)$$

Како консеквенција на дефинираните релации за различните величини (брзини на реакција, брзински константи и предекспоненцијални фактори), при анализа и обработка на кинетичките податоци мора особено да се води сметка при определувањето на нумеричките вредности за брзинските константи и соодветните предекспоненцијални фактори. Од друга страна, функцијата $f_1(\xi)$ и активационата енергија се карактеристики **само** на реакцијата и не се специфични во однос на кој било учесник во неа.

Равенките (95) ќе се употребат за да се добие брзински израз во однос на избран учесник во реакцијата, на пример A_j , ако е познат брзинскиот израз во однос на кој било друг учесник во реакцијата.

На пример, за реакцијата $A + 3B \rightarrow 2C$ брзинските изрази во однос на A , B и C се:

$$(-r_A) = k_A C_A C_B$$

$$(-r_B) = k_B C_A C_B$$

$$r_C = k_C C_A C_B$$

Ако е позната вредноста на k_A на некоја температура T , како ќе се определат вредностите за k_B и k_C ?

Од равенката (91) следува:

$$(\pm r_i) = |\nu_i| r$$

$$(-r_A) = r ; \nu_A = -1$$

$$(-r_B) = 3r ; \nu_B = -3$$

$$r_C = 2r ; \nu_C = +2$$

$$(-r_B) = k_B C_A C_B = 3(-r_A) = 3k_A C_A C_B ; k_B = 3k_A$$

$$r_C = k_C C_A C_B = 2(-r_A) = 2k_A C_A C_B ; k_C = 2k_A$$

Или од релациите (95):

$$\frac{k_A}{|\nu_A|} = \frac{k_B}{|\nu_B|} = \frac{k_C}{|\nu_C|}$$

$$k_B = k_A \frac{|\nu_B|}{|\nu_A|} = k_A \frac{3}{1} = 3k_A ;$$

$$k_C = k_A \frac{|v_C|}{|v_A|} = k_A \frac{2}{1} = 2k_A.$$

Заклучоци:

1) За иреверзибилните реакции во **йпроси сисџем** стехиометријата на реакцијата се опишува со **една сџехиомејтриска равенка** и, исто така, брзината на реакцијата се опишува со **еден брзински израз**. Ако таа алгебарска форма е со облик одвоени ефекти од температурата и концентрациите, тогаш брзинскиот израз ја има алгебарската форма како равенките (93) или (94).

2) Кога во брзинските изрази се присутни концентрации на повеќе од еден учесник, за да може тој израз да се користи понатаму, треба да се искаже преку една променлива. За тоа ќе се употреби реакционата стехиометрија, односно релациите $C_i - \xi$ или $C_i - X$ (равенките (4), (7), (16), (22) и (23)).

3) **Единициџе на брзинскиџе констанџи** се изведуваат од брзинскиот израз: тие се во директна врска со вкупниот ред на реакцијата, применетата дефиниција за концентрација и земената единица за изразување на брзината на реакцијата. На пример, во брзинскиот израз за реакција од втор ред:

$$(-r_A) = k_A C_A C_B \quad (\text{mol}/(\text{m}^3 \text{s}))$$

концентрациите треба да бидат заменети во (mol/m^3) , додека брзинската константа k_A ќе има единици $(\text{m}^3/(\text{mol s}))$.

4) Воопшто, а за реакциите во гасна фаза посебно, ефектот од концентрациите врз брзината на реакцијата може да биде изразен преку **йарцијалниџе йриџисоџи** наместо преку **молскиџе конценџираџии**. Тогаш се користат релациите (13), (14) и (15) заедно со изразите (90) или (91), односно (93) или (94). На пример, за реактантот A_i брзинскиот израз (91) може да изгледа вака:

$$\begin{aligned} (-r_{A_i}) &= k_{A_i,P} \prod_{i=1}^N p_i^{\alpha_i} ; \quad n = \sum \alpha_i ; \quad p_i = C_i RT ; \\ (-r_{A_i}) &= k_{A_i,P} \left(\prod_{i=1}^N C_i^{\alpha_i} \right) (RT)^n \equiv k_{A_i} \prod_{i=1}^N C_i^{\alpha_i} ; \\ k_{A_i} &\equiv k_{A_i,C} = k_{A_i,P} (RT)^n, \end{aligned} \quad (96)$$

каде што: k_{A_i} или $k_{A_i,C}$ е брзинска константа на база молски концентрации; $k_{A_i,P}$ е брзинска константа на база парцијални притисоци; n е вкупен ред на реакцијата и останува непроменет без разлика на избраната дефиниција за изразување концентрација.

Конкретно, за веќе земената за пример реакција брзинскиот израз може да изгледа вака:

$$(-r_A) = k_{A,C} C_A C_B ; \quad n = 1 + 1 = 2$$

или вака:

$$(-r_A) = k_{A,P} P_A P_B ,$$

додека врската помеѓу брзинските константи е:

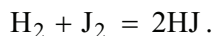
$$k_{A,C} = k_{A,P} (RT)^2 .$$

4.2.2. Иреверзибилни елементарни реакции

а) Дефиниција и претставување на елементарните реакции

Елементарна е онаа реакција чиј брзински израз кореспондира со стихиометриската равенка. Оваа дефиниција искажана на друг начин гласи: *Изразот за брзина на елементарна реакција подразбира дека редот на реакцијата за секој учесник (реактанти) е идентичен со апсолутната вредност на неговите стихиометриски коефициенти.* И во двете искажувања стехиометриската равенка мора да е напишана така да ги задоволи овие постулати. Следува импликацијата дека за елементарните реакции хемиската равенка мора да ја опишува и нивната кинетика и нивната стихиометрија.

На пример, простата реакција во гасна фаза помеѓу водород и јод се претставува со хемиската равенка:



Ако оваа реакција е елементарна, тогаш хемиската равенка мора да ги опишува: 1) соодносот на молекулите на сите учесници во реакцијата, т.е. нејзината стехиометрија, и 2) кинетичкото однесување на системот, т.е. дека се случува судир/интеракција помеѓу една молекула водород и една молекула јод; тие

го губат својот идентитет и се формираат две молекули јодоводород, а брзината на оваа реакција е пропорционална на бројот на тие судири, односно на концентрациите на H_2 и J_2 . Следува дека брзинскиот израз за оваа реакција како елементарна мора да кореспондира со стехиометријата, т.е. мора да има облик:

$$(-r_{H_2}) = k C_{H_2} C_{J_2}.$$

И навистина, реакцијата помеѓу водород и јод во гасна фаза е елементарна реакција од прв ред и во однос на водородот и во однос на јодот. Значи, поединечните редови на реакцијата се еднакви на апсолутните вредности на стехиометриските коефициенти на реактантите. Вкупниот ред на реакцијата е два. Овие искажувања ги запишуваме вака:

$$\alpha_{H_2} = -\nu_{H_2} \equiv |\nu_{H_2}| = 1$$

$$\alpha_{J_2} = -\nu_{J_2} \equiv |\nu_{J_2}| = 1$$

$$n = \sum \alpha_i = \sum |\nu_i| = |\nu_{H_2}| + |\nu_{J_2}| = 1 + 1 = 2.$$

Но ако избереме пример за реакција во која стехиометриските коефициенти на реактантите не се единица, тогаш хемиската равенка може да биде претставена на повеќе начини! На пример, стехиометрскиот однос на реактантите A и B за некоја реакција помеѓу нив може да биде изразен вака:



И во двете варијанти соодносот на молекулите на сите учесници е ист! Од кинетички аспект пак, ако реакцијата помеѓу A и B е елементарна, ќе биде точна само едната од овие две стехиометриски равенки. Така брзинскиот израз, согласно со дефиницијата за елементарна реакција, можеме да го напишеме на два начина:

$$(-r_A) = k C_A^2 C_B$$

или

$$(-r_A) = k C_A C_B^{0,5}.$$

Кој од двата изрази ќе биде точен, ќе зависи од тоа кои се A и B и под кои услови тие реагираат помеѓу себе давајќи продукт C . Брзинскиот израз, во крајна линија, ќе ја определи реакцијата како елементарна или не.

Законот за целосноста на секоја реакција стехиометрискаста равенка мора да биде комителитирана со брзинскиот израз и, кога стие корелондираат, велиме дека реакцијата е елементарна.

Тоа што може да биде заклучок од прикажаните примери, а што произлегува од процедурата за добивање брзински израз, е следново: може да се случи брзинскиот израз за некоја реакција да има привидно карактер на елементарна реакција (коинциденција на стехиометриските коефициенти и редовите на реакција), а таа да биде комплексна од аспект на нејзиниот механизам. Затоа треба да се нагласи дека е потребна **реструктивна дефиниција за елементарните реакции**, а тоа значи дека мора да биде вклучен механизмот или молекуларниот пат на реакцијата.

Обопштениот брзински израз за иреверзибилна елементарна реакција (со одвоени ефекти од концентрациите и температурата) прикажана со општата стехиометриска равенка

$$\sum_{i=1}^N \nu_i A_i = 0 \quad (3)$$

има облик:

$$(\pm r_i) = k_i(T) \prod_{i=1}^{N_R} C_i^{\alpha_i} \equiv k_i(T) \prod_{i=1}^{N_R} C_i^{|\nu_i|}. \quad (97)$$

Изразот (97) е варијанта од изразот (94), ги вклучува само реактантите (N_R) и ги има следниве својства:

а) $k_i(T)$ е брзинска константа со Arrhenius-ова зависност (изразот (92));

б) редот на реакцијата, поединечен и вкупен, е следниот:

$$\begin{aligned} \alpha_i &= -\nu_i \equiv |\nu_i|, \\ n &= \sum_{N_R} |\nu_i|. \end{aligned} \quad (98)$$

На крајот, *релацијата помеѓу брзините на елементарна реакција* изразени во однос на поединечен учесник се воспоставува со веќе познатите и применувани општи корелации, равенките (82), односно (91):

$$\frac{r_i}{\nu_i} = r \quad \text{или} \quad \frac{(\pm r_i)}{|\nu_i|} = r.$$

На пример, за реакцијата претставена со стехиометричката равенка



брзинскиот израз во однос на B е:

$$(-r_B) = k_B C_B C_D^2,$$

додека релацијата помеѓу $(-r_B)$, $(-r_D)$ и (r_T) е следната:

$$\begin{aligned} (-r_D) &= (-r_B) \frac{|\nu_D|}{|\nu_B|} = (-r_B) \frac{2}{1} = 2(-r_B) = 2k_B C_B C_D^2 = k_D C_B C_D^2, \\ r_T &= (-r_B) \frac{|\nu_T|}{|\nu_B|} = (-r_B) \frac{3}{1} = 3(-r_B) = 3k_B C_B C_D^2 = k_T C_B C_D^2, \end{aligned}$$

од што произлегува врската помеѓу брзинските константи k_B , k_D и k_T :

$$k_B = \frac{1}{2} k_D = \frac{1}{3} k_T \quad (\text{релацијата (95)})$$

Овој пример укажува на тоа дека, кога *стехиометријата* вклучува различен број молекули на различниите учесници во реакцијата, мора да биде специфицирано во однос на кој учесник е даден или изведен брзинскиот израз!

б) Молекуларноста и ред на реакција

Честопати, кога се анализира и определува редот на реакциите и нивниот механизам, се применува и концептот *молекуларност на реакција*. Молекуларноста е бројот на атоми, јони или молекули вклучени во реакцијата (кои се судираат). Следу-

ва дека: молекуларноста мора да е цел број, еден, два или три; молекуларноста е еднаква на вкупниот ред на реакцијата и го изразува нејзиниот механизам. Овие постулати се валидни само за елементарните реакции.

Бидејќи стехиометриската равенка може да биде претставена на повеќе начини, а секако да дава ист стехиометриски однос, за да се утврди врската помеѓу стехиометријата и молекуларноста за елементарните реакции, стехиометриската равенка мора да биде напишана така да одговара на кинетичкото однесување. Само тогаш молекуларноста и вкупниот ред на реакцијата ќе коинцидираат. Ако молекуларноста се поврзе со дефиницијата на елементарните реакции, тогаш можеме да го кажеме следново: *Стехиометриската равенка и брзинскиот израз мораат да кореспондираат* (вкупниот ред на реакцијата е збирот од апсолутните вредности на стехиометриските коефициенти на реактантите, односно на поединечните редови на реакција) и *стехиометријата ја рефлектира молекуларноста* (молекуларноста е еднаква на вкупниот ред на реакцијата, односно на збирот на апсолутните вредности на стехиометриските коефициенти на реактантите). *Бројот што ги опишува молекуларноста, редот на реакцијата и стехиометријата на една елементарна реакција е ист!*

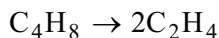
Кога реакцијата е со сложен механизам претставен со неколку простии елементарни реакции, тогаш концептот за молекуларност се применува на секоја од нив поединечно. Изненадувачки е колку често ова е случај: секоја од реакциите во сложениот механизам да се однесува и последично опишува како елементарна, или пак некоја од тие реакции да ја определува општата кинетика и да биде претставена како елементарна реакција!

Термините *уномолекуларна*, *бимолекуларна* и *тримолекуларна* се однесуваат на реакции кои вклучуваат една, две или три молекули (или атоми, јони, соодветно), меѓу кои се случува интеракција или судир во единствен или некој (од сложениот механизам) реакционен степен. А тој, единствен или некој степен, мора да е со елементарна кинетика. Ова значи дека *уномолекуларната реакција е елементарна реакција од прв ред*; *бимолекуларната реакција е елементарна реакција од вкупен втор ред*;

тримолекуларната реакција е елементарна реакција од вкупен триотреден ред. Оваа констатација не е валидна и обратно: Реакција со вкупен ред 1, 2 или 3 не мора да значи дека е уни-, би- или тримолекуларна, односно не мора да е елементарна. Следат неколку примери за уни-, би- и тримолекуларни реакции.

Унимолекуларни реакции. Вкупниот ред на реакцијата, редот на реакцијата во однос на единствениот реактант, и молекуларноста се еднакви и имаат вредност единица (колку што е и апсолутната вредност на стехиометрискиот коефициент на тој реактант). Најпрепознатливи примери за овој тип реакции се реакциите на декомпозиција и изомеризација.

Таква е, на пример, реакцијата на декомпозиција на циклобутан:

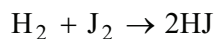


$$n = -\nu_{\text{C}_4\text{H}_8} = |\nu_{\text{C}_4\text{H}_8}| = 1$$

$$(-r_{\text{C}_4\text{H}_8}) = k_{\text{циклобутан}}(T)C_{\text{C}_4\text{H}_8}$$

$$A_{\text{циклобутан}} = 4,2 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}; \quad E = 6,25 \cdot 10^4 \text{ cal/mol.}$$

Бимолекуларни реакции. Вкупниот ред на реакцијата и молекуларноста се еднакви и имаат вредност два. Ако е вклучен само еден реактант, тогаш вкупниот ред на реакцијата е еднаков на редот на реакцијата во однос на тој единствен реактант и е еднаков и на апсолутната вредност на неговиот стехиометриски коефициент која изнесува два. Ако пак реакцијата вклучува два реактанта, тогаш вкупниот ред на реакцијата е збир од поединечните редови во однос на двата реактанта (тие се единица секој), односно збир на апсолутните вредности на нивните стехиометриски коефициенти (тие се исто така единица секој). Реакциите од оваа група се реакции на комбинација, асоцијација, размена и сл. Еве неколку примери:

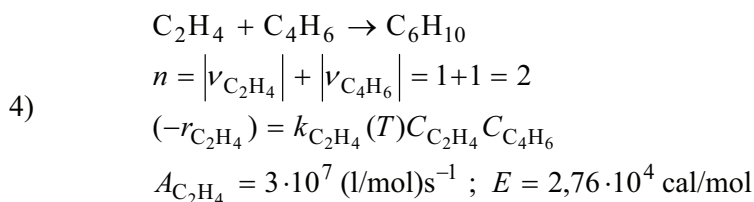
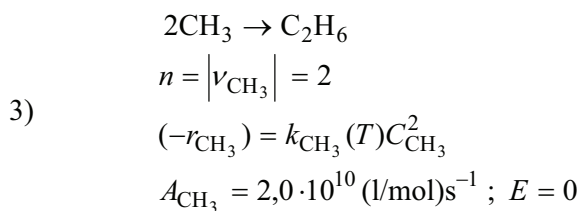
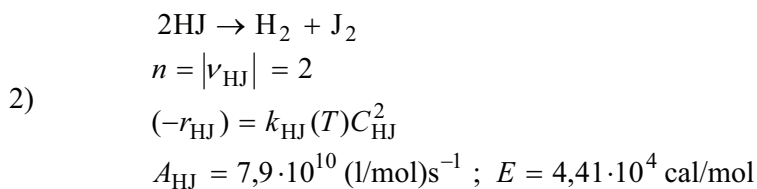


$$n = |\nu_{\text{H}_2}| + |\nu_{\text{J}_2}| = 1 + 1 = 2$$

1)

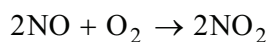
$$(-r_{\text{H}_2}) = k_{\text{H}_2}(T)C_{\text{H}_2}C_{\text{J}_2}$$

$$A_{\text{H}_2} = 1,3 \cdot 10^{11} \text{ (l/mol)s}^{-1}; \quad E = 3,91 \cdot 10^4 \text{ cal/mol}$$



Тримолекуларни реакции. Бројот на реакциите кои можат со сигурност да се опишат со кинетика од трет ред е многу мал. Тие можат да се групираат како што следува: 1) реакции во гасна фаза во кои едниот реактант е азотмоноксид (NO), а другиот реактант е кислород, водород или некој халоген (бром или хлор); 2) реакции на рекомбинација во гасна фаза на два атома или слободни радикали во присуство на трета молекула или атом кои не го губат идентитетот (на пример, реакцијата помеѓу два атома јод до молекуларен јод во присуство на хелиум); 3) некои реакции во течна фаза како што е киселинско-базната хомогена катализа (естерификација или хидролиза).

Најчесто користениот пример за овој тип реакции е оксидацијата на азотмоноксид, што претставува и прв степен во производството на азотна киселина. Реакцијата се случува преку колизија на две молекули азотмоноксид со една молекула кислород, при што се формираат две молекули азотдиоксид. Карактеристиките на оваа реакција се:



$$n = |\nu_{\text{NO}}| + |\nu_{\text{O}_2}| = 2 + 1 = 3$$

$$(-r_{\text{NO}}) = k_{\text{NO}}(T)C_{\text{NO}}^2C_{\text{O}_2}$$

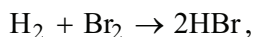
$$A_{\text{NO}} = 1,04 \cdot 10^3 \text{ (l/mol)}^2 \text{s}^{-1} ; E = -1,1 \cdot 10^3 \text{ cal/mol.}$$

Ова е редок случај на реакција кога нејзината брзина опаѓа со порастот на температурата! И уште следново: Иако брзинскиот израз коинцидира со молекуларноста (и стехиометријата), за овој тип реакции не е сосема сигурно дека реакцијата навистина се одвива така како е напишана. Но брзинскиот израз, така како што е претставен, одлично ги корелира експерименталните податоци!

4.2.3. Иреверзибилни неелементарни реакции

Кога *не постои кореспонденција помеѓу стехиометриската равенка* што ја опишува некоја реакција и нејзината *кинетика*, тогаш имаме случај на *неелементарна реакција*. Да се потсетиме, реакцијата помеѓу водород и јод, со која се формира јодоводород, беше земена како пример за елементарна реакција бидејќи редовите на реакцијата кореспондираа со стехиометриските коефициенти. Ако јодот го замениме со бром, стехиометриската равенка за реакцијата, сега помеѓу водород и бром, ќе биде со иста форма, но брзинскиот израз ќе биде сосема различен и комплексен. Оваа реакција се зема како класичен пример за неелементарна реакција:

1) се опишува со *една стехиометриска равенка*:



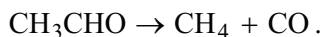
која отсликува само биланс на елементите H и Br, или биланс на учесниците во реакцијата H₂, Br₂ и HBr, односно почетната и крајната состојба на реакциониот систем, односно дека од по една молекула водород и бром се добиваат две молекули бромоводород;

2) реакцијата се одвива со механизам на слободни радикали, а *брзинскиот израз е еден* и има облик:

$$r_{\text{HBr}} = \frac{k_1 C_{\text{H}_2} C_{\text{Br}_2}^{1/2}}{k_2 + C_{\text{HBr}} / C_{\text{Br}_2}}.$$

Иако целосноста на оваа реакција се претставува со една стехиометриска равенка и еден брзински израз, во реалноста тие го одразуваат вкупниот ефект на секвенцијата од елементарни степени (реакции) во нивниот сложен механизам. Оправданоста брзината на неелементарните реакции да се претстави само преку општиот ефект (со еден брзински израз како за простите системи и само преку почетните реактанти и крајните продукти) е во фактот дека интермедијарните продукти се со многу краток век или во многу мали количини, па затоа и не можат да бидат мерени.

Еден друг пример за неелементарна реакција е декомпозицијата во парна фаза на ацеталдехид:



Брзината на оваа реакција на $T = 500^\circ\text{C}$ ќе зависи само од концентрацијата на алдехидот, а со обработка на експериментални податоци е покажано дека брзинскиот израз има облик:

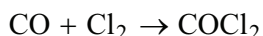
$$(-r_{\text{CH}_3\text{CHO}}) = k C_{\text{CH}_3\text{CHO}}^{3/2}.$$

Би можело да се прикажат и многу други примери за неелементарни реакции, но заедничко би било тоа дека ќе бидат претставени со една стехиометриска равенка која не ја отсликува кинетиката. Ова укажува на потребата од кинетички модел врз база на кој ќе се обработуваат експерименталните кинетички податоци за да се добие брзинскиот израз. Но да не заборавиме дека обработката на кинетичките податоци може да се направи и на чисто емпириска основа, што значи да се добие математичка функција која адекватно ќе ги претставува експерименталните податоци. Во едната варијанта се добива **брзински израз со фундаментален карактер**, а во другата **емпириски (феноменолошки) брзински израз**. Фундаменталниот брзински израз, кога е тоа можно, секако би требало да има предност, бидејќи

таков брзински израз е покоректен во функционална форма и покорисен за анализа на процесот и за избор на условите под кои тој ќе се случува.

Во двата гореприкажани примери реакциите се одвиваат со механизам на слободни радикали, брзинските изрази се со фундаментален карактер и се потврдени експериментално.

Реакцијата синтеза на фозген во гасна фаза



далеку од рамнотежа има кинетички израз со облик:

$$(-r_{\text{CO}}) = k C_{\text{CO}} C_{\text{Cl}_2}^{3/2}.$$

Се чини дека овој брзински израз е со емпириски карактер! Но може да се изведе и со претпоставка на механизам од неколку елементарни степени. Изразот адекватно ги претставува експерименталните кинетички податоци.

Од покажаните примери се гледа дека брзинските изрази за неелементарните реакции можат да бидат од типот одвоени функции од концентрацијата и температурата (декомпозиција на ацеталдехид, синтеза на фозген) или пак да бидат такви овие ефекти да не можат да се раздвојат (реакцијата помеѓу водород и бром). Вториот тип брзински изрази се добиваат главно тогаш кога во основа за нивното изведување се користи природот со претпоставен механизам или кинетички модел кој вклучува секвенција од прости степени (реакции).

Заклучоци:

1) Неелементарните реакции се претставуваат со една стехиометриска равенка која покажува само сооднос на количините на учесниците во реакцијата (биланс на елементите, односно почетна/референтна и крајна состојба).

2) За брзински израз за неелементарна реакција може да се добие зависност во која ефектите од концентрациите и температурата врз брзината на реакцијата се две одвоени функции (брзинскиот израз е еден, како за прост систем, како да се случува само една реакција!):

$$r = f_1(\text{концентрации}) \cdot f_2(T). \quad (88)$$

Овој тип брзински израз е со ист облик како и за елементарните реакции, но, бидејќи поединечните (индивидуални) редови на реакцијата, како и вкупниот ред, не се секогаш цели броеви, не мора да се позитивни и едноставно не коинцидираат со стехиометријата, за да се разликува од брзинскиот израз за елементарните реакции, се нарекува и **формално елементарна кинетика**. На пример за:

$$(-r_{\text{CH}_3\text{CHO}}) = k C_{\text{CH}_3\text{CHO}}^{3/2}$$

велиме дека реакцијата е од 3/2-ски ред во однос на CH_3CHO и исто толку е вкупниот ред, додека за изразот:

$$(-r_{\text{CO}}) = k C_{\text{CO}} C_{\text{Cl}_2}^{3/2}$$

велиме дека реакцијата е од прв ред во однос на CO , од 3/2-ски ред во однос на Cl_2 и од 5/2 вкупен ред на реакција.

Општообликот за формално елементарна кинетика за неелементарните реакции со општа стехиометриска равенка $\sum \nu_i A_i = 0$ е:

$$(\pm r_i) = k_i(T) \prod_{i=1}^N C_i^{\alpha_i}, \quad (94)$$

каде што редовите на реакцијата не коинцидираат или не мора да коинцидираат со општата стехиометрија. И за формално елементарната кинетика константите $k_i(T)$ се експоненцијална зависност со Arrhenius-ов облик во кој параметарот E е привидна активациона енергија.

3) Брзинскиот израз за неелементарните реакции, претставен исто така само со една равенка како за прост реакционен систем, може да се добие и со облик во кој ефектите од концентрациите и температурата не можат да се одвојат. Во таков случај брзинскиот израз е од типот

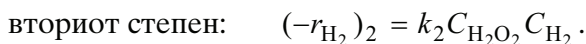
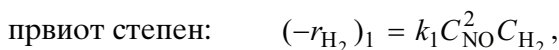
$$r_i = f_i(\text{концентрации}, T) = f_i(\xi, T). \quad (87)$$



додека општата стехиометрија на оваа реакција се опишува со една стехиометриска равенка, и тоа:



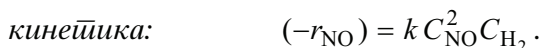
Двата брзински степена се елементарни, па според тоа нивните брзински изрази можат да се изведат од нивните стехиометриски равенки:



Покажано е дека брзинскиот израз кој адекватно ги прикажува експерименталните кинетички податоци за оваа неелементарна реакција, е со облик:

$$(-r_{\text{NO}}) = k C_{\text{NO}}^2 C_{\text{H}_2}.$$

Очигледно, брзинскиот израз има облик како за првиот елементарен степен во сложениот механизам! Следува дека во оваа реакција првиот степен е ограничувачки (бавен во однос на брзото и неповратно распаѓање на H_2O_2), а бидејќи е елементарен, реакцијата во целина е од втор ред во однос на NO, од прв ред во однос на H_2 , вкупно од трет ред, и е тримолекуларна! Равенките кои ја опишуваат целосноста на оваа реакција се:



Од друга страна, покажано е дека под одредени услови реакцијата помеѓу азотмоноксид и водород е неелементарна (стехиометријата и кинетиката на реакцијата не кореспондираат). Ова уште еднаш укажува на потребата за секоја реакција, независно од кој тип е, секогаш заедно да бидат дадени и стехиометриската равенка и брзинскиот израз!

6) Некои примери за неелементарни реакции: Голем број хомогени неелементарни реакции се одвиваат преку формирање интермедијарни супстанции наречени *активни интермедијати*. Тоа можат да бидат *активирани* односно *реактивни молекули*, *слободни радикали*, *јонски интермедијати* (јони и поларни супстанции) или *транзициони комплекси*. Реакционите шеми со наведените четири вида интермедијати можат да бидат од два типа: *верижни реакции* (интермедијатот се формира во првата реакција, потоа се развива верига од реакции, а интермедијатот се разрушува во последната реакција) и *неверижни реакции*, односно секвенција од елементарни реакции (интермедијатот се формира во првата реакција, а во наредните се троши до формирање продукт).

Неколку групи неелементарни реакции се: 1) реакциите на декомпозиција кои течат со неверижна шема преку активирани молекула или транзиционен комплекс, на пример декомпозицијата на азометан; 2) верижните реакции со механизам на слободни радикали, на пример реакцијата помеѓу бром и водород или термичките крекувања (пиролизи); 3) полимеризационите реакции кои можат да бидат од типот кондензациона полимеризација (производство на полиетиленгликолтерефталат) или адитивна полимеризација (верижна реакција со слободни радикали, на пример производство на полистирен); 4) ензимските реакции кои се одвиваат преку создавање активни интермедијати, односно комплекси помеѓу ензимот и супстратот; шемата е од секвенцијален тип, а примери се декомпозиција на уреа, производство на етанол од глукоза и други. Брзинските изрази се добро познатата равенка на Michaelis-Menten.

Во неелементарните реакции се вбројуваат и каталитичките хетерогени реакции. Тие се одвиваат како верижни со механизам на карбониум-јон (каталитичко крекување), или пак каталитичките реакции од секвенцијален тип (неверижни) кои се одвиваат, на пример, преку создавање активни комплекси реактант/активен центар (атсорбирани молекули/јони/групи и сл.). Од овој тип е, на пример, каталитичката дехидрогенација на етилбензен до стирен. И ензимските реакции би можело да се групираат во каталитичките хетерогени реакции ако се изведуваат во систем со имобилизирани ензими врз цврст носач.

4.3. Реверзибилни реакции

Реверзибилни реакции се оние кои се одвиваат во две спротивни насоки зависно од концентрациите на продуктите и реактантите во однос на соодветните рамнотежни концентрации. Или, реверзибилни се реакциите кои се одвиваат во ист правец, но симултано во двете насоки, секоја со своја конечна брзина, до постигнување рамнотежа. Следува дека **мора брзинските изрази за реверзибилните реакции да се редуцираат до термодинамичка равенка која ги дава рамнотежните концентрации на сите учесници во реакцијата.**

Неколку примери за реверзибилни реакции:

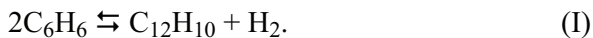
- изомеризација на *n*-бутан: $n\text{-C}_4\text{H}_{10} \rightleftharpoons i\text{-C}_4\text{H}_{10}$,
- оксидација на SO_2 : $\text{SO}_2 + (1/2)\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$,
- хидролиза на метилацетат (или обратната естерификација): $\text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH}$,
- синтеза на амонијак: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$,
- синтеза на метанол: $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$

и други примери.

4.3.1. Брзински израз за хомогена реверзибилна реакција

За да се илустрира како се доаѓа до брзинскиот израз за реверзибилна реакција, прво ќе разгледаме еден пример, а потоа ќе го изведеме општиот израз. И во двата случаја се определуваме за брзински израз во кој ефектите од концентрациите и температурата врз брзината на реакција можат да се одвојат.

Изборот е реверзибилна реакција во гасна фаза со која се комбинираат две молекули бензен и се формираат по една молекула дифенил и водород:



Заради упростување во пишувањето понатаму, равенката (I) ќе ја препишеме на следниов начин:



Равенката (I), односно (II), е стехиометриска, го покажува соодносот на молекулите на бензен, дифенил и водород, а дали ќе го отсликува и кинетичкото однесување на системот, ќе зависи од тоа дали реакцијата е елементарна или не. Ова се утврдува, како веќе знаеме, со експеримент. Брзината на оваа реакција ќе ја разгледуваме на некоја температура T , што значи дека прво ќе го разгледуваме само ефектот од концентрациите! *Како?*

На почетокот, логично е, се присутни само реактантите, па така, потсетувајќи се на $f(\text{концентрации})|_{T=\text{const.}}$, или $f(\xi)|_{T=\text{const.}}$, равенките (89)–(91), следува дека брзината на реакцијата ќе биде пропорционална на концентрацијата на бензенот (единствениот реактант), и тоа на следниов начин:

$$r_o = k_1 C_{Bo}^2. \quad (\text{III})$$

Докажано е со експеримент дека ова е реален ред на реакцијата во однос на бензенот, поради што може да се смета дека оваа реакција е елементарна. Понатаму, сè додека нема продукти, реакцијата тече во една насока. Но со формирање и најмала количина продукти реакцијата ќе почне да се забава. Ова е така од две причини. *На прво место*, ако реакцијата беше ирверзибилна, тогаш r_o ќе се намалуваше сè до целосна потрошувачка на реактантот (за $t > 0$, $r = k_1 C_B^2$, и кога $C_B = 0$, $r = 0$). Но бидејќи **реакцијата е реверзибилна**, формираните продукти ќе почнат да се однесуваат како реактанти во реакцијата во обратната насока, т.е. повратно ќе го формираат бензенот! Значи, може да станува збор само за **нето-брзина на реакцијата во целина**, а тоа ќе биде **разликајќи ја брзините** на реакцијата во насоката на создавање на продуктите дифенил и водород (**права реакција**, r_1) и реакцијата во спротивната насока кога веќе формираните продукти повратно ќе го даваат бензенот (**повратна реакција**, r_2). За нето-брзината на реакција можеме да ја напишеме равенката:

$$r_{\text{нето-брзина}} \equiv r = r_1 - r_2. \quad (\text{IV})$$

И уште да забележиме дека, како што r_2 станува поголемо од нула, така нето-брзината на реакцијата се намалува (или, со

растењето на r_2 опаѓа r_1 , а општата брзина на реверзибилната реакција, r , се забавува). Рамнотежа ќе се постигне кога r_1 ќе се изедначи со r_2 . И на *втора* *месина*, r_1 ќе биде функција од концентрацијата на реактантот по аналогија со изразот (III) ($r_o \equiv r_1$, затоа што не би имало повратна реакција ако не се формираат продукти!):

$$r_1 = k_1 C_B^2. \quad (V)$$

Сега, како што реакцијата тече, така се намалува концентрацијата на бензенот (иако се троши и создава истовремено!), а со тоа се намалува и r_1 . Од друга страна, брзината на повратната реакција ќе расте со порастот на концентрацијата на формираните продукти (дифенил и водород). Најдено е дека брзинскиот израз е со елементарна кинетика и за повратната реакција, односно дека:

$$r_2 = k_2 C_D C_{H_2}. \quad (VI)$$

Комбинирајќи ги равенките (IV), (V) и (VI), се добива:

$$r = k_1 C_B^2 - k_2 C_D C_{H_2}, \quad (VII)$$

што покажува дека *правата реакција е од втор ред* (вкупен и во однос на единствениот реактант) и дека *повратната реакција е, исто така, од вкупен втор ред, но од прв ред во однос на секој продукт индивидуално*. Брзинските константи k_1 и k_2 , за правата и повратната реакција соодветно, се зависности на брзината на реакцијата од температурата, се определуваат експериментално и се со експоненцијална зависност со Arrhenius-ов облик. Ако сега ја додадеме и таа зависност во изразот (VII), *комплицираниот брзински израз* за разгледуваната реверзибилна реакција ќе биде:

$$\begin{aligned} r &= k_1(T) C_B^2 - k_2(T) C_D C_{H_2} \\ &= A_1 \exp(-E_1 / RT) C_B^2 - A_2 \exp(-E_2 / RT) C_D C_{H_2} \quad (VIII) \\ &= f(\text{концентрации}, T) = f(\xi, T) \equiv r(\xi, T). \end{aligned}$$

Својства на равенката (VIII) се: **1)** Концентрациите C_B , C_D и C_{H_2} се изразуваат преку единствена променлива, преку досегот на реакцијата (или преку степенот на конверзија). **2)** Равенката ќе претставува реална хемиска реакција сè додека $k_2(T)C_DC_{H_2}$ е помало или еднакво на $k_1(T)C_B^2$, односно само во подрачјето на позитивни вредности за концентрациите. Ова значи дека B повеќе ќе се троши со правата реакција отколку што ќе се создава со повратната, односно дека $n_B = n_{Bo} - \Delta n_B$ мора да е позитивно, додека продуктите D и H_2 повеќе ќе се создаваат со правата реакција отколку што ќе се трошат со повратната, односно дека $n_D = n_{H_2} \equiv \Delta n_D = \Delta n_{H_2}$ мора да е позитивно. Над овие вредности на концентрациите нето-брзината r би била негативна. **3)** Ако k_1 или k_2 добијат вредност нула, реакцијата станува иреверзибилна во таа една насока. Во тој случај брзината ќе достигне вредност нула кога концентрацијата на, во овој пример, бензенот (или пак дифенилот и вододорот) ќе достигне вредност нула (нивна целосна потрошувачка како реактанти). **4)** Брзината на реакцијата ќе опаѓа со порастот на досегот на реакцијата, што може да се докаже со диференцирање на изразот (VIII), но со претходна замена на сите C_i како $C_i(\xi)$. Ќе се потврди дека $dr/d\xi < 0$. Значи, реакцијата ќе се одвива со пораст на досегот на реакцијата, а нејзината брзина ќе опаѓа сè до нејзино комплетирање или достигнување рамнотежа. **5)** Рамнотежата се постигнува кога брзините на правата и повратната реакција ќе се изедначат, односно кога r ќе достигне вредност нула. Оваа состојба се опишува на следниов начин:

$$\begin{aligned} r_1 &= r_2; \quad r = 0 \\ k_1(T)C_B^2 - k_2(T)C_DC_{H_2} &= 0, \end{aligned} \tag{IX}$$

од што следува:

$$\frac{C_DC_{H_2}}{C_B^2} = \frac{k_1(T)}{k_2(T)}. \tag{X}$$

Левата страна на равенката (X) е всушност концентрациската рамнотежна константа за оваа реакција (равенката (69)):

$$K_C = \frac{C_D C_{H_2}}{C_B^2} \equiv K_C(T), \quad (XI)$$

што покажува дека **рамнотежната константа K_C е и односот на брзинските константи на правата и повратната реакција**. Бидејќи разгледуваната реакција е елементарна, со стехиометриска равенка и брзински изрази (за двете реакции) кои кореспондираат, следува дека **равенката (VIII) е и термодинамички конзистентна**. Од равенката (IX) следува:

$$K_C(T) = \frac{k_1(T)}{k_2(T)}. \quad (XII)$$

Со ова е исполнето барањето за реверзибилните реакции, а тоа е дека во рамнотежа брзинскиот израз мора да се редуцира до термодинамичка равенка (да ги опишува рамнотежните концентрации). **6) Врската помеѓу брзината на реакцијата изразена преку досегот на реакцијата и брзината на реакцијата во однос на поединечен (индивидуален) учесник, независно дали реакцијата е иреверзибилна или реверзибилна, се изразува преку основната стехиометриска корелација, односно преку равенките (82) и (91).** Во таа смисла за разгледуваниот пример ќе имаме:

$$\begin{aligned} r_i &= \nu_i r, \\ \pm r_i &= |\nu_i| r, \end{aligned} \quad (82)/(91)$$

што применето за реактантот B (бензен) ќе изгледа вака:

$$\begin{aligned} (-r_B) &= |\nu_B| r = 2(k_1 C_B^2 - k_2 C_D C_{H_2}), \\ (-r_B) &= k_{B,1} C_B^2 - k_{B,2} C_D C_{H_2}. \end{aligned} \quad (XIII)$$

Во рамнотежа:

$$\begin{aligned} (-r_B) &= 0 \\ k_{B,1} C_B^2 &= k_{B,2} C_D C_{H_2} \\ \frac{C_D C_{H_2}}{C_B^2} &= \frac{k_{B,1}}{k_{B,2}} = \frac{k_{B,1}(T)}{k_{B,2}(T)} \equiv \frac{k_1(T)}{k_2(T)} \equiv K_C(T). \end{aligned} \quad (XIV)$$

Во равенките (XIII) и (XIV) $(-r_B)$ е нето-брзина на реакција изразена во однос на индивидуален учесник, во овој случај во однос на реактантот B (бензен), додека $k_{1,B}$ и $k_{2,B}$ се брзински константи за правата и повратната реакција, исто така во однос на избраниот учесник B . Во последниот дел од изведбите (XIV) е добиено равенство за изразување концентрациска рамнотежна константа преку односот на брзинските константи, што укажува на фактот дека не е битно на кој начин е изразена нето-брзината на реверзибилната реакција (во однос на кој било учесник во реакцијата или преку досегот на реакцијата). Види ја равенката (XII)!

4.3.2. Општ брзински израз за хомогена реверзибилна реакција

Сега сакаме својствата на брзинскиот израз (VIII) за реверзибилната реакција (I) да ги прикажеме во сосема *обопштен брзински израз за реверзибилна реакција*. И тоа изразот да биде од типот одвоени ефекти од концентрациите и температурата врз брзината на реакцијата, како и да се однесува на елементарна и формално елементарна кинетика (неелементарни реакции). Вакво обопштување мора да се однесува на реакција која се претставува со општата стехиометриска равенка (3), која еднакво се применува и за иреверзибилни и за реверзибилни реакции. Да се потсетиме и на дефиницијата $C_i(\xi)$, односно на равенката (16):

равенката (3):

$$\sum_{i=1}^N \nu_i A_i = 0,$$

равенката за $C_i(\xi)$:

$$C_i = C_i(\xi_1, \xi_2) \equiv C_i(\xi) = C_{i0} + \nu_i(\xi/V); \quad V = \text{const.}$$

Математичкото дефинирање на брзината на реакцијата на инјензивна база, на правата (r_1) и повратната (r_2) реакција, согласно со равенката (81) ќе биде:

$$r_1 = \frac{1}{V} \frac{d\xi_1}{dt}; \quad r_2 = \frac{1}{V} \frac{d\xi_2}{dt}. \quad (99)$$

Нето-брзината на реакцијата е:

$$r = r_1 - r_2 = \frac{1}{V} \left(\frac{d\xi_1}{dt} - \frac{d\xi_2}{dt} \right) = \frac{1}{V} \frac{d}{dt} (\xi_1 - \xi_2) \equiv \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}, \quad (100)$$

$$\xi = \xi_1 - \xi_2 \equiv \xi|_{\text{нето-брзина}},$$

каде што ξ_1 и ξ_2 се досег на правата и на повратната реакција, соодветно, додека ξ е досег на реверзибилната реакција.

Да се ѿопсееиме: r_1 , r_2 и r секогаш се ѿозиѿивни!

Брзината на реверзибилната реакција во однос на индивидуален учесник, исто како за иреверзибилните реакции, се изразува преку основната стехиометриска корелација (82):

$$\frac{r_i}{\nu_i} = r = (r_1 - r_2) = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}. \quad (101)$$

Функционалните облици на брзинските изрази за ѿравата и ѿовратната реакција ги пишуваме по аналогија на изразите (90) и (93):

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1(T) f_1(\text{концентрации}) \\ &= k_1(T) (C_1^{\alpha_1} C_2^{\alpha_2} \dots C_N^{\alpha_N}) = k_1(T) \prod_{i=1}^N C_i^{\alpha_i} \equiv r_1(\xi_1, \xi_2, T) \equiv r_1(\xi, T) \end{aligned} \quad (102_1)$$

$$\begin{aligned} r_2 &= k_2(T) f_2(\text{концентрации}) \\ &= k_2(T) (C_1^{\beta_1} C_2^{\beta_2} \dots C_N^{\beta_N}) = k_2(T) \prod_{i=1}^N C_i^{\beta_i} \equiv r_2(\xi_1, \xi_2, T) \equiv r_2(\xi, T) \end{aligned} \quad (102_2)$$

Согласно со изразите (102) следува:

1) Земено е дека брзините на правата и на повратната реакција се пропорционални на производот од степенуваните концентрации на сите учесници во реверзибилната реакција.

2) Реално брзината на реакцијата нема да зависи од концентрацијата на сите учесници, но изразите (102) имаат општ карактер. Ако концентрацијата на некој учесник во реакцијата нема влијание врз брзината, неговиот степен, α_i или β_i , ќе биде нула.

3) Степените α_i се однесуваат на сите учесници кои имаат влијание врз брзината на правата реакција. За реактантите α_i се

позитивни, бидејќи брзината на правата реакција расте со порастот на концентрацијата на реактантите, или, подобро, опаѓа со трошењето на реактантите. За продуктите, ако учествуваат во брзинскиот израз за правата реакција, т.е. имаат ефект врз нејзината брзина, се очекува нивните α_i да бидат негативни, бидејќи брзината на правата реакција ќе опаѓа со порастот на концентрацијата на продуктите. Комбинирајќи ги α_i со стехиометриските коефициенти ν_i , следува корисното кинетичко правило: $\nu_i \alpha_i \leq 0$, $i = 1, 2, 3, \dots, N$.

4) Степените β_i се однесуваат на сите учесници кои имаат влијание врз брзината на повратната реакција. За продуктите тие имаат позитивна вредност, додека за реактантите, ако се присутни во брзинскиот израз за повратната реакција, ќе имаат негативна вредност. Бидејќи однесувањето на продуктите и реактантите во повратната реакција е обратно од нивното однесување во правата реакција, сега следува кинетичкото правило: $\nu_i \beta_i \geq 0$, $i = 1, 2, 3, \dots, N$.

5) α_i и β_i не мора да се во корелација со стехиометриските коефициенти и мора тие да бидат определени експериментално.

6) Константите $k_1(T)$ и $k_2(T)$ се брзински константи за правата и повратната реакција, го изразуваат ефектот од температурата, се определуваат експериментално и имат функционален облик со Arrhenius-ова форма (равенката (92)).

Со комбинација на изразите (102) се добива **општиот брзински израз за реверзибилна реакција**:

$$r = r_1 - r_2 = k_1(T) \prod_{i=1}^N C_i^{\alpha_i} - k_2(T) \prod_{i=1}^N C_i^{\beta_i} \equiv r(\xi, T). \quad (103)$$

Анализа на изразот (103):

1) Редот на реакцијата во однос на поединечен (индивидуален) учесник A_i е α_i за правата реакција, а β_i за повратната реакција.

2) Вкупниот ред на правата реакција е $\sum \alpha_i = \alpha_{\text{вкупен}}$, додека на повратната реакција $\sum \beta_i = \beta_{\text{вкупен}}$.

3) Ако $k_2(T) = 0$, се вели дека **реакцијата е иреверзибилна** (еден друг начин за дефинирање иреверзибилна реакција).

4) Ако $r_1 \gg r_2$, нето-брзината на реакцијата е апроксимативно колку и брзината на правата реакција, па велиме дека реакцијата е далеку од рамнотежа.

5) Во рамнотежа $r = 0$, па од равенката (103) следува:

$$\prod_{i=1}^N C_i^{\beta_i - \alpha_i} = \frac{k_1(T)}{k_2(T)}. \quad (104)$$

Во изразот (104) C_i се рамнотежните концентрации!

Но ние веќе го знаеме условот за рамнотежа (равенките (50) и (55)) и релациите помеѓу рамнотежните константи (равенките (69) и (77)), односно дека:

$$\prod_{i=1}^N C_i^{\nu_i} = K_C. \quad (105)$$

И бидејќи левите страни од равенките (104) и (105) се функција само од составот (концентрациите), додека десните страни се функција само од температурата, а секако се однесуваат на истата реакција, не ќе можеме да го избегнеме искушението и да заклучиме дека

$$\beta_i - \alpha_i = \nu_i, \quad (106)$$

односно дека

$$\frac{k_1(T)}{k_2(T)} = K_C(T). \quad (107)$$

Јасно, равенките (106) и (107) мора да се конзистентни дури и ако се земе:

$$\beta_i - \alpha_i = b \nu_i, \quad (106_1)$$

кога ќе мора да следува:

$$\frac{k_1(T)}{k_2(T)} = K_C^b(T). \quad (108)$$

Ова се објаснува со непроменливоста на равенката $\sum_{i=1}^N \nu_i A_i = 0$ кога ќе се помножи со b , зашто, ако се земе $b = 1$, таа нема да го загуби својот општ карактер! Едноставно, треба да

се задоволеме со тврдењето дека може и мора да се обезбеди равенката (106) (а со тоа и равенката (107)) да биде точна! Според тоа, за вредностите на α_i и β_i постои ограничување кое е дадено со равенката $\beta_i - \alpha_i = \nu_i$. Впрочем, и во дефиницијата за реверзибилна реакција беше кажано дека во рамнотежа брзинскиот израз за реверзибилната реакција мора да се редуцира до равенка конзистентна на термодинамичката рамнотежа.

6) Кога и двете реакции (правата и повратната) се елементарни, редовите на реакциите и стехиометриските коефициенти се корелациондени, па мора да се задоволат идентичностите: $\alpha_i = -\nu_i$ за сите реактанти, $\beta_i = \nu_i$ за сите продукти, како и тоа дека сите други α_i и β_i се нула. Во таа смисла, за елементарна реверзибилна реакција брзинскиот израз (103) го препишуваме на следниов начин (со N_R се означуваат сите реактанти, со N_P се означуваат сите продукти, додека со $N = N_R + N_P$ се означуваат сите учесници во реверзибилната реакција):

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1(T) \prod_{i=1}^{N_R} C_i^{-\nu_i} = k_1(T) \prod_{i=1}^{N_R} C_i^{|\nu_i|} ; \quad i=1,2,3,\dots,N_R; \\ r_2 &= k_2(T) \prod_{i=1}^{N_P} C_i^{\nu_i} ; \quad i=1,2,3,\dots,N_P ; \quad N_R + N_P = N; \\ r &= r_1 - r_2 = k_1(T) \prod_{i=1}^{N_R} C_i^{|\nu_i|} - k_2(T) \prod_{i=1}^{N_P} C_i^{\nu_i}. \end{aligned} \quad (109)$$

Термодинамичката конзистентност на брзинскиот израз е задоволена со равенството (106), кое за елементарна реверзибилна реакција очигледно следува од изразот (109):

$$\beta_i - \alpha_i = \nu_i, \quad (106)$$

при што за реакциите важат идентичностите:

$$\alpha_i = -\nu_i = |\nu_i| ; \quad \beta_i = 0,$$

а за продуктите:

$$\beta_i = \nu_i ; \quad \alpha_i = 0.$$

Во рамнотежа $r = 0$, ѝа следува:

$$\frac{k_1(T)}{k_2(T)} = \frac{\prod_{i=1}^{N_P} C_i^{\nu_i}}{\prod_{i=1}^{N_R} C_i^{-\nu_i}} \equiv \prod_{i=1}^N C_i^{\nu_i} = K_C(T), \quad i = 1, 2, 3, \dots N. \quad (110)$$

7) Ако сакаме брзината на реверзибилна реакција да ја изразиме во однос на индивидуален учесник во реакцијата, тогаш равенката (103) ќе ја препишеме заедно со стехиометријата и основната корелација (82)/(91):

$$\begin{aligned} \frac{r_i}{\nu_i} &= r \quad \text{или} \quad (\pm r_i) = |\nu_i| r \\ &= |\nu_i| \left[k_1(T) \prod_{i=1}^N C_i^{\alpha_i} - k_2(T) \prod_{i=1}^N C_i^{\beta_i} \right] \quad (111) \\ &= k_{i,1}(T) \prod_{i=1}^N C_i^{\alpha_i} - k_{i,2}(T) \prod_{i=1}^N C_i^{\beta_i}, \end{aligned}$$

додека равенките (104) до (107) ќе се применат какви што се.

8) Брзинскиот израз за елементарна реверзибилна реакција во однос на индивидуален учесник ќе се добие со примена на конзистентноста помеѓу кинетиката и стехиометријата во изразот (111), или пак со примена на корелацијата (91) заедно со равенката (109), или едноставно по аналогија со изразот (97):

$$\begin{aligned} \frac{r_i}{\nu_i} &= r \quad \text{или} \quad (\pm r_i) = |\nu_i| r \\ &= |\nu_i| \left[k_1(T) \prod_{i=1}^{N_R} C_i^{-\nu_i} - k_2(T) \prod_{i=1}^{N_P} C_i^{\nu_i} \right] \quad (112) \\ &= k_{i,1}(T) \prod_{i=1}^{N_R} C_i^{-\nu_i} - k_{i,2}(T) \prod_{i=1}^{N_P} C_i^{\nu_i}, \end{aligned}$$

ОДНОСНО:

$$(\pm r_i) = k_{i,1}(T) \prod_{i=1}^{N_R} C_i^{|\nu_i|} - k_{i,2}(T) \prod_{i=1}^{N_P} C_i^{\nu_i}. \quad (112_1)$$

Кој облик на брзинскиот израз, (103)/(109) или (111)/(112), ќе биде применет за решавање проблеми поврзани со анализа и обработка на кинетички податоци или пак со дизајн на реакторите во кои ќе се случува некоја реверзибилна реакција, ќе зависи од конкретен случај.

4.3.3. Некои примери за формулирање брзински израз за реверзибилни реакции и релацијата кинетика–термодинамика (примери 1 до 4)

Пример 1

Реакцијата $A + B \rightleftharpoons C$ за правата реакција има брзински израз:

$$r_1 = k_1 C_A C_B^{3/2}.$$

Каков мора да биде брзинскиот израз за повратната реакција, за изразот за нето-брзината на оваа реверзибилна реакција да биде термодинамички конзистентен?

За да се обезбеди термодинамичка конзистентност на кинетиката на оваа реакција, мора да биде задоволен условот:

$$\beta_i - \alpha_i = \nu_i. \quad (106)$$

За сите учесници индивидуалните редови на реакција се, односно треба да бидат:

$$A: \alpha_A = 1; \quad \nu_A = -1; \quad \beta_A - \alpha_A = -1; \quad \beta_A = -1 + 1 = 0,$$

$$B: \alpha_B = 3/2; \quad \nu_B = -1; \quad \beta_B - \alpha_B = -1; \quad \beta_B = -1 + 3/2 = 1/2,$$

$$C: \alpha_C = 0; \quad \nu_C = 1; \quad \beta_C - \alpha_C = 1; \quad \beta_C = 1 + 0 = 1,$$

од што следува дека повратната реакција мора да има брзински израз со облик:

$$r_2 = k_2 C_A^0 C_B^{1/2} C_C^1 = k_2 C_B^{1/2} C_C.$$

Со комбинирање на брзинските изрази за правата и повратната реакција (равенката (103)) се добива изразот за нето-брзината на оваа реверзибилна реакција:

$$r = r_1 - r_2 = k_1 C_A C_B^{3/2} - k_2 C_B^{1/2} C_C.$$

Во рамнотежа:

$$r = r_1 - r_2 = k_1 C_A C_B^{3/2} - k_2 C_B^{1/2} C_C = 0,$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_B^{1/2} C_C}{C_A C_B^{3/2}} = \frac{C_C}{C_A C_B} \equiv K_C,$$

со што се потврдува валидноста на изведениот брзински израз за повратната реакција, односно дека брзинскиот израз за оваа реверзибилна реакција (нето-брзина!) ја опишува и рамнотежната состојба!

Од прикажаната формулација на брзинскиот израз може да се заклучи дека разгледуваната реверзибилна реакција е неелементарна (и правата и повратната реакција се со формално елементарна кинетика). Притоа стехиометријата и кинетиката не кореспондираат, но тоа не значи дека брзинскиот израз е термодинамички неконзистентен! Напротив!

Пример 2

Ако реакцијата $A + B \rightleftharpoons C$ е со елементарна кинетика, тогаш брзинските изрази и за правата и за повратната реакција кореспондираат со стехиометриската равенка, па согласно со равенката (109) ќе ги имаме следниве изрази:

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1 C_A C_B; & r_2 &= k_2 C_C; \\ r &= r_1 - r_2 = k_1 C_A C_B - k_2 C_C. \end{aligned}$$

Во рамнотежа нето-брзината е нула, $r = 0$, од што следува:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_C}{C_A C_B} \equiv (K_C = \frac{C_C}{C_A C_B}).$$

Како што се гледа, покрај конзистентноста помеѓу кинетиката и стехиометријата постои и термодинамичка конзистентност на брзинскиот израз!

Пример 3

За реакцијата



експериментално е утврдено дека брзинските изрази за правата и повратната реакција во однос на учесникот A (реактант) се:

$$\begin{aligned}(-r_{A,1}) &= k_{A,1} C_A^{1/2} C_B, \\ r_{A,2} &= k_{A,2} C_D.\end{aligned}$$

Забелешка: Во правата реакција A е реактант, додека во повратната е продукт!

Нето-брзината на реакцијата во однос на реактантот A , согласно со равенката (111), ќе биде:

$$(-r_A) = (-r_{A,1}) - r_{A,2} = k_{A,1} C_A^{1/2} C_B - k_{A,2} C_D.$$

Во рамнотежа нето-брзината на реакцијата е нула, $(-r_A) = 0$, од што следува:

$$\frac{k_{A,1}}{k_{A,2}} = \frac{C_D}{C_A^{1/2} C_B} = (K_C)_{\text{кин.}}.$$

Бидејќи брзинскиот израз мора да ја опишува рамнотежата, $(K_C)_{\text{кин.}}$ ќе претставува концентрациска рамнотежна константа произлезена од термодинамичките ограничувања врз кинетиката!

Од друга страна, термодинамичката константа за оваа реакција така како што е напишана со (S1) се изразува вака:

$$K_C = \frac{C_D^2}{C_A C_B^2} = (K_C)_{(S1)},$$

од што треба да заклучиме дека експериментално добиениот брзински израз не е термодинамички конзистентен! Но тој, како веќе знаеме, мора да ја опишува рамнотежата на оваа реакција! Сега се потсетуваме на тоа дека стехиометријата на реакцијата може да се напише на повеќе начини ако се употреби константен множител! Па да видиме што ќе се случи ако стехиометриската равенка (S1) ја помножиме со некој број b (види ги равенките (106₁) и (108)). Да пробаме со множителот $b = 1/2 = 0,5$:



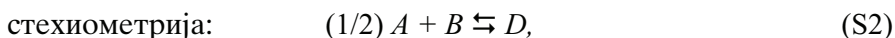
За оваа стехиометрија рамнотежната константа се дефинира вака:

$$(K_C)_{(S2)} = \frac{C_D}{C_A^{1/2} C_B} \equiv (K_C)_{\text{кин.}}$$

Значи, за да може термодинамиката и кинетиката да се корелираат, K_C треба да се претстави согласно со стехиометријата со која се задоволува $(K_C)_{\text{кин.}}$, односно со стехиометријата која му дава термодинамичка конзистентност на брзинскиот израз. Во овој случај тоа е стехиометријата (S2). Инаку, равенките (S1) и (S2) од стехиометриски аспект се исти: и двете равенки даваат ист сооднос на моловите на учесниците во реакцијата.

Зошто беше битно да се промени начинот на изразување на стехиометрискиот сооднос на учесниците во реакцијата? Затоа што, ако рамнотежната константа е пресметана од термодинамички податоци (преку Gibbs-овата слободна енергија на реакција), тогаш не е сеедно со која стехиометрија K_C ја изразуваме како зависност од рамнотежните концентрации! Инаку, за ΔG_T^o во однос на избран учесник во реакцијата (на пример cal/mol_A) се добива иста вредност независно од стехиометриското изразување. Како последица и вредноста на K_C , пресметана од ΔG_T^o , е иста.

Конечно, изразите што ја претставуваат целосноста на оваа реверзибилна реакција се:



кинетика: $(-r_A) = k_{1,A} C_A^{1/2} C_B - k_{2,A} C_D,$

рамнотежа и рамнотежен состав:

$$K_C = (K_C)_{(S2)} = \frac{C_D}{C_A^{1/2} C_B} = \frac{k_{1,A}}{k_{2,A}} = (K_C)_{\text{кин.}}$$

Релациите помеѓу стехиометриските коефициенти и индивидуалните редови на правата и повратната реакција се:

согласно со (S2) $\beta_i - \alpha_i = \nu_i$,

или

согласно со (S1) и помножено со $b = 0,5$, $\beta_i - \alpha_i = b \cdot \nu_i$:

$$A: \nu_A = -1/2; \alpha_A = 1/2; \beta_A = 0$$

$$B: \nu_B = -1; \alpha_B = 1; \beta_B = 0$$

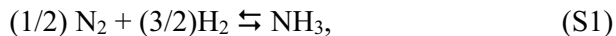
$$D: \nu_D = 1; \alpha_D = 0; \beta_D = 1$$

$$K_C = (K_C)_{(S2)} = ((K_C)_{b=0,5})_{(S1)} = \sqrt{((K_C)_{b=1,0})_{(S1)}} \equiv \sqrt{(K_C)_{(S1)}}.$$

Реакцијата е со формално елементарна кинетика иако стехиометриските коефициенти, согласно со равенката (S2), кореспондираат со индивидуалните редови на реакцијата! Тие не се сите цел број, а за елементарна кинетика мора да бидат!

Пример 4

За реакцијата на синтеза на амонијак стехиометријата може да се напише на два начина:



Брзинскиот израз за оваа реакција (преку парцијалните притисоци на учесниците во реакцијата) е докажан експериментално и е познат како Temkin-ова равенка:

$$r = r_1 - r_2 = k_1 p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^{1,5} p_{\text{NH}_3}^{-1} - k_2 p_{\text{NH}_3} p_{\text{H}_2}^{-1,5}.$$

За да ја покажеме релацијата помеѓу кинетиката и термодинамиката, ќе ја избереме стехиометријата (S2) заедно со равенките (106) и (107), како и дефиницијата за рамнотежна константа изразена преку парцијалните притисоци (равенките (67) и (72)). Се добиваат следниве изрази и релации:



$$\beta_i - \alpha_i = \nu_i \quad (106)$$

$$\frac{k_1(T)}{k_2(T)} = K_C(T) \quad (107)$$

$$\text{N}_2 : \quad \beta_{\text{N}_2} - \alpha_{\text{N}_2} = \nu_{\text{N}_2}; \quad 0 - 1 = -1;$$

$$\text{H}_2 : \quad \beta_{\text{H}_2} - \alpha_{\text{H}_2} = \nu_{\text{H}_2}; \quad -1,5 - 1,5 = -3;$$

$$\text{NH}_3 : \beta_{\text{NH}_3} - \alpha_{\text{NH}_3} = \nu_{\text{NH}_3}; \quad 1 - (-1) = 2.$$

Произлегува дека стехиометријата (S2) дава термодинамички конзистентен брзински израз. Согласно со кинетиката и термодинамиката ги имаме следниве релации:

$$\text{термодинамика:} \quad (K_p)_{(S2)} = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3};$$

кинетика:

$$r=0: \quad (K_p)_{\text{кин.}} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{p_{\text{NH}_3} p_{\text{H}_2}^{-1,5}}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^{1,5} p_{\text{NH}_3}^{-1}} = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3};$$

$$(K_p)_{(S2)} \equiv (K_p)_{\text{кин.}}$$

Сега за дефинирање на рамнотежната константа ќе ја примениме и стехиометријата (S1) заради споредба со рамнотежата дефинирана со брзинскиот израз. Се добива следнава релација:

$$(K_p)_{(S1)} = \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{N}_2}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{3/2}} \equiv \sqrt{(K_p)_{(S2)}} \equiv \sqrt{(K_p)_{\text{кин.}}}$$

Од прикажаните изрази и релации следува дека: 1) реакцијата е неелементарна од кинетички аспект – брзинските изрази за правата и повратната реакција се со формално елементарна кинетика; 2) брзински израз термодинамички конзистентен се постигнува со стехиометријата (S2); 3) равенките (S1) и (S2) од стехиометриски аспект се исти!

4.3.4. Промена на брзината на реакција со досегот на реакцијата и температурата. Реакционен план ξ - T или X - T

За да создадеме правилен осет за обликот на изразот за брзината на реакцијата, односно за зависностите r (концентрации, T , P) или, поедноставно, $r(\xi, T)$ или $r(X, T)$, треба најнапред да анализираме како брзината зависи од концентрациите на релевантните учесници во реакцијата, односно од ξ или X при константна температура, а потоа каква е зависноста од температурата при константни ξ или X . На крајот се анализира комбинацијата од одделните зависности. Одделните зависности на кои ќе се базира анализата можеме да ги запишеме вака:

$$r(\xi)|_{T=\text{const.}} \text{ во интервалот } \xi = 0^*) \text{ до } \xi_{\text{рамн.}} \text{ или } \xi_{\text{крај}}$$

или

$$r(X)|_{T=\text{const.}} \text{ во интервалот } X = 0 \text{ до } X_{\text{рамн.}} \text{ или } X_{\text{крај}} (=1,0)$$

и

$$r(T)|_{\xi/X=\text{const.}} \text{ во интервалот } T \rightarrow 0 \text{ до } T \rightarrow \infty.$$

^{*)} Земањето $\xi = 0$ означува референтна состојба, по правило почетокот на случување на реакцијата, и тоа кога се присутни само реактантите. Бидејќи досегот на реакцијата е дефиниран на екстензивна база (равенката (4)) тоа значи дека напредувањето на реакцијата ќе се мери во молови. Оттука комплетирањето на реакцијата ќе значи постигнување рамнотежа ($\xi_{\text{рамн.}}$ за реверзибилните реакции) или целосна потрошувачка на реактантите ($\xi_{\text{крај}}$ за иреверзибилните реакции). Колкави ќе бидат вредностите за $\xi_{\text{рамн.}}$ или $\xi_{\text{крај}}$ изразени во молови, ќе зависи од почетните количини на реактантите. Ако се тие колку и апсолутните вредности на нивните стехиометриски коефициенти, $n_{i0} = -v_i = |v_i|$ (молови), тогаш согласно со равенката (4) $\xi_{\text{крај}}$ за иреверзибилните реакции ќе биде $\xi_{\text{крај}} = 1,0$, додека за реверзибилните $\xi_{\text{крај}} \leq 1,0$. Ако пак брзинскиот израз се претстави преку степенот на конверзија, тогаш тој мора да биде дефиниран во однос на реактантите, па согласно со равенката (22) ќе има вредности помеѓу $X = 0$ (почеток на реакцијата) и $X_{\text{крај}} = X_{\text{рамн.}} \leq 1,0$ или $X_{\text{крај}} = 1,0$, зависно од тоа дали реакцијата е реверзибилна или иреверзибилна. Кога се разгледува ситуацијата почетните количини на реактантите да се колку и апсолутните вредности на нивните стехиометриски коефициенти, тогаш $\xi = X$ (релацијата помеѓу степенот на конверзија и досегот на реакција, равенката (23)). *Понајшаму за сите анализи ќе биде корисен овој услов, т.е. дека на почетокот се присутни само реактантите, $n_{i0} = -v_i = |v_i|$ и кога $\xi = X$!*

Аналитичкото прикажување на овие зависности нема да биде изведено тука иако е неопходно за да може зависноста $r(\xi, T)$ графички коректно да се претстави. Тука ќе биде поместено само графичкото прикажување, кое е многу податливо и корисно и за развивање осет и за визуализација на оваа зависност, што ќе се потврди во поглавјата кои следат.

Графичкото претставување треба да се направи во тродимензионален координатен систем $(r-\xi-T)$. Во ваков систем r е вертикалната координата (функција), додека ξ и T се координатите во хоризонталната рамнина (независно променливи). Не е тешко да се визуализира обликот на оваа $r(\xi, T)$ зависност: тоа ќе биде крива површина чиј облик ќе зависи од тоа дали реакцијата е иреверзибилна или реверзибилна, од почетните услови, од кинетиката на реакцијата и од нејзините топлински ефекти (ендотермна или екзотермна). Ќе потсетува на површината на некој рид од неговото подножје (нулто ниво на брзината) до рабовите на двата вертикални пресеци по рамнините (r, T) и (r, ξ) . *Зајѹоа секој график од овој вид ќе се однесува на индивидуална реакција дефинирана со нејзината кинетика, а со тоа и термодинамика, и почетните услови.*

Веќе знаеме од претходните поглавја дека брзината на реакцијата зависи од концентрациите на релевантните учесници, температурата и почетниот состав, и тоа на следниов начин: **1)** Брзината на реакцијата расте со порастот на концентрацијата на реактантите, додека со зголемување на концентрацијата на продуктите опаѓа (ова се однесува и на реверзибилните и на иреверзибилните реакции). Оттука произлегува дека почетниот состав има позитивно влијание врз брзината на реакцијата, па ако треба да се состави тродимензионален график за иста реакција и различни почетни состави, тоа мора да се направи за сите избрани почетни концентрации одделно. **2)** При константна температура реакцијата се одвива со зголемување на досегот на реакцијата при постојано намалување на нејзината брзина, сè до комплетирање на реакцијата или до постигнување рамнотежа на таа константна температура. **3)** Брзината на реакцијата за иреверзибилни реакции расте со порастот на температурата за секое $\xi = \text{const.}$ Но за реверзибилните реакции влијанието на темпера-

турата врз брзината на реакцијата ќе зависи од нивниот топлински ефект: тоа влијание не е исто за ендотермните и егзотермните реакции!

За почеток е најдобро зависноста $r(\xi, T)$ да се покаже за елементарна реакција од вкупен прв ред (иреверзибилна или реверзибилна), т.е. за линеарна зависност на r од концентрацијата (или досегот на реакцијата).

а) Иреверзибилна реакција од прв ред

Стехиометрија: $A \rightarrow B$.

Кинетика:
$$\begin{aligned} (-r_A) &\equiv r = k(T)C_A = A \exp(-E/RT)C_A(\xi) \\ (-r_A) &= A \exp(-E/RT)(C_{Ao} - \xi/V) = r(\xi, T)^* \end{aligned} \quad (113)$$

Без разлика дали, според топлинските ефекти, оваа иреверзибилна реакција е ендотермна или егзотермна, таа ќе се комплетира или ќе се постигне „рамнотежа“ кога целосно ќе се потроши реактантот A , односно кога ξ ќе постигне вредност $\xi = n_{Ao}$. Ако пак почетната количина на реактантот A е еднаква на апсолутната вредност на неговиот стехиометриски коефициент, $n_{Ao} = -v_A = |v_A| = 1 \text{ mol}$, реакцијата ќе се комплетира кога ξ ќе постигне вредност $\xi = 1,0$. За вакви почетни услови досегот на реакцијата е еднаков на степенот на конверзија, $\xi = X$. Понатаму ќе го користиме овој услов, $n_{Ao} = |v_A| = 1 \text{ mol}$, и тогаш ќе биде сеедно дали координатата во тродимензионалниот систем, која го изразува составот, е ξ или X ! Да се вратиме на релацијата (113): целта е да се изведе тродимензионален график за зависноста $r(\xi, T)$ или $r(X, T)$.

За почеток, поради линеарниот карактер на зависноста на брзината на реакцијата од досегот на реакцијата, $r(\xi)$ линеарно, кинетичкиот израз може да се претстави како зависност $\xi = \xi(r, T)$ и да се употреби за евалуација на криви за $r = \text{const}$. Овие параметарски криви за брзина на реакцијата се цртаат во дводимензионален дијаграм $(\xi - T)$. Почетокот на кривите $r = \text{const}$ е на работ на вертикалната рамнина (r, T) за $\xi = X = 0$.

^{*)} Од релацијата $r_i = v_i r$ за $v_A = -1$, $(-r_A) = r$, додека $r_B = r$ бидејќи $v_B = 1$!

Тоа е и почетна брзина на реакцијата за избрана температура. Сега, согласно со релацијата (113), за $n_{Ao} = 1 \text{ mol}$ и условно $C_{Ao} = 1 \text{ mol/l}$, $\xi = X$, па за почетокот на реакцијата, $\xi = X = 0$, добиваме:

$$(-r_A) \equiv r = k(T)C_A = A \exp(-E/RT)(C_{Ao} - \xi/V),$$

$$C_{Ao} = n_{Ao}/V; \quad n_{Ao} = 1 \text{ mol}; \quad C_{Ao} = 1 \text{ mol/l},$$

$$r = A \exp(-E/RT)(1 - \xi) = r(\xi, T),$$

за $\xi = 0$:

$$r_o = A \exp(-E/RT) \equiv k(T). \quad (113_1)$$

Преку степенот на конверзија X :

$$(-r_A) \equiv r = k(T)C_A = A \exp(-E/RT)C_{Ao}(1 - X),$$

$$C_{Ao} = n_{Ao}/V; \quad n_{Ao} = 1 \text{ mol}; \quad C_{Ao} = 1 \text{ mol/l}$$

$$r = A \exp(-E/RT)(1 - X) = r(X, T),$$

за $X = 0$:

$$r_o = A \exp(-E/RT) \equiv k(T). \quad (113_1)$$

Како што се гледа од изразите (113₁), почетната брзина ќе биде функција само од температурата, и тоа со експоненцијална зависност каква што е температурната зависност на брзинската константа.

Кривите за $r = \text{const.}$, со вредности за r кои се избираат со избор на температура и пресметка на r_o , понатаму ќе се развиваат за строго дефиниран пар вредности на температурата и досегот на реакцијата (или степенот на конверзија) за r да остане константно, согласно со зависностите:

$$C_{Ao} = n_{Ao}/V; \quad n_{Ao} = 1 \text{ mol}; \quad C_{Ao} = 1 \text{ mol/l};$$

$$r = A \exp(-E/RT)(1 - \xi) = r(\xi, T);$$

$$\xi = 1 - \exp(E/RT)(r/A); \quad \xi = \xi(T) \text{ за } r = \text{const.} \quad (113_2)$$

или

$$C_{Ao} = n_{Ao}/V; \quad n_{Ao} = 1 \text{ mol}; \quad C_{Ao} = 1 \text{ mol/l};$$

$$r = A \exp(-E/RT)(1 - X) = r(X, T);$$

$$X = 1 - \exp(-E/RT)(r/A); \quad X = X(T) \quad \text{за } r = \text{const.} \quad (113_2)$$

Очигледно е дека обликот на кривите $\xi(T)$ или $X(T)$ за $r = \text{const.}$ ќе има растечки карактер, односно дека тие ќе претставуваат криви кои во графикот $(\xi-T)$ или $(X-T)$ континуирано ќе растат. Ова е така бидејќи, за да се одржи константната вредност на брзината на реакцијата, потрошувачката на реактантот, односно порастот на досегот на реакцијата (или степенот на конверзија), мора да биде следена со порастот на температурата. Само да се потсетиме дека T и ξ (или X) имаат спротивни ефекти врз брзината на реакцијата!

Сега се поставува прашањето, каде ќе завршуваат кривите $r = \text{const.}$ во графикот $(\xi-T)$ или $(X-T)$. За да одговориме на ова прашање, ќе ја следиме промената на брзината на реакцијата согласно со изразите (113₂). Овие криви започнуваат на $\xi = X = 0$ и некоја температура T , а понатаму ξ или X можат да се менуваат најмногу до вредноста $\xi = X = 1,0$, додека температурата може да се менува до $T \rightarrow \infty$. За овие гранични вредности брзината на реакцијата во однос на досегот на реакцијата или степенот на конверзија би добила вредност нула, додека во однос на температурата би добила највисока вредност! Од друга страна, вредностите за брзината на реакцијата како гранични случаи се движат помеѓу $r = 0$ и нејзината максимална вредност. Брзината на реакцијата е $r = 0$ кога $T = 0$ за секое ξ или X и, како веќе видовме, за $\xi = X = 1,0$ за секое T ! Максималната вредност за брзината на реакцијата се остварува за $\xi = X = 0$ и $T \rightarrow \infty$. Оваа максимална вредност е:

$$r = A \exp(-E/RT)(1 - \xi) = r(\xi, T)$$

или

$$r = A \exp(-E/RT)(1 - X) = r(X, T),$$

$$\xi = X = 0, \quad T \rightarrow \infty,$$

$$r_{\max} = A. \quad (113_3)$$

За секоја вредност на брзината на реакцијата помеѓу $r = 0$ и $r = A$ се остваруваат параметарски криви за $r = \text{const.}$ и тие, сега треба да е јасно, ќе завршуваат на:

$$\xi \equiv X = 1 - \exp(E/RT)(r/A),$$

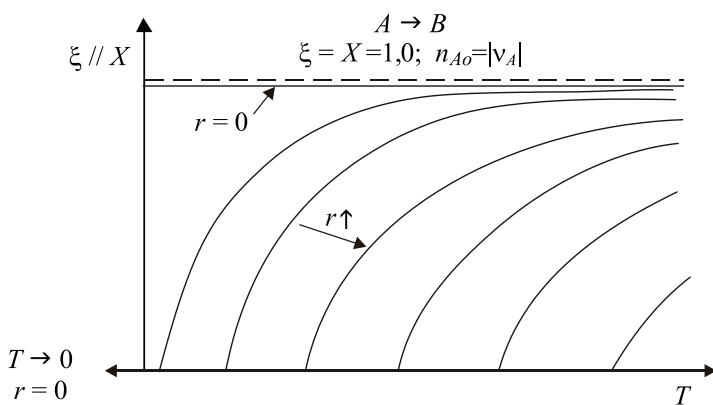
$$T \rightarrow \infty,$$

$$\xi = X = 1 - (r/A) \leq 1,0. \quad (113_4)$$

Значи, кога $T \rightarrow \infty$, кривата за $r = \text{const.}$ ќе завршува со хоризонтална асимптота со вредност за ξ или X определена со изразот (113₄).

Обидот да се еволуираат кривите $r = \text{const.}$ во графикот $(\xi-T)$ или $(X-T)$, ќе резултира во сноп растечки криви чиј распоред одлево надесно ќе означува крива со повисока вредност за брзината на реакцијата. Најдолга крива за $r = \text{const.}$ ќе се добие за најниската вредност на r , $r \rightarrow 0$, додека најкусата крива за $r = \text{const.}$ ќе се добие за $r \rightarrow r_{\text{max}} = A$ и, консеквентно, ќе се претвори во точка со координати $r = A$; $X = 0$; $T \rightarrow \infty$.

Распоредот на кривите за $r = \text{const.}$ во рамнината (ξ, T) или (X, T) за иреверзибилна реакција е прикажан на сликата 1.

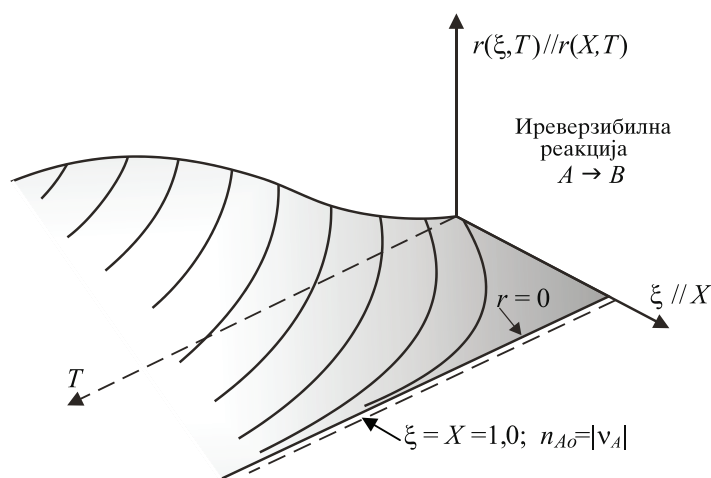


Сл. 1. Криви или контури на константна брзина на реакција ($r = \text{const.}$) за иреверзибилна реакција

Од распоредот на кривите $r = \text{const.}$ на сликата 1 јасно се гледа дека при константно ξ брзината на реакцијата расте со порастот на температурата, додека при $T = \text{const.}$ брзината опаѓа со порастот на досегот на реакцијата, односно со напредувањето на реакцијата. Кривата со најниска вредност за r (но сепак $r > 0$)

завршува со хоризонтална асимптота со највисока вредност за ξ (но сепак $\xi < 1,0$), додека контурата со највисока вредност за r , $r \rightarrow A$, ќе завршува со хоризонтална асимптота со вредност $\xi \rightarrow 0$, односно ќе биде најкусата и ќе се стреми кон точката $X=0; T \rightarrow \infty$! Овие наоѓања се во согласност со равенката (113₄)!

Ако се обидеме да ја визуализираме површината $r(\xi, T)$ за разгледуваната иреверзибилна реакција од прв ред, тогаш тоа ќе биде површина на еден рид оградена со: 1) *подножјето во рамнината* (ξ, T) , што е нулто ниво на брзината, $r = 0$, и тоа за вредности $\xi = 1,0$ и секое T и по координатата ξ за $T = 0$, и 2) *рабовите на вертикалните пресеци по рамнината* (r, T) за $\xi = 0$ и *рамнината* (r, ξ) за $T \rightarrow \infty$! Поради линеарниот карактер на $r(\xi)$ при $T = \text{const.}$ можеме да си претставиме дека кривата површина $r(\xi, T)$ се генерира со бескрајно многу прави линии $r(\xi)$ кои ги поврзуваат работ на вертикалниот пресек во рамнината $(r, T)_{\xi=0}$ и линијата $\xi=1,0$ ($r = 0$) за секое T од $T = 0$ до $T \rightarrow \infty$. Овие прави линии всушност се рабови на паралелните со $T = 0$ вертикални пресеци, по $T = \text{const.}$ во рамнините (r, ξ) !



Сл. 2. Зависност, односно површина $r(\xi, T)$ или $r(X, T)$ заедно со контурите на $r = \text{const.}$ за иреверзибилна реакција

На оваа крива површина $r(\xi, T)$ кривите, или сега контурите на $r = \text{const.}$, ќе претставуваат „изохипси“. Произлегува дека проекцијата на овие „изохипси“ во рамнинскиот (дводимензионален) график $(\xi-T)$ (сл. 1) всушност се контурите на $r = \text{const.}$ На сликата 2 е претставена површината $r(\xi, T)$ или $r(X, T)$ заедно со контурите на $r = \text{const.}$ за иреверзибилна реакција.

б) Реверзибилна ендотермна реакција од прв ред

Стехиометрија: $A \rightleftharpoons B$.

Кинетика: $(-r_A) \equiv r = k_1(T)C_A - k_2(T)C_B$; (114)

$$\begin{aligned} r &= A_1 \exp(-E_1 / RT) C_A(\xi) - A_2 \exp(-E_2 / RT) C_B(\xi) \\ &= r(\xi, T). \end{aligned}$$

Топлински ефекти: $E_1 > E_2$; $E_1 - E_2 > 0$; $\Delta H_r > 0 (+)$.

Веќе знаеме (поглавјето 3.6) дека за ендотермните реакции рамнотежната крива $\xi_{\text{рамн.}}(T)$ е растечка: *рамнотежниот досег на реакцијата расте со порастот на температурата*. Значи, рамнотежната крива во графикот $(\xi-T)$ е контурата на $r = \text{const.}$, и тоа за $r = 0$. Оваа контура започнува на $\xi = 0$ и $T = 0$, а завршува со хоризонтална асимптота со $\xi = 1,0$ на $T \rightarrow \infty$ (сл. 3).

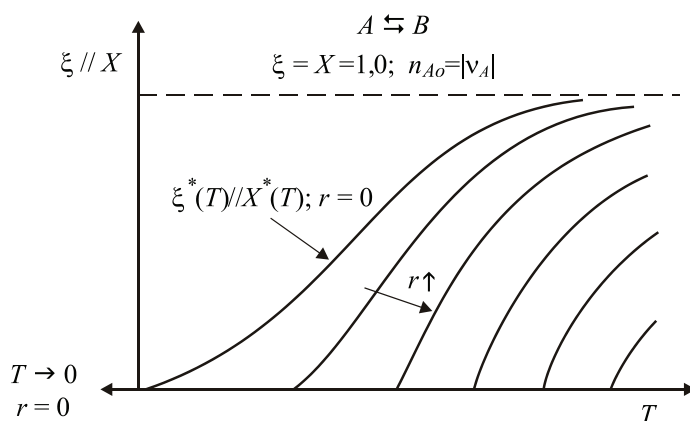
Контурите на $r = \text{const.}$ за $r > 0$, исто како за иреверзибилната реакција (изразите (113₁)), започнуваат на $\xi = 0$ за соодветен пар вредности за $r = r_o$ и T , согласно со $r(T)_{\xi=0}$:

$$\begin{aligned} r &= k_1(T)C_A - k_2(T)C_B \\ \text{за } \xi = X = 0; \quad C_A &= C_{Ao} = 1 \text{ mol/l}; \quad C_{Bo} = 0, \\ r &= r_o \equiv k_1(T). \end{aligned} \quad (114_1)$$

Од оваа точка контурата на некоја и секоја r претставува растечка крива (во графикот (ξ, T) или (X, T)) и со порастот на досегот на реакцијата и со порастот на температурата. Евалуацијата на кривите за $r = \text{const.}$ и за реверзибилната реакција се изведува на аналоген начин како за иреверзибилната реакција, т.е. со

проследување на аналогни изрази (113₂)–(113₄) од изразот (114)! Сите криви завршуваат со хоризонтална асимптота со вредности за $\xi < \xi_{\text{рамн.}}$ ($\xi = \xi_{\text{рамн.}}$ е рамнотежната крива!).

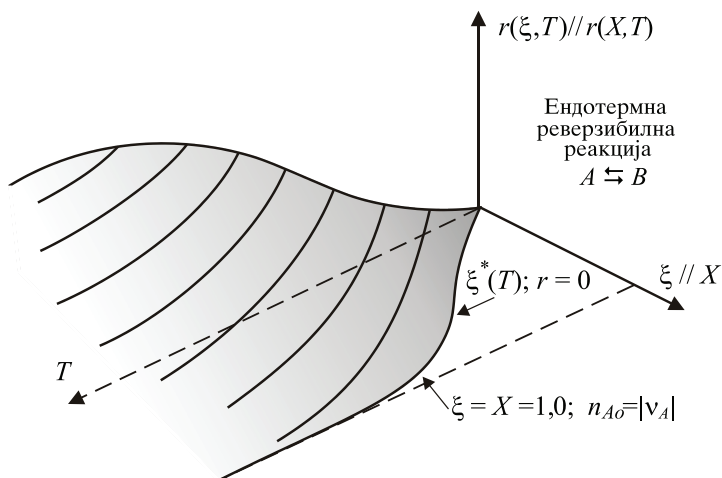
Зависноста $r(\xi, T)$ како график $(\xi-T)$, со параметарските криви за $r = \text{const.}$, е прикажана на сликата 3. *Забелешка:* На сликите 3, 4, 5 и 7, рамнотежниот досег на реакцијата, $\xi_{\text{рамн.}}$, и рамнотежната конверзија, $X_{\text{рамн.}}$, се обележени со ξ^* и X^* !



Сл. 3. Криви или контури на константна брзина на реакција ($r = \text{const.}$) за реверзибилна ендотермна реакција

Заклучоците за распоредот на кривите за $r = \text{const.}$ и промената на r при $\xi = \text{const.}$ и T *променливо*, односно ξ *променливо* и $T = \text{const.}$, се исти како за иреверзибилната реакција. Ако пак се обидеме да ја генерираме површината $r(\xi, T)$, таа ќе почне со работ на рамнотежната линија (нулто ниво на брзина, $r = 0$), потоа ќе се искачува до работ на вертикалниот пресек во рамнината (r, T) за $\xi = 0$, а ќе завршува со работ на вертикалниот пресек во рамнината (r, ξ) (по $T = \text{const.}$) на $T \rightarrow \infty$. Поради линеарниот карактер на $r(\xi)$ при $T = \text{const.}$ можеме да си претставиме дека кривата површина $r(\xi, T)$ се генерира со бескрајно многу прави линии $r(\xi)$, спуштени од работ на вертикалниот пресек по рамнината (r, T) за $\xi = 0$ кон рамнотежната линија $\xi = \xi_{\text{рамн.}}(T)$. Повторно, контурите на $r = \text{const.}$ во графикот $(r-\xi-T)$ се „изо-

хипси“, кои во дводимензионалниот график (ξ - T) се нивни проекции, односно параметарските криви на $r = \text{const}$. На сликата 4 е претставена површината $r(\xi, T)$ или $r(X, T)$ заедно со контурите на $r = \text{const}$. за реверзибилна ендотермна реакција.



Сл. 4. Зависност, односно површина $r(\xi, T)$ или $r(X, T)$ заедно со контурите за $r = \text{const}$. за реверзибилна ендотермна реакција

в) Реверзибилна егзоермна реакција од прв ред

Стехиометрија:



Кинетика: $(-r_A) \equiv r = k_1(T)C_A - k_2(T)C_B$; (115)

$$\begin{aligned} r &= A_1 \exp(-E_1 / RT) C_A(\xi) - A_2 \exp(-E_2 / RT) C_B(\xi) \\ &= r(\xi, T). \end{aligned}$$

Топлински ефекти:

$$E_1 < E_2 ; E_1 - E_2 < 0; \Delta H_r < 0 (-).$$

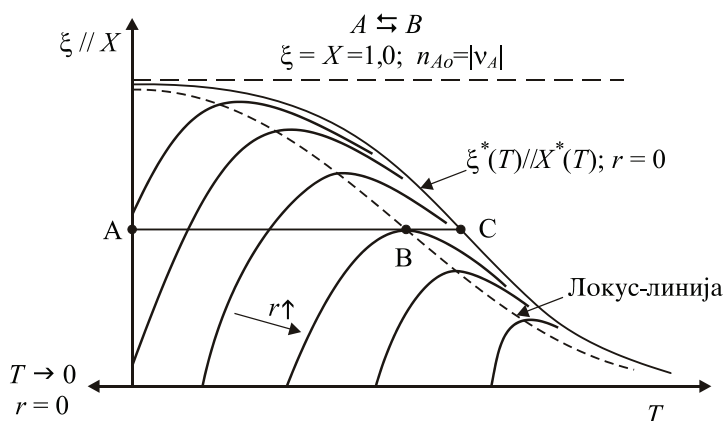
За егзотермните реакции ситуацијата е многу поинтерсна бидејќи $E_2 > E_1$! Ова значи дека со зголемување на температу-

рата рамнотежниот досег на реакцијата опаѓа. Бидејќи рамнотежата се дефинира со $r = 0$, тоа значи дека рамнотежната линија $\xi_{\text{рамн.}}(T)$ ќе започне на нулта температура и највисок досег на реакцијата $\xi = 1,0$ и ќе завршува на $T \rightarrow \infty$ како $\xi \rightarrow 0$ (сл. 5). Но нулта брзина ќе имаме и по целата координата ξ на $T = 0$. Значи, брзината ќе расте со поместување од линијата за нулта брзина, од што следува дека секоја нејзина контура или крива на $r = \text{const.}$ ќе мора да се „собира“ меѓу координатата ξ и општа рамнотежна линија! Секоја таква контура ќе станува покус со порастот на r . Контурата со највисока, односно максимална вредност на r ќе се доближува до точката $\xi = 0$ и $T \rightarrow \infty$! Тоа што егзотермните реакции ги прави различни од ендотермните, и интересни, е следново: за некое и секое $\xi = \text{const.}$ брзината на реакцијата при ниски температури е многу мала, што е разбирливо, но при високи температури, кога рамнотежата се постигнува на сè пониски вредности за досегот на реакцијата, брзината на реакцијата наместо да продолжи да расте со порастот на температурата, таа ќе мора да опаѓа до $r = 0$! Произлегува дека за секое $\xi = \text{const.}$ мора да постои максимална брзина на некоја температура $T < T_{\text{рамн.}}$ за тоа ξ ! Според тоа, контурите на $r = \text{const.}$ во графикот $\xi-T$ ќе мора да бидат криви со максимум! Значи, овие контурни криви почнуваат на $\xi = 0$ за соодветен пар вредности r и T согласно со $r(T)_{\xi=0}$ (како и за иреверзибилните и реверзибилните ендотермни реакции!). Но нивниот тек не е постојано растечки, туку $r = \text{const.}$ е крива со максимум која по максимумот опаѓа и асимптотски се доближува до рамнотежната крива $\xi_{\text{рамн.}}(T)$. Ова тврдење може да се докаже со анализа на брзинскиот израз (115) на аналоген начин како за иреверзибилната реакција.

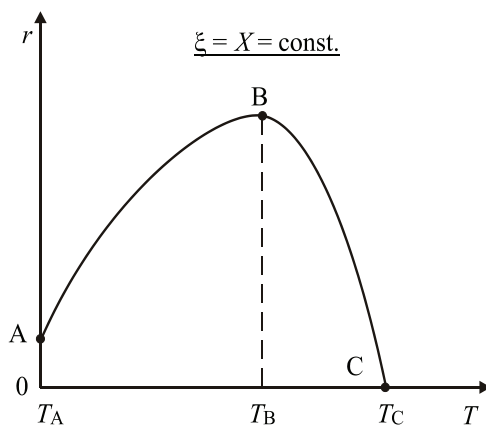
На сликата 5 е претставена зависноста $r(\xi, T)$ за егзотермната реверзибилна реакција како график $\xi-T$ преку рамнотежната линија и контурите за $r = \text{const.}$ Зависноста $r(T)_{\xi=\text{const.}}$ добиена со пресек по $\xi = \text{const.}$ на графикот од сликата 5, е претставена на сликата 6.

Точката В на сликата 5 е во максимумот на една од контурите на $r = \text{const.}$ Ова е и точка која ја претставува највисоката

брзина со која би се постигнал избраниот $\xi = \text{const.}$! Температурата во таа точка е T_B и е пониска од температура T_C на која избраниот ξ е рамнотежен (сл. 6).



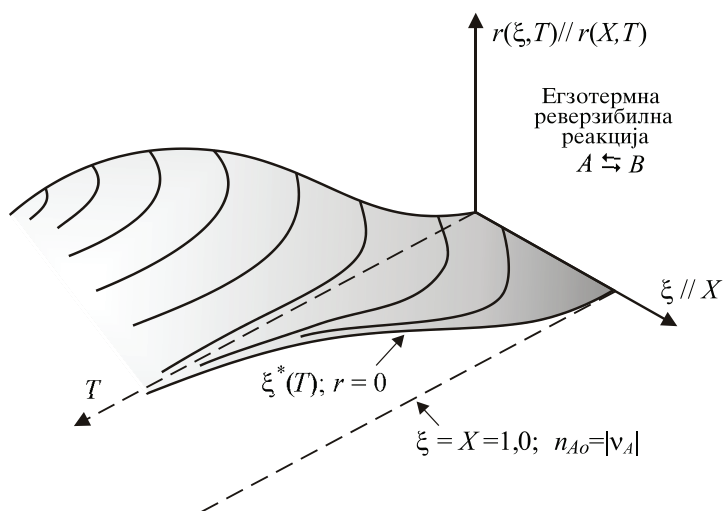
Сл. 5. Криви или контури на константна брзина на реакција ($r = \text{const.}$) за реверзibilна егзотермна реакција



Сл. 6. Зависност $r(T)$ за $\xi = \text{const.}$ за реверзibilна егзотермна реакција

Ако се поврзат максимумите на контурите на $r = \text{const.}$ во графикот $(\xi-T)$ (сл. 5), се добива линија која се нарекува *локус на максималните брзини*. По таа линија, за кој било досег до кој сакаме да се случи реакцијата, се избираат оптималните температури, бидејќи при тие услови реакцијата е најбрза. Оваа линија започнува на нулта температура и највисок досег на реакцијата ($\xi = 1,0$) и завршува асимптотски на $T \rightarrow \infty$ како $\xi \rightarrow 0$, слично како рамнотежната линија. **Локус-линијата е штоа што е карактеристично само за егзотермните реверзибилни реакции.** Оваа линија особено ќе биде интересна при дизајнирањето на реакторите, односно при изборот на операционите линии или услови.

Обликот на површината $r(\xi, T)$ во тродимензионален координатен систем за реверзибилната егзотермна реакција е прикажан на сликата 7.



Сл. 7. Зависност, односно површина $r(\xi, T)$ или $r(X, T)$ заедно со контурите на $r = \text{const.}$ за реверзибилна егзотермна реакција

Оваа површина е определена со линиите на нултата брзина (рамнотежната линија и координатата ξ за $T = 0$), работ на пресекот во рамнината (r, T) за $\xi = 0$ и вертикалниот раб на

$T \rightarrow \infty$ и $\xi_{\text{рамн.}} = 0$ по кој брзината на реакцијата наеднаш паѓа од максималната вредност на вредност нула (до рамнотежната линија). Тоа што е посебно за овие реакции е дека по локус-линијата се појавува свиткување на површината! Ако оваа површина ја замислиме како површина на некој рид, тогаш ќе може да се гледа секоја нејзина точка само кога сме на локус-линијата! Стрмната страна на ридот е онаа кон рамнотежната линија, додека другата со поблаг наклон страна е кон $\xi \rightarrow 0$ и $T \rightarrow 0$. И за оваа реакција контурите на $r = \text{const.}$ во графикот $(r-\xi-T)$ се „изохипси“, кои во дводимензионален график $(\xi-T)$ се нивни проекции, односно параметарски криви $r = \text{const.}$ На сликата 7 површината $r(\xi, T)$ или $r(X, T)$ е прикажана заедно со контурите на $r = \text{const.}$

Забелешки:

1) За разгледуваната елементарна реакција од прв ред зависноста $r(\xi)$ при $T = \text{const.}$ е линеарна, па генерирањето на површината $r(\xi, T)$ во графикот $(r-\xi-T)$ значеше поврзување на безброј прави линии $r(\xi)$ кои почнуваат од работ $r(T)$ за $\xi = 0$ до линијата/линиите за $r = 0$, односно до рамнотежната линија.

2) Истиот покажан начин за опишување на површината $r(\xi, T)$ за иреверзибилна реакција од прв ред и реверзибилните ендотермни и екзотермни реакции од прв ред, може да се примени на секоја друга реакција со поинаква кинетика. Разликата ќе се однесува на генерирањето на површината $r(\xi, T)$. Таа ќе биде со поинаков крив облик диктиран од брзинскиот израз: линиите $r(\xi)$ за $T = \text{const.}$, кои ќе се спуштаат од вертикалниот раб во рамнината (r, T) за $\xi = 0$, нема да бидат прави линии, туку ќе бидат криви со облик зависен од формата на брзинскиот израз, поточно од зависноста на брзината на реакцијата од концентрациите.

3) Сите прикажани описи и анализи во поглавјето 4.3.4 се направени главно преку досегот на реакцијата! Но зависноста $r(\xi)$ лесно се трансформира во зависност $r(X)$, бидејќи постои директна врска помеѓу досегот на реакцијата ξ и степенот на конверзија X (види ја равенката (23)). Сликите 1–7 се сосема идентични и кога ќе се замени ξ со X , бидејќи се прикажани за

условот $n_{i0} = -\nu_i$, кога согласно со равенката (23) $\xi = X$, а исто така е земен условот $C_{A0} = 1 \text{ mol/l}$! Во поглавјата што следат како независно променлива за изразување состав најчесто ќе биде избран степенот на конверзија. Но и понатаму останува фактот дека примената на ξ е корисна рутина која обезбедува да се избегнат грешки особено во комплексни ситуации.

4.4. До брзински израз преку добивање и обработка на експериментални кинетички податоци

Во поглавјата 4.1 до 4.3 беа покажани дефинициите, потребата и својствата на брзинските изрази за различни типови, главно, хомогени реакции. Исто така, повеќе пати беше нагласено дека до функционален облик за брзинскиот израз, вклучувајќи ги и нумеричките вредности на константите во него, се доаѓа по пат на експеримент. Дури и тогаш кога функционалниот облик на брзинскиот израз може да биде сугериран на теоретска основа, вредностите на константите и потврдата за сугерираната зависност мора да се добијат со експеримент. Ова значи дека, *без разлика на тоа дали природој кон определувањето на брзински израз е на чисто емпириска (феноменолошка) основа или пак е фундаментален, експериментот ќе биде неопходен.*

За да се дојде до брзински израз, откако ќе се располага со кинетички експериментални податоци, ќе се користи *двостепената постапка*. Во *првиот степен* (чекор) се определува функционалната зависност на брзината на реакцијата од концентрациите при константна температура, и тоа на неколку температури (изотермно изведување на експериментите). Откако во испитуваниот температурен интервал ќе се утврди оваа зависност, $r(\xi)_{T=\text{const.}}$ (од типот одвоени ефекти од температурата и концентрациите, елементарна или формално елементарна кинетика, неелементарна кинетика), *вториот степен* (чекор) е математички да се опишат ефектите од температурата. Ова значи во брзинскиот израз да се определат зависностите на константите од температурата, без разлика на типот на функцијата на брзински-

от израз. Речиси без исклучок овие зависности се со експоненцијална форма или пак се Arrhenius-ова равенка, $k(T) = A \exp(-E/RT)$. Така се комплетира $r(\xi, T)$.

За добивање кинетички податоци се користат различни типови реактори. Ова е така бидејќи не постои лабораториски реактор кој би можел да биде употребен за изведување и анализа на сите типови реакции и катализатори. Лабораториски реактори кои најчесто се избираат за студирање на кинетиката на реакциите се следниве: **1) шаржен реактор** – примарно се користат за хомогените реакции, но може да се избира и за хетерогени/каталитички реакции, бидејќи добриот контакт помеѓу фазите го компензира проблемот со земање примерок за анализа; **2) диференцијален и индиферентен проточен цевен реактор** – примарно се користат за студирање на кинетиката на хетерогените, а особено каталитичките реакции; диференцијалниот реактор би се избирал за изотермно водење на процесот, додека интегралниот е подобар од аспект на неговата изведба, а исто така земањето примероци за анализа е полесно достапно; **3) проточен реактор од резервоарски тип** – особено е добар за хетерогените реакциони системи и изотермната работа поради добриот контакт помеѓу фазите и добрата контрола и распределба на температурата; ова е најдобар тип реактор за хетерогените каталитички реакции во кои катализаторот бргу се троши; одличен е за хомогените реакциони системи; **4) проточен реактор со рецикулација**, и други.

Шаржниот реактор е едноставно мал резервоар (добро познатите колби, сулфурки и сл.) кој се полни со реактантите кои потоа реагираат. Реакторот со реакционата смеса претставува затворен систем во кој волуменот на смесата е константен или пак реакторот е изведен така да дозволува промена на волуменот. Сè што е потребно да се добие како *експериментален кинетички податок е промената на досеѓот на реакцијата со времето*. Обично оваа промена се следи преку мерење на концентрацијата на еден (прости реакции) или повеќе (сложени реакции) учесници во реакцијата. Исто така, наместо составот може да се следи и промената на друго карактеристично физичко својство на некој од учесниците или пак на целиот реакционен систем, како што се електричната спроводливост, индексот на

рефракција и сл. За гасните реакциони системи можат да се следат: **1)** промената на вкупниот притисок (при $V = \text{const.}$); **2)** промената и на притисокот и на волуменот кога се менуваат и двата со текот на реакцијата; **3)** промената на волуменот (при $P = \text{const.}$). Експерименталниот шаржен реактор обично работи изотермно ($T = \text{const.}$), а за да се добијат доволно податоци за утврдување на ефектот од температурата врз брзината на реакцијата, експериментите се повторуваат на повеќе температури.

Кога за добивање експериментални кинетички податоци се користат *простоичните реактори*, тогаш се следи промената на излезната концентрација на избран учесник во реакцијата како функција од влезниот проток (влезните услови) во реакторот.

За анализа и обработка на експерименталните кинетички податоци, и преку нив изведба на кинетички израз, се користат главно добро познатите *интегрален и диференцијален метод*, но и *методите на полуживот и на почетни брзини*. Денес, кога се располага со бројни софтверски пакети за обработка на податоци, *линеарната и нелинеарната регресиона анализа* се методи кои се избираат.

На ова место нема да бидат детално покажани методите за добивање кинетички податоци (следењето на напредувањето на реакцијата), ниту пак методите за обработка и анализа на тие податоци. *Зошто?* Бидејќи добивањето кинетички податоци значи да се избере место каде ќе се случува реакцијата, а тоа место е реакторот, и како видовме, тој може да биде од различен тип! Математичкото опишување на тоа што се случува во реакторот, на процесот во него, ќе зависи од типот на реакторот! За обработка пак на кинетичките податоци добиени во избраниот тип реактор е потребна токму таа математичка форма. Затоа прво треба да се запознаеме со математичкото формулирање кое се базира на материјалните и енергетските биланси во реакторот. Откако ќе се добијат, тие равенки потоа можат да се применат за различни цели, од кои главни се дизајн на реакторот и анализа на процесот во која спаѓа и обработката на кинетичките податоци. Очекуваните равенки се нарекуваат *равенки за дизајн* и ќе бидат изведени во поглавјата што следат.

Сепак, примерите кои се однесуваат на иреверзибилна и реверзибилна реакција од прв ред, како и на иреверзибилна реакција од општ n -ти ред, би било корисно да се прикажат тука за да се стекне претстава за методологијата со која се доаѓа до брзински израз од експериментални кинетички податоци.

На пример, како ќе се анализираат и обработат кинетичките податоци добиени во шаржен реактор со $V = \text{const.}$, изотермно на неколку температури?

Кинетичките податоци се временска промена на молската концентрација на единствениот реактант A , $C_A(t)$. Бидејќи податоците се добиени изотермно на неколку температури, тие ќе бидат доволни за да се опише ефектот врз брзината на реакцијата, и тоа и од концентрацијата (концентрациите) и од температурата.

Да видиме како овие податоци ќе се обработуваат и анализираат ако претпоставиме дека тие се однесуваат поединечно на секој од избраните три типа реакции.

а) Иреверзибилна реакција од прв ред

За типична иреверзибилна реакција од прв ред се зема дисоцијацијата на реактантот A во продукти:



и, бидејќи е иреверзибилна, нејзината брзина нема да зависи ниту од бројот ниту од концентрацијата на продуктите. Ако реакцијата е од прв ред, тогаш можеме да кажеме дека брзината со која се троши реактантот A , или брзината со која опаѓа концентрацијата на A ($V = \text{const.}$!), е пропорционална на таа концентрација:

$$(-r_A) = k_A(T) C_A^{\alpha_A} = k_A(T) C_A^n \quad (94)$$

за $\alpha_A = n = 1$;

$$(-r_A) = k_A(T) C_A \equiv k(T) C_A$$

за $T = \text{const.}$;

$$(-r_A) = k_A C_A \equiv k C_A. \quad (I)$$

Сега го поставуваме прашањето: Како ќе се потврди дека податоците за $C_A(t)$ добиени во шаржниот реактор одговараат на кинетика од прв ред? Со равенката (I)? Тоа е само брзински израз! Од оваа равенка може само да се констатира дека $(-r_A)$ ќе се менува со времето, бидејќи C_A се менува со времето, но дали нивната врска ќе биде токму како што е претпоставена нема да може да се потврди само со оваа равенка! Тоа што е потребно е *уишће една равенка која ќе ја оишшува временската йромена на C_A* (поради случувањето на реакција) *во шаржен реактор со константен волумен!* Таа равенка е *молскиот биланс на реактантот A во шаржниот реактор* и изгледа вака (без изведување!):

$$-\frac{dC_A}{dt} = (-r_A). \quad (\text{II})$$

Овој молски биланс е и *равенката за дизајн на шаржен реактор со $V = \text{const.}$* Таа нема да зависи од функционалната форма на брзинскиот израз и ќе се применува за секој прост реакционен систем во овој тип реактор (поглавјето 3.2.2, вториот дел).

Со комбинирање на равенките (I) и (II) се добива бараната релација за анализа и обработка на експерименталните податоци за $C_A(t)$:

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A. \quad (\text{III})$$

Станува збор за диференцијална равенка од прв ред чие решение се добива со одвојување на променливите и потоа интегрирање во зададени граници. Равенката што ќе се добие е нејзин интегрален облик, па ако таа се користи за анализа на експерименталните кинетички податоци, велиме дека сме го избрале *интегралниот метод!* Решението на диференцијалната равенка е следното:

$$k \int_0^t dt = - \int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A},$$

$$t = 0 ; C_A = C_{Ao},$$

$$kt = -\ln \frac{C_A}{C_{Ao}} \quad (\text{IV})$$

или

$$C_A(t) = C_{Ao} e^{-kt}. \quad (\text{V})$$

Согласно со равенката (V) C_A опаѓа со времето со експоненцијална зависност, од почетната вредност C_{Ao} до $C_A \rightarrow 0$ (до целосна потрошувачка на реактантот A). Промената на концентрацијата на продуктот или продуктите (C_P) се добива од $C_A(t)$ (равенката (V)) со примена на стехиометриските корелации. За оваа реакција:

$$n_A = n_{Ao} - \xi, \text{ равенката (4) применета на реактантот A,}$$

$$C_A = C_{Ao} - (\xi/V), \text{ равенката (16) применета на реактантот A,}$$

$$(\xi/V) = (C_{Ao} - C_A),$$

$$C_P = C_{Po} + \nu_P(\xi/V),$$

за $C_{Po} = 0$:

$$C_P = \nu_P(\xi/V) = \nu_P(C_{Ao} - C_A),$$

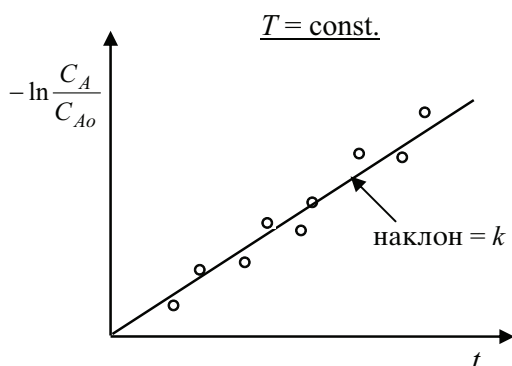
$$C_P(t) = \nu_P C_{Ao} (1 - e^{-kt}). \quad (\text{VI})$$

Ако експерименталните податоци за $C_A(t)$ следат иста експоненцијална промена како изведената равенка (V), тогаш е докажан линеарниот карактер на брзината на реакцијата, односно е докажана кинетиката од прв ред.

Графичкото претставување на експерименталните податоци за $C_A(t)$ согласно со равенката (IV) е најмногу применуваниот начин за потврда на редот на реакцијата, како и за определување вредноста на брзинската константа k . Графикот е претставен на сликата 8.

Согласно со равенката (IV) и сликата 8, очигледната *права линија, која поаѓа од координатниот почеток и поминува низ експерименталните точки*, е потврда за претпоставениот бр-

зински израз – кинетиката од прв ред. Ако пак опфатот на експерименталните точки на сликата 8 би бил подобар ако низ нив се повлече некоја крива линија, тоа би бил доказ дека реакцијата не е од прв ред и дека постапката треба да се повтори во целина со друг облик на брзинскиот израз!



Сл. 8. Линеаризација на експерименталните кинетички податоци согласно со равенката (IV), на $T = \text{const.}$

Вредноста на брзинската константа k е колку и наклонот на правата линија на графикот на сликата 8 (равенката (IV)). Но таа вредност е за избраната температура $T = \text{const.}$ За други температури, повисоки или пониски, вредноста за k се определува на ист начин: од наклонот на новите прави линии што ќе се нацртаат во ист график како на сликата 8, и тоа од експерименталните податоци за $C_A(t)$ добиени за други температури. Сите прави ќе поаѓаат од координатниот почеток распоредувајќи се во смисла *повисока температура – поголем наклон!* На сликата 9-а) е претставена линеаризација на експериментални кинетички податоци (прави согласно со равенката (IV)) за четири различни температури.

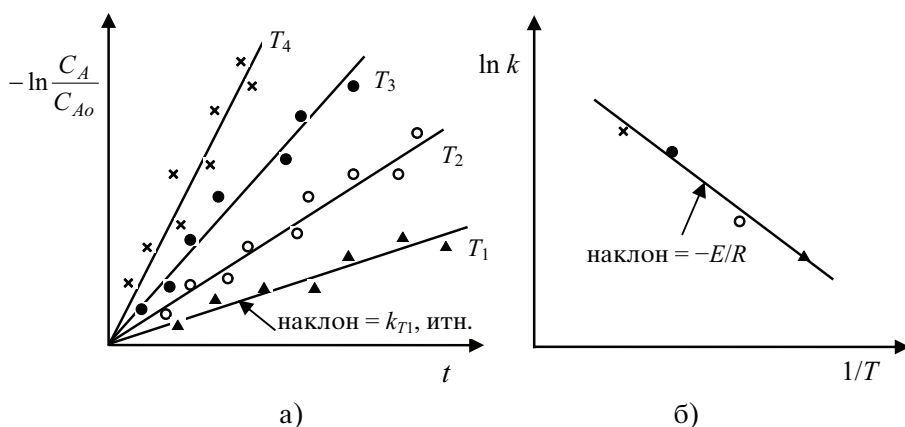
За определување на зависноста $k(T)$ се користи Arrhenius-овата равенка:

$$k(T) = A \exp(-E / RT). \quad (92)$$

Arrhenius-овите параметри A и E ќе се определат од експерименталните податоци $k(T)$ добиени од графикот на сликата 9-а). За таа цел се користи линеаризираната форма на равенката (92):

$$\ln k = \ln A - (E / RT). \quad (\text{VII})$$

Типичен график за оваа зависност е прикажан на сликата 9-б). Од наклонот на правата се определува параметарот E (активациона енергија), додека од отсекокот на ординатата, за $T \rightarrow \infty$, се определува вредноста на предекспоненцијалниот фактор A .



Сл. 9. а) Линеаризација на експерименталните кинетички податоци за различни температури. б) Графичко претставување на Arrhenius-овата равенка

Со двата чекора, првиот за потврдување на претпоставениот ред на реакцијата (прв ред) и вториот за определување температурна зависност на брзинската константа (експоненцијална), се обезбедија податоците потребни за комплетирање на брзинскиот израз за иреверзибилната реакција:

$$(-r_A) = A \exp(-E / RT) C_A.$$

И сето тоа го добивме врз база на обработка, со интегралниот метод, на експерименталните податоци за $C_A(t)$ добиени во лабораториски шаржен реактор!

б) Реверзибилна реакција од прв ред

Типичен пример за проста реверзибилна реакција од прв ред е реакцијата со еден реактант и еден продукт, што основано сугерира таква кинетика. Веќе знаеме како изгледа стехиометриската равенка за овој тип реакција (на пример некоја изомеризација!):



Што се однесува до брзината на реакцијата, тоа е нето-брзина и се претставува како разлика помеѓу брзините на права и повратна реакција, чии брзински изрази одразуваат кинетика од прв ред:

$$\begin{aligned} r &= r_1 - r_2; & r_1 &= k_1(T)C_A; & r_2 &= k_2(T)C_B; \\ r &= k_1(T)C_A - k_2(T)C_B. \end{aligned} \quad (\text{VIII})$$

Ако сега претпоставиме дека податоците за $C_A(t)$ добиени во шаржниот реактор се однесуваат на ваков тип реакција, тогаш тие треба да се тестираат со брзинскиот израз даден со равенката (VIII). Бидејќи реакциониот систем е прост, и во овој случај мерената концентрација само на реактантот A ќе биде доволна за примена на равенката за дизајн на шаржниот реактор, односно равенката (II). Со оглед на еднаквоста на стехиометриските коефициенти, ќе биде сосема сеедно дали ќе се примени $(-r_A)$ или r_B или пак r (види ја равенката (111)):

$$\begin{aligned} (-r_A) &= r_B = r = -\frac{dC_A}{dt}; \\ -\frac{dC_A}{dt} &= k_1(T)C_A - k_2(T)C_B. \end{aligned} \quad (\text{IX})$$

Но за разлика од иреверзибилната реакција од прв ред, во овој случај во брзинскиот израз се појавуваат концентрациите и на A и на B ! Сега, за да се добие израз преку единствена променлива, можеме да избираме помеѓу досегот на реакцијата, степенот на конверзија или пак концентрацијата на A . Ова всушност

значи дека треба да се состави стехиометриска таблица! За таа цел ќе ја користиме општата стехиометриска таблица претставена во табелата 3. Резултатот е следен:

$$\xi: \quad C_A = C_{Ao} - (\xi/V); \quad \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}; \quad (X_\xi)$$

$$\text{за } C_{Bo} = 0: \quad C_B = (\xi/V) (= C_{Ao} - C_A).$$

$$X: \quad C_A = C_{Ao} (1 - X); \quad \frac{dC_A}{dt} = -C_{Ao} \frac{dX}{dt}; \quad (X_X)$$

$$\text{за } C_{Bo} = 0: \quad C_B = C_{Ao} X.$$

$$C_A: \quad C_A \quad (X_{C_A})$$

$$\text{за } C_{Bo} = 0: \quad C_B = C_{Ao} - C_A.$$

Со замена на изразите (X) во равенката (IX), и тоа секој поединечно, се добиваат следниве диференцијални равенки што треба да се решат:

$$\xi: \quad \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{d}{dt}(\xi/V) = k_1(T)[C_{Ao} - (\xi/V)] - k_2(T)(\xi/V). \quad (XI_\xi)$$

$$X: \quad C_{Ao} \frac{dX}{dt} = k_1(T)[C_{Ao}(1 - X)] - k_2(T)C_{Ao}X. \quad (XI_X)$$

$$C_A: \quad -\frac{dC_A}{dt} = k_1(T)C_A - k_2(T)(C_{Ao} - C_A). \quad (XI_{C_A})$$

Сега секоја од равенките (XI) е диференцијална равенка од прв ред со променливи кои можат да се одвојат и потоа да се изврши интегрирање за условите:

$$T = \text{const.}; \quad k_1(T) \equiv k_1; \quad k_2(T) \equiv k_2;$$

$$t = 0;$$

$$\xi = 0; \quad X = 0; \quad C_A = C_{Ao}.$$

Решението на равенките (XI) е како што следи:

$$\xi: \quad (\xi/V)(t) \equiv (\xi/V) = \frac{k_1 C_{Ao}}{k_1 + k_2} \left[1 - e^{-(k_1 + k_2)t} \right]. \quad (\text{XII}_{\xi})$$

$$X: \quad X(t) \equiv X = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \left[1 - e^{-(k_1 + k_2)t} \right]. \quad (\text{XII}_X)$$

$$C_A: \quad C_A(t) \equiv C_A = \frac{k_2 C_{Ao}}{k_1 + k_2} + \frac{k_1 C_{Ao}}{k_1 + k_2} e^{-(k_1 + k_2)t}. \quad (\text{XII}_{C_A})$$

Да се тестираат експерименталните податоци за $C_A(t)$ со равенките (XII) значи да го применуваме интегралниот метод и треба да докажеме дека тие функционални облици се коректни, и тоа за сите испитувани температури. Проблемот е во тоа што равенките (XII) не се со облик погоден за нивна линеаризација, а во исто време тие содржат две брзински константи кои треба да се определат од само една равенка! Затоа ќе се потсетиме на поставката дека брзинскиот израз за реверзибилната реакција мора да ја опишува и рамнотежната состојба! Тоа значи дека на секоја испитувана температура можеме да ја дефинираме рамнотежата и потоа да ја употребиме за изведување нови равенки компатибилни на равенките (XII). Рамнотежните концентрации C_{Ae} и C_{Be} за $T = \text{const.}$ ќе бидат:

$$r = 0 = k_1 C_{Ae} - k_2 C_{Be} \quad (\text{XIII})$$

$$C_{Be} = C_{Ao} - C_{Ae} \quad (\text{XIV}) \text{ од } (X_{C_A})$$

$$k_1 C_{Ae} - k_2 (C_{Ao} - C_{Ae}) = 0 \quad (\text{XV})$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{Ao} - C_{Ae}}{C_{Ae}} = K_C \quad (\text{XVI})$$

$$C_{Ae} = \frac{k_2 C_{Ao}}{k_1 + k_2} \quad (\text{XVII})$$

Ако равенката (XIII) ја извадиме од равенката (VIII) и ако во разликата ги примениме равенките (X_{C_A}) и (XIV), ќе се добие следнава равенка:

$$\begin{aligned}(r - 0) &\equiv r = k_1(C_A - C_{Ae}) - k_2(C_B - C_{Be}) \\ r &= (k_1 + k_2)(C_A - C_{Ae})\end{aligned}\quad (\text{XVIII})$$

Вака дефинираниот брзински израз (само преку молските концентрации, актуелна и рамнотежна, на A) го комбинираме со равенката (IX), со што се добива следнава диференцијална равенка:

$$-\frac{dC_A}{dt} = r = (k_1 + k_2)(C_A - C_{Ae}), \quad (\text{XIX})$$

чие решение:

$$\frac{C_A - C_{Ae}}{C_{Ao} - C_{Ae}} = e^{-(k_1 + k_2)t} \quad (\text{XX})$$

може да се претвори во линеарна зависност која лесно ќе се споредува со експерименталните резултати:

$$-\ln \frac{(C_A - C_{Ae})}{(C_{Ao} - C_{Ae})} = (k_1 + k_2)t. \quad (\text{XXI})$$

Како што се гледа, равенката (XXI) е слична со равенката (IV), па и начинот на кој ќе се црта и интерпретира графикот ќе биде сличен. Во сите комбинации се појавува сумата $(k_1 + k_2)$, па таа е мера за брзината со која системот се доближува до рамнотежа, додека односот k_1/k_2 е тој што ја диктира рамнотежната состојба. Потребно е уште да се упати на комбинацијата на равенките (XX) и (XVI) за да се сугерира како ќе се определат двете брзински константи откако претходно е определена нивната сума: преку вредноста на рамнотежната константа K_C на таа температура! Зависностите на k_1 и k_2 од температурата, поединечно, се определуваат по иста постапка како што тоа беше направено за брзинската константа за иреверзибилната реакција преку равенката (VII).

Едноставно е да се докаже дека изразите (XVII) и (XX) се во согласност со изразот (XII_{C_A}) , и дека изразот (XX) може лесно да се трансформира во временска промена на досегот на реакцијата или на степенот на конверзија (со помош на релациите (X_ξ) и (X_X)):

$$\xi: \quad \frac{\xi_e - \xi}{\xi_e} = e^{-(k_1 + k_2)t}; \quad (\text{XX}_\xi)$$

$$X: \quad \frac{X_e - X}{X_e} = e^{-(k_1 + k_2)t}. \quad (\text{XX}_X)$$

Заклучок: Потврдата за тоа дали разгледуваната реакција е реверзибилна од прв ред се добива кога ќе се покаже дека кој било од изразите (XII – сите) или (XX – сите) со доволна сигурност ги корелираат експерименталните резултати, во овие примери $C_A(t)$.

в) Иреверзибилна реакција од n -ти ред

Сега да анализираме иреверзибилна реакција од n -ти ред. Реакцијата може да биде различна, со еден или повеќе реактанти и со еден или повеќе продукти, но ќе разгледаме реакција кога врз нејзината брзина влијание има само еден од единствениот или еден од повеќето реактанти. Типичен случај, сепак, е реакција со еден реактант (повторно некоја дисоцијација!). Стехиометријата би била $A \rightarrow \text{продукти}$, додека зависноста на брзината на реакцијата од концентрацијата на единствениот реактант A би била од n -ти ред. Брзинскиот израз ќе има облик:

$$\begin{aligned} (-r_A) &= k_A(T) C_A^n \equiv k C_A^n; \\ T &= \text{const.}; \quad (-r_A) = k C_A^n. \end{aligned} \quad (\text{XXII})$$

Комбинирајќи ги равенките (XXII) и (II), се добива диференцијалната равенка:

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^n, \quad (\text{XXIII})$$

чие решение за $t = 0$ и $C_A = C_{Ao}$ е следново:

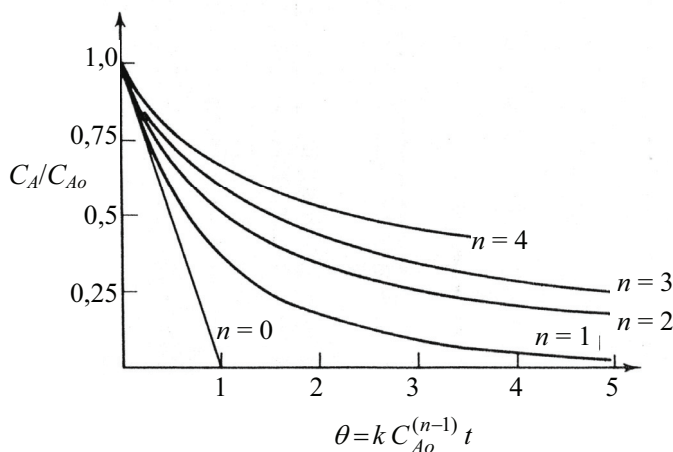
$$C_A^{(1-n)} - C_{Ao}^{(1-n)} = (n-1)k t$$

или

$$C_A(t) \equiv C_A = C_{Ao} \left[1 + k C_{Ao}^{(n-1)} (n-1)t \right]^{-1/(n-1)},$$

$$C_A(t) / C_{Ao} = [1 + (n-1)\theta]^{1/(1-n)}; \quad \theta = k C_{Ao}^{(n-1)} t. \quad (\text{XXIV})$$

Равенката (XXIV) има смисла само за вредностите $n \neq 1$, бидејќи за граничниот случај $1/(n-1) \rightarrow \infty$ оваа равенка се трансформира во равенката (IV). На сликата 10 е прикажан текот на реакцијата за различни вредности C_A/C_{Ao} .



Сл. 10. Опаѓање на концентрацијата на реактантот A со случување иреверзибилна реакција од n -ти ред

Равенка која ќе се усогласува со експерименталните податоци за $C_A(t)$ е равенката (XXIV). Со оглед на формата на равенката, главно се користи методот „проба и грешка“, односно се задаваат вредности за редот на реакцијата сè додека експерименталните резултати не се усогласат со равенката. Но со денешните софтвери тоа е брза процедура! Откако ќе се утврди редот на реакцијата и се определат вредностите за брзинската константа, за сите температури за кои се располага со експериментални податоци за $C_A(t)$, се изведува зависноста $k(T)$ со примена на равенката (VII).

Конечно се комплетира брзинскиот израз:

$$(-r_A) = k(T) C_A^n = A \exp(-E / RT) C_A^n. \quad (\text{XXV})$$

Важно: Брзинскиот израз со кој ќе се обработуваат (тестираат или проверуваат) експерименталните кинетички податоци може да биде едноставен или сложен. Обликоот на брзинскиот израз и типот на реакторот во кој се добиени податоците одлучуваат за изборот на методот за нивна обработка. Тоа ќе бидат интегралниот метод (како во горепокажаниите примери), диференцијалниот метод или некој друг од споменатите методи.

4.5. Брзински израз и стехиометријата

Во поглавјето 4.4 веќе имавме потреба од стехиометриските корелации за да можеме брзинскиот израз кој ги вклучуваше концентрациите на два учесника во реакцијата да го претставиме преку единствена променлива. Исто така во поглавјето 3.8, кога познатата вредност на рамнотежната константа требаше да ја употребиме за да го изразиме рамнотежниот состав во однос на секој учесник, а која ги вклучуваше концентрациите на сите (три) учесници во реакцијата, беше потребно константата да се изрази преку единствена променлива. И во двата случаја стануваше збор за прост реакционен систем (или проста реакција) чија целосност се опишува со една стехиометриска равенка, една рамнотежна константа и еден брзински израз. Единствената променлива беше досегот на реакција, или, поспецифично, степенот на конверзија. Значи, потребната дополнителна релација е онаа помеѓу концентрациите од која било дефиниција (интензивни променливи) и досегот на реакција (на екстензивна или интензивна база), односно степенот на конверзија.

Кога брзинскиот израз вклучува концентрации на повеќе од еден учесник во реакцијата (реактант/реактанти или и продукти), а може да биде со функционална форма од различен вид (со одвоени ефекти, неелементарна и др.), по сите прикажани општи изразувања ќе се определиме за општ облик од следниов вид:

$$(-r_A) = k(T)[f(C_A, C_B, \dots)] \quad (116)$$

или

$$(-r_A) = f[k_1(T), k_2(T), \dots, C_A, C_B, \dots]. \quad (117)$$

За да може изразите (116) и (117) да се трансформираат во зависности од само една променлива (во делот на концентрациите!), потребните дополнителни релации се:

$$C_i = C_i(\xi)$$

или

$$C_i = C_i(X).$$

Комбинацијата на брзинските изрази и дополнителните релации $C_i(\xi)$ и $C_i(X)$, кои се добиваат преку основната стехиометриска корелација (5) и дефинициите за концентрација, дава брзински изрази од типот:

$$(-r_A) = k(T) g_{\xi}(\xi)$$

или

(116₁)

$$(-r_A) = k(T) g_X(X);$$

$$(-r_A) = f_{\xi}[k_1(T), k_2(T), \dots \xi] \equiv f_{\xi}(\xi, T)$$

или

(117₁)

$$(-r_A) = f_X[k_1(T), k_2(T), \dots X] \equiv f_X(X, T).$$

За да се добијат брзинските изрази од типот (116₁) и (117₁), најдобро е прво да се состави стехиометриска таблица за анализираната реакција, а потоа да се примени за замена на концентрациите со изрази преку досегот на реакцијата или степенот на конверзијата.

Во поглавјето 2.5 е покажана потребата и улогата на стехиометриската таблица и начинот како таа се составува. Во табелата 2 е прикажана стехиометриска таблица за најчесто земаониот пример за стехиометрија на реакција, додека табелата 3 е стехиометриска таблица за реакција со општа стехиометрија (равенката (3)). И двете табели се однесуваат на прост затворен реакционен систем со константен волумен на реакционата смеса. Но ќе имаме ситуации кога волуменот може да се менува со текот на реакцијата и, бидејќи тој влегува во дефинициите за концентрациите, ќе биде потребно да се формира нова стехиометриска таблица, за затворен систем со променлив волумен.

Кога пак станува збор за стехиометриска таблица за отворен реакционен систем (проточни реактори), треба да се води сметка за тоа дали волуменскиот проток е константен или се менува од влезот до излезот од реакторот, бидејќи во отворените системи тој влегува во дефинициите за концентрациите. Оттука може да се разбере дека за реакцијата со општа стехиометрија (равенката (3)) треба да се изведат најмалку четири општи стехиометриски таблица:

1) за **затворен систем со $V = \text{const.}$** (Тоа е таблица за шаржен реактор која е веќе дадена во табелата 3, но ќе биде повторена заради вклучување на степенот на конверзија.);

2) за **затворен систем со V променливо** (Тоа е таблица за шаржен реактор чија конструкција дозволува промена на волуменот со текот на реакцијата.);

3) за **отворен систем со константен волуменски проток, $v_o = v = \text{const.}$** (Тоа е таблица за проточен реактор.);

4) за **отворен систем со променлив волуменски проток** (Тоа е, исто така, таблица за проточен реактор).

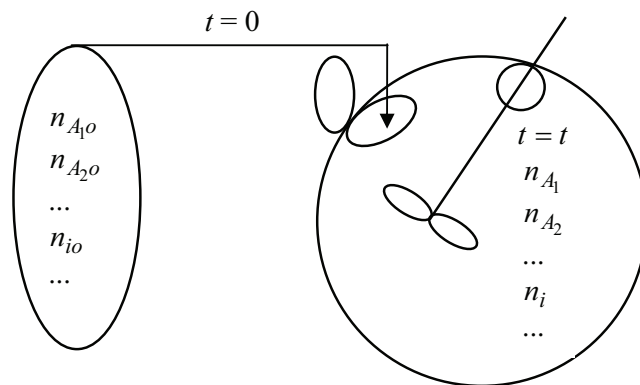
Сите таблица ќе можат директно да се применат за добивање брзински изрази од типот (116₁) и (117₁), кои потоа би биле применувани за анализа и обработка на кинетички податоци добиени во соодветниот тип реактор, или пак таквите изрази би биле применувани за дизајн на шаржните, односно проточните реактори.

4.5.1. Стехиометриска таблица за затворен систем со $V = \text{const.}$

Брзински израз за шаржен реактор со $V = \text{const.}$

На сликата 11 е прикажан **шаржен реактор со $V = \text{const.}$** , во кој ќе се изведува реакцијата дадена со равенката (3), $\sum_{i=1}^N \nu_i A_i = 0$.

За време $t = 0$ го отвораме реакторот и го полниме со учесниците во реакцијата $A_1, A_2, A_3, \dots, A_N$, како и со инертите I (општ случај, може и не мора да има инерти) во количини изразени во молови, $n_{A_{10}}, n_{A_{20}}, \dots, n_{A_{N0}}$ и n_I .



Сл. 11. Шематски приказ на шаржен реактор со $V = \text{const}$.

Првата колона во стехиометриската таблица е опис на учесниците во реакцијата, а *вторава колона* ги покажува нивните почетни количини во молови, n_{io} . *Третава колона* ќе ја претставува количината на секој учесник по одреден степен случена реакција како функција од досегот на реакцијата, $n_i(\xi)$. Оваа колона се формира со примена на корелацијата (4). *Четвртата колона*, може и не мора да се формира, ќе ја покажува промената на количината на секој учесник до одреден степен случена реакција, $\Delta n_i(\xi) = (n_i(\xi) - n_{io})$. Втората, третата и четвртата колона завршуваат со суми, и тоа:

втора колона:
$$n_{To} = \sum n_{io} ;$$

трета колона:
$$n_T \equiv n_T(\xi) = \sum n_i(\xi) ; \quad (118)$$

четврта колона:
$$(\Delta n)_T \equiv (\Delta n)_T(\xi) = \sum [\Delta n_i(\xi)] .$$

Од петтата колона па натаму се претставуваат концентрациите (по различни дефиниции) на сите учесници како функција од досегот на реакцијата. Бидејќи брзинските изрази најчесто вклучуваат молски концентрации, а за гасните реакциони системи понекогаш и парцијални притисоци, петтата колона ќе ја претставува зависноста на молските концентрации од досегот на

реакцијата, $C_i(\xi)$, додека шестата колона зависноста на парцијалните притисоци од досегот на реакцијата, $p_i(\xi)$. Примената на дефиницијата на молските удели за да се изрази составот е повеќе интересна за опишување на рамнотежната состојба, затоа нема да биде прикажана во оваа таблица. Впрочем, молските удели се прикажани во стехиометриската таблица дадена во табелата 3: потребно е само уште да се изразат преку степенот на конверзија!

За да се формира *петтиата колона*, ја користиме релацијата (16), односно ја применуваме дефиницијата за молска концентрација (7) за секој ред во оваа колона. Да се потсетиме дека равенката (16) се однесува на затворен систем со $V = \text{const.}$! *Шаржниот реактор е затворен систем* и најчесто е со „крута“ конструкција (со дефиниран работен волумен кој не може да се менува). За оваа варијанта веламе дека е тоа *шаржен реактор со константен волумен во кој не може да се менува ниту волуменот ниту густината*. Кога реакциониот систем е во *течна фаза* (реакции во раствори), без разлика на тоа дали вкупниот број молови ќе се менува со текот на реакцијата или не (ова се изразува како: $\sum \nu_i = 0$ или $\sum \nu_i \neq 0$), волуменот на реакционата смеса останува константен. Исклучок се полимеризационите реакции. За реакција во *гасна фаза* во ваков тип реактор, дури и кога станува збор за систем со променлив вкупен број молови, волуменот сепак останува непроменлив, бидејќи не може да се менува! Но затоа ќе се менуваат притисокот и температурата или само притисокот ако реакцијата се случува изотермно. Сепак, за реакција во гасна фаза со $\sum \nu_i = 0$, изведена изотермно во овој тип реактор, и притисокот ќе остане константен. Значи, за оваа конструкција на шаржен реактор молската концентрација ќе се дефинира согласно со релацијата (16)!

За да се формира *шестата колона*, во која се парцијалните притисоци како зависност од досегот на реакцијата, $p_i(\xi)$, едноставно ќе ги примениме изразите дадени со равенките (14) или (15), зависно од тоа дали смесата се однесува како идеална или неидеална:

$$p_i(\xi) = C_i(\xi) RT \quad (14)$$

$$p_i(\xi) = C_i(\xi) Z_i RT . \quad (15)$$

Според тоа, колоната шест се формира од колоната пет! Сумирањата по овие колони ќе ги дадат вкупната молска концентрација, $C_T(\xi)$, и вкупниот притисок, $P(\xi)$.

Колоните што ќе следат: *седма, осма, девејџа и десетџа*, се еквивалентни на третата, четвртата, петтата и шестата колона и се однесуваат на истите квалитети, но како зависности од *сџејеноџ на конверзија*! За оваа цел прво треба да се избере учесник во реакцијата за кој ќе се примени дефиницијата за степенот на конверзија. Тоа мора да биде *реакџанџ кој ќе џреџсџавува база за џресмеџки*. Ако во реакцијата учествуваат повеќе од еден реактант, тогаш се поставува прашањето кој реактант ќе биде избран како база за пресметки. По правило се избира реактантот кој е во стехиометриски кусок во однос на другите реактанти. Овој реактант се нарекува *лимитџирачки реакџанџ*. За нашата општа стехиометриска шема ќе земеме дека реактантот A_1 , чиј стехиометриски коефициент е ν_1 , е лимитирачкиот реактант. Степенот на конверзија во однос на A_1 , согласно со дефиницијата (22), е:

$$X_{A_1} \equiv X = \frac{n_{A_1o} - n_{A_1}}{n_{A_1o}}. \quad (119)$$

Сега ја бараме врската помеѓу степенот на конверзија и досегот на реакцијата, за што ја користиме релацијата $n_{A_1}(\xi)$ од третата колона:

$$n_{A_1} = n_{A_1o} + \nu_1 \xi. \quad (120)$$

Од комбинацијата на равенките (119) и (120) следува:

$$\xi = \frac{n_{A_1o}}{-\nu_1} X. \quad (121)$$

Да се потсетиме: стехиометриските коефициенти на реактантите се негативни, така што изразот (121) секако дефинира позитивни вредности и за досегот на реакцијата и за степенот на конверзија!

Со замена на релацијата (121) во секој ред на колоните 3, 4, 5 и 6 се добиваат нови еквивалентни колони од 7 до 10. На пример, $n_i(X)$ во седмаиџа колона се добива од $n_i(\xi)$ од третата колона:

$$\begin{aligned} n_{A_1}(X) &= n_{A_{1o}} + v_1 \left[n_{A_{1o}} \frac{X}{-v_1} \right] = n_{A_{1o}}(1-X); \\ n_{A_2}(X) &= n_{A_{2o}} + v_2 \left[n_{A_{1o}} \frac{X}{-v_1} \right] = n_{A_{2o}} + n_{A_{1o}} \frac{v_2}{-v_1} X = n_{A_{2o}} + v_{2/1} n_{A_{1o}} X; \\ \frac{v_2}{-v_1} &\equiv v_{2/1}; \quad \frac{v_i}{-v_1} \equiv v_{i/1}; \\ n_i(X) &= n_{A_{io}} + v_{i/1} n_{A_{1o}} X \equiv n_{io} + v_{i/1} n_{A_{1o}} X. \end{aligned} \quad (122_n)$$

Исто така $C_i(X)$ во девеиџаиџа колона се добиваат од $C_i(\xi)$ од петтата колона:

$$\begin{aligned} C_{A_1}(X) &= C_{A_{1o}} + v_1(\xi/V) = C_{A_{1o}} + v_1(1/V) \frac{n_{A_{1o}}}{-v_1} X = C_{A_{1o}}(1-X); \\ C_{A_2}(X) &= C_{A_{2o}} + v_2(\xi/V) = C_{A_{2o}} + v_2(1/V) \frac{n_{A_{1o}}}{-v_1} X = \\ &= C_{A_{2o}} + \frac{v_2}{-v_1} C_{A_{1o}} X \equiv C_{A_{2o}} + v_{2/1} C_{A_{1o}} X; \\ C_i(X) &= C_{A_{io}} + v_{i/1} C_{A_{1o}} X \equiv C_{io} + v_{i/1} C_{A_{1o}} X. \end{aligned} \quad (122_c)$$

Комплетирана општа стехиометриска таблица за затворен систем со $V = \text{const.}$ (шаржен реактор со $V = \text{const.}$) е дадена во табелата 4. Оваа таблица има 10 колони и $(1+N+1+1)$ редови (N за учесниците во реакцијата, еден за опис, еден за инертите и еден за сумирањата).

Забелешки кон стехиометриската таблица (таб. 4):

1) За реакционен систем со $\sum \nu_i = 0$ (вкупниот број молекули не се менува со текот на реакцијата) во сите сумирања ќе се анулираат вторите членови и ќе се добие: $n_T = n_{T0}$; $(\Delta n)_T = 0$; $C_T = C_{T0}$; $P_T = P_0$.

2) За упростување на изразите $n_i(X)$ и $C_i(X)$ се дефинира параметарот θ_i , кој претставува однос на почетните количини во молекули или почетните молски концентрации на учесникот A_i и избраниот учесник како база за пресметки, во овој случај A_1 :

$$\theta_{A_i} \equiv \theta_i = n_{i0} / n_{A_1 0} = C_{i0} / C_{A_1 0}. \quad (123)$$

Така, наместо да пишуваме, на пример:

$$n_{A_3} = n_{A_3 0} + (\nu_{3/1})n_{A_1 0}X \quad \text{или} \quad C_{A_3} = C_{A_3 0} + (\nu_{3/1})C_{A_1 0}X,$$

овие изрази, преку θ_i , би изгледале вака:

$$\theta_{A_3} \equiv \theta_3 = n_{A_3 0} / n_{A_1 0} = C_{A_3 0} / C_{A_1 0}$$

$$n_{A_3} = n_{A_1 0}(\theta_3 + \nu_{3/1}X) \quad \text{или} \quad C_{A_3} = C_{A_1 0}(\theta_3 + \nu_{3/1}X)$$

или обопштено:

$$n_i = n_{A_1 0}(\theta_i + \nu_{i/1}X) \quad \text{или} \quad C_i = C_{A_1 0}(\theta_i + \nu_{i/1}X). \quad (123\theta)$$

3) Колоните $p_i(\xi)$ или $p_i(X)$ можат да бидат употребени за дефинирање на релацијата ξ или X со вкупниот притисок P . Молските удели, од друга страна, се дефинираат преку колоните 3 и 5, или пак 7 и 9. За таа цел се користат следниве релации:

$$\text{молски удел} - \xi \text{ или } X: \quad y_i = n_i/n_T = C_i/C_T; \quad (9)$$

$$\begin{aligned} y_i &= n_i(\xi)/n_T(\xi) = n_i(X)/n_T(X) = \\ &= C_i(\xi)/C_T(\xi) = C_i(X)/C_T(X), \end{aligned}$$

$$\text{молски удел} - \text{парцијален притисок:} \quad p_i = y_i P. \quad (13)$$

4.5.1.1. Пример 5

Во овој пример ќе биде прикажана примената на стехиометриската таблица од табелата 4 за да трансформираме бр-

зински израз во зависност од само една променлива (досегот на реакцијата или степенот на конверзија). Избраната реакција е со следната стехиометрија:



додека брзинскиот израз е со облик:

$$(-r_A) = k(T)C_A C_B. \quad (\text{II})$$

Ќе претпоставиме дека реакцијата се случува во гасна фаза во присуство на инерти, изотермно, во шаржен реактор со константен волумен.

За трансформирање на брзинскиот израз преку единствена променлива ќе ги направиме следниве чекори:

Прво, ја изведуваме стехиометриската таблица за овој реакционен систем преку општата стехиометриска таблица прикажана во табелата 4. (Или можеме да составиме стехиометриска таблица сосема од почеток, без примена на табелата 4! Тогаш таквата таблица ќе биде валидна само за овој пример!)

За реакцијата (I), согласно со табелата 4, ќе ги запишеме следниве релации:

$$\begin{aligned} A &\equiv A_1, & \nu_A &\equiv \nu_1 = -2; \\ B &\equiv A_2, & \nu_B &\equiv \nu_2 = -1; \\ C &\equiv A_3, & \nu_C &\equiv \nu_3 = 2; \\ I &\equiv I, \end{aligned} \quad (\text{III})$$

$$\sum \nu_i = 2 - 2 - 1 = -1 \neq 0; \quad \delta = \frac{\sum \nu_i}{(-\nu_1)} = \frac{-1}{2} = -1/2.$$

Бидејќи $\sum \nu_i \neq 0$, а реакцијата е во гасна фаза и се случува во затворен систем (во шаржен реактор) со константен волумен, заклучок е дека при изотермна работа, поради промената на вкупниот број молови, ќе мора да се менува притисокот! И тоа така што притисокот ќе се намалува, бидејќи се намалува вкупниот број молови!

Понатаму ќе претпоставиме дека на почетокот имаме само реактанти и инерти, од што следува:

$$n_{Co} = 0; \quad n_{Io} \equiv n_I.$$

Како база за пресметки ќе го избереме реактантот A . (Да се направи обид да се види како изведбите што следат би изгледале со B како избран реактант!) Изборот на A е случаен, бидејќи не се дадени податоци од кои ќе се оцени кој од двата реактанта е лимитирачки! Степенот на конверзија во однос на A ќе изгледа вака:

$$X_A \equiv X = \frac{n_{Ao} - n_A}{n_{Ao}}; \quad n_{Ao} - n_A = n_{Ao}X, \quad (IV)$$

додека релацијата со досегот на реакцијата ќе биде:

$$\begin{aligned} n_A(\xi) &\equiv n_A = n_{Ao} - 2\xi, & n_{Ao} - n_A &= 2\xi; \\ \xi &= \frac{n_{Ao}}{2}X; & (\xi/V) &= \frac{C_{Ao}}{2}X. \end{aligned} \quad (V)$$

Видео, користејќи ги покажаните, специфични за овој пример релации (III) и (V), како и табелата 4, составуваме стехиометриска таблица само во однос на колоните 1–5, 9 и 10:

1(1)	2(2)	3(3)	4(4)	5(5)	6(9)	7(10)
Комп.	n_{io}	$n_i(\xi)$	$\Delta n_i(\xi)$	$C_i(\xi)$	$C_i(X)$	$p_i(X) = C_i(X)RT$
A	n_{Ao}	$n_{Ao} - 2\xi$	-2ξ	$C_{Ao} - 2(\xi/V)$	$C_{Ao}(1-X)$	$p_{Ao}(1-X)$
B	n_{Bo}	$n_{Bo} - \xi$	$-\xi$	$C_{Bo} - (\xi/V)$	$C_{Bo} - (1/2)C_{Ao}X$	$p_{Bo} - (1/2)p_{Ao}X$
C	0	2ξ	2ξ	$2(\xi/V)$	$C_{Ao}X$	$p_{Ao}X$
I	n_{Io}	$n_I = n_{Io}$	–	C_I	C_I	$p_I = p_{Io}$
Σ	$n_{To} = \Sigma n_{io}$	$n_T = \Sigma n_i + n_I = n_{To} - \xi$	$(\Delta n)_T = \Sigma \Delta n_i = -\xi$	$C_T = \Sigma C_i + C_I = C_{To} - (\xi/V)$	$C_T = \Sigma C_i + C_I = C_{To} - (1/2)C_{Ao}X$	$\Sigma p_i = P_T = P = P_o - (1/2)p_{Ao}X = P_o[1 - (1/2)y_{Ao}X]$

Трето и конечно, можеме да го изведеме брзинскиот израз како зависност само од ξ или само од X :

$$\begin{aligned} (-r_A) &= k C_A C_B \\ &= k [C_{Ao} - 2(\xi/V)][C_{Bo} - (\xi/V)] \\ &\equiv k g_\xi(\xi) \end{aligned} \quad (VI)$$

или

$$\begin{aligned}
 (-r_A) &= k C_A C_B \\
 &= k [C_{Ao}(1-X)] [C_{Bo} - (1/2)C_{Ao}X] \\
 &\quad \text{за } \theta_B = C_{Bo} / C_{Ao} \\
 &= k [C_{Ao}(1-X)] [C_{Ao}(\theta_B - X/2)] \\
 &= k C_{Ao}^2 (1-X)(\theta_B - X/2) \\
 &\equiv k g_X(X).
 \end{aligned} \tag{VII}$$

Ако за истата оваа реакција се следи промената на вкупниот притисок со текот на реакцијата ($V = \text{const.}$, $\sum \nu_i \neq 0$, шаржен реактор!), тогаш брзинскиот израз може да се побара како зависност:

$$(-r_A) = k g_P(P).$$

Да се потсетиме, функционалниот облик на веќе еднаш добиениот брзински израз не се менува ако се промени дефиницијата за концентрација вклучена во него! Што е потребно? Само да се најде врската помеѓу вкупниот притисок и досегот на реакцијата или степенот на конверзија и да се замени во изразите за $(-r_A)$! Во седмата колона од стехиометриската таблица се дадени $p_i(X)$, а во сумирањето е добиен $P(X)$. Како што се гледа, со напредувањето на реакцијата вкупниот притисок се намалува затоа што се намалува вкупниот број молови. Со комплетирање на реакцијата ($X = 1,0$) вкупниот притисок би достигнал вредност $P = P_o - (p_{Ao}/2) = P_o(1 - y_{Ao}/2)$, и тоа би била најниската вредност за вкупниот притисок или најголемата промена на вкупниот притисок.

Тргувајќи од изразот за вкупниот притисок изведен во колоната 7 во стехиометриската таблица:

$$P = P_o - (1/2)p_{Ao}X,$$

се добива врската помеѓу вкупниот притисок и конверзијата:

$$X = \frac{(P_o - P)}{(1/2)p_{Ao}} = \frac{2}{y_{Ao}} \frac{P_o - P}{P_o} \equiv \frac{P_o - P}{P_{Ao}/2}. \tag{VIII}$$

Забелешка: Посредно може да се бара и врската вкупен притисок–досег на реакцијата преку врската досег на реакцијата–степен на конверзија!

Сега врската $X-P$, изразот (VIII), ја заменуваме во секој ред од колоната 6 во стехиометриската таблица. Се добиваат релациите $C_i(P)$, кои ги заменуваме во брзинскиот израз. Се добива следнава зависност за $(-r_A)$:

$$\begin{aligned} (-r_A) &= k C_{Ao}^2 (1-X)(\theta_B - X/2) \\ &= k C_{Ao}^2 \left(1 - \frac{P_o - P}{p_{Ao}/2}\right) \left(\theta_B - \frac{1}{2} \frac{P_o - P}{p_{Ao}/2}\right) \\ &= k g_P(P). \end{aligned} \quad (IX)$$

Ако се изврши замената $C_{Ao} = p_{Ao}/RT$ и ако се земе дека односот на реактантите е стехиометриски, $\theta_B = C_{Bo}/C_{Ao} = 1/2$, тогаш се добива конкретна форма на брзинскиот израз за оваа реакција, и тоа:

$$\begin{aligned} (-r_A) &= \frac{k}{(RT)^2} \frac{1}{2} [p_{Ao}^2 - 4p_{Ao}(P_o - P) + 4(P_o - P)^2] \\ k_P &= k \frac{1}{(RT)^2} \\ (-r_A) &= k_P \frac{1}{2} (p_{Ao} - 2P_o + 2P)^2 \equiv k_P g_P(P). \end{aligned} \quad (X)$$

Дека сите изрази за брзината на реакцијата се еквивалентни и ја одразуваат и почетната и крајната состојба на системот, може да се провери, на пример, преку условот за комплетирање на реакцијата, а тој е $C_A = 0$. Кога е задоволен овој услов, тогаш $X = 1,0$, па согласно со равенката (V) $(\xi/V) = (C_{Ao}/2)$, додека $P_T = P = (P_o - p_{Ao}/2)!$ Сите три услови се изведени за стехиометриски однос на реактантите, т.е. $\theta_B = C_{Bo}/C_{Ao} = 1/2$. Со сите брзински изрази за брзината на реакцијата би се добила вредност нула:

Израз (VI):

$$\begin{aligned} (-r_A) &= k [C_{Ao} - 2(C_{Ao}/2)][C_{Bo} - (C_{Ao}/2)] = 0; \\ C_{Bo}/C_{Ao} &= 1/2. \end{aligned}$$

Израз (VII):

$$(-r_A) = k C_{Ao}^2 (1 - \theta_B)(\theta_B - 1/2) = 0;$$

$$\theta_B = 1/2.$$

Израз (X):

$$(-r_A) = k_P \frac{1}{2} [p_{Ao} - 2P_o + 2(P_o - (p_{Ao}/2))]^2 = 0;$$

$$P = (P_o - p_{Ao}/2).$$

Може да се заклучи дека брзинскиот израз може да се трансформира од израз даден преку молски концентрации во изрази преку досегот на реакцијата или степенот на конверзија, или пак преку вкупниот притисок. Тоа што ќе одбереме на ова место е само прашање на вкус, но во дадени околности, за одредена намена, зависноста на брзинскиот израз ќе биде прашање на потреба! Сè што треба да се направи за да се добијат различните изразувања на брзината на реакцијата е точна стехиометриска таблица и внимателна примена на дефинициите за концентрациите!

Иако разгледуваниот пример, во овој дел, не е прв за кој се користи стехиометриска таблица, потребно е уште еднаш, и сигурно и понатаму, да се нагласи дека: *стехиометриска таблица која е базирана (почнува) на досегот на реакцијата е најсигурниот начин да се состави коректна стехиометриска таблица, бидејќи не бара меморирање, не бара појодување, бара само реална стехиометриска слика (равенка) и услови за кои се составува.* Понатаму, секоја наредна колона ќе претставува само примена на одредена дефиниција за концентрација и врската со досегот на реакцијата. Значи, немаме ограничувања, немаме меморирање, имаме само внимателна и рутинска примена на основната стехиометриска корелација, и тоа е најдобриот начин да се избегнат грешки! Кога реакциониот систем е комплексен (повеќе од една реакција, сложен механизам и сл.), дури тогаш стехиометриските таблици преку досегот на реакцијата стануваат особено корисни методологии и рутини!

Сè што беше покажано за оваа иреверзибилна реакција ќе биде виртуелно исто и за реверзибилна реакција, се разбира со познати брзински изрази и за правата и за повратната реакција. Значајната разлика ќе се однесува на потребата да се пресмета рамнотежната конверзија, т.е. да се докаже термодинамичката конзистентност на брзинскиот израз.

4.5.2. Стехиометриска таблица за затворен систем со променлив волумен. Брзински израз за шаржен реактор со променлив волумен

Ако конструкцијата на шаржниот реактор е таква да овозможува промена на волуменот на реакционата смеса со текот на реакцијата (на пример шаржен реактор со подвижен клип), тогаш ја имаме варијантата на **шаржен реактор со променлив волумен**. Промена на волуменот со текот на реакцијата може да се случи кај реакциите во гасна фаза кога вкупниот број молекули на реактантите и продуктите е различен, т.е. кога $\sum \nu_i \neq 0$. Пример за ваква реакција во шаржен реактор со променлив волумен е комората во машините со внатрешно согорување.

Стехиометриската таблица за шаржен реактор од овој тип нема да се разликува од таблицата во табелата 4 во првите четири колони, бидејќи тие колони се однесуваат на величини кои не зависат од волуменот. Разликата ќе се појави во наредните колони, односно во колоните во кои се дефинираат концентрациите $C_i(\xi)$ или $C_i(X)$, кога волуменот влегува во игра!

За да се добие израз кој ќе ја покажува промената на волуменот поради случување на реакцијата, се користи равенката на состојба:

$$PV = Z n_T RT, \quad (124)$$

каде што се:

- P – притисок, на пример во atm,
- V – волумен, на пример во m^3 ,
- Z – фактор на компресибилност,
- n_T – број молекули, на пример во kmol,

T – температура во К,

R – гасна константа, која согласно со избраните единици ќе биде во $(\text{m}^3 \text{atm})/(\text{kmolK}) = 0,082$.

Равенката (124) е валидна за секоја точка во системот и во секое време. Исто така може да се примени на индивидуален учесник или на целата реакциона смеса.

Ако равенката (124) се однесува на целата реакциона смеса и опишува состојба во некое време t , тогаш во време $t = 0$ ќе опишува почетна состојба и ќе изгледа вака:

$$P_o V_o = Z n_o R T_o \equiv Z n_{T_o} R T_o. \quad (124_o)$$

Во равенките (124) и (124_o) n_T и n_{T_o} се вкупен број молови во реакциониот систем во некое време t и на почетокот, соодветно. Со делење на двете равенки се добива релацијата:

$$V = V_o \frac{P_o}{P} \frac{T}{T_o} \frac{Z}{Z_o} \frac{n_T}{n_{T_o}}. \quad (125)$$

Сега се поставува прашањето како волуменот во равенката (125) ќе го изразиме како функција од величина која се поврзува со напредувањето на реакцијата. Ќе се повикаме на n_T од табелата 4:

$$n_T = n_{T_o} + (\sum \nu_i) \xi \quad (126)$$

или

$$n_T = n_{T_o} + \delta n_{A_{1o}} X; \quad \delta = \frac{(\sum \nu_i)}{(-\nu_1)}.$$

Односот n_T/n_{T_o} од равенката (125) ќе се изрази како зависност од ξ или X преку равенките (126):

$$\frac{n_T}{n_{T_o}} = 1 + \frac{(\sum \nu_i)}{n_{T_o}} \xi \quad \text{или} \quad \frac{n_T}{n_{T_o}} = 1 + \delta \frac{n_{A_{1o}}}{n_{T_o}} X = 1 + \delta y_{A_{1o}} X. \quad (127)$$

Ако се анализира односот n_T/n_{T_o} од равенките (127), очигледно е дека во вториот член пред ξ или X е вклучена комбинација од стехиометрија и почетни (референтни) вредности, кои по

правило се познати и избрани и не зависат од тоа што понатаму ќе се случува! Тоа значи дека можат да се претстават со една вредност, обележена со избран симбол, и на која може да ѝ се даде физичко значење!

Прво, јасно е дека:

$$\frac{(\sum \nu_i)}{n_{To}} \xi \equiv \frac{(\sum \nu_i)}{(-\nu_1)} y_{A_1o} X = \delta y_{A_1o} X.$$

Второ, ја дефинираме следнава комбинација:

$$\frac{(\sum \nu_i)}{(-\nu_1)} y_{A_1o} = \delta y_{A_1o} \equiv \varepsilon \quad (128)$$

и ја заменуваме во равенката (127):

$$\frac{n_T}{n_{To}} = (1 + \varepsilon X). \quad (129)$$

Трето, новата изведена величина ε го има следново значење:

$$\varepsilon = \frac{n_T|_{X=1,0} - n_{To}}{n_{To}} = \frac{\Delta n_T|_{X=1,0}}{n_{To}}, \quad (130)$$

каде што:

$$\Delta n_T|_{X=1,0} = \frac{(\sum \nu_i)}{(-\nu_1)} n_{A_1o} \equiv \delta n_{A_1o}$$

од колоната 8 во табелата 4!

Сега вршме замена во изразот (130), со што се докажува дефиницијата (128):

$$\varepsilon = \left[\frac{(\sum \nu_i)}{(-\nu_1)} n_{A_1o} \right] \frac{1}{n_{To}} = \frac{(\sum \nu_i)}{(-\nu_1)} y_{A_1o} = \delta y_{A_1o}. \quad (131)$$

Значи, ε е односот на промената на вкупниот број молекули при целосна конверзија (целосна потрошувачка на избраниот реактант како база за пресметки, A_1) и вкупниот број молекули додадени во реакторот (вкупниот почетен број молекули).

Забелешка: Аналогна дефиниција на равенката (130), во однос на досегот на реакцијата, може да се добие едноставно со замена на $\Delta n_T(\xi)$ (сумата во колоната 4 од таб. 4). Оваа замена во равенката (130) ја извршуваме за условот $n_{A_1} = 0 = n_{A_{1o}} + \nu_1 \xi$ (што е еквивалентно на условот $X = 1,0$), од каде $\xi = n_{A_{1o}} / (-\nu_1)$, додека $\varepsilon = y_{A_{1o}} \delta$!

Со замена на равенката (129) во равенката (125) се добива бараната зависност на промената на волуменот со текот на реакцијата:

$$V(X) \equiv V = V_o \frac{P_o}{P} \frac{T}{T_o} \frac{Z}{Z_o} (1 + \varepsilon X), \quad (132)$$

или пак преку досегот на реакцијата (ε се заменува со равенката (128), додека X со равенката (121)):

$$V(\xi) \equiv V = V_o \frac{P_o}{P} \frac{T}{T_o} \frac{Z}{Z_o} \left(1 + \frac{(\sum \nu_i)}{n_{T_o}} \xi\right). \quad (133)$$

Мора да се нагласи дека сите гореприкажани паралелни изведби (преку досегот на реакцијата и преку степенот на конверзија) се направени пред сè заради тоа да се создаде осет за значењето на новите величини, иако во крајните инстанци ќе се работи со степенот на конверзија. Но веќе е нагласено дека до тие форми треба да се доаѓа преку досегот на реакцијата за да се избегнат секакви субјективности и грешки!

Со анализа на односите на притисоците, температурите и факторите на компресибилност во равенките (132) и (133), засега во затворен систем со променлив волумен, ќе ги имаме следниве случаи:

1) $\frac{Z}{Z_o} \approx 1,0$. Ова е случај кога може да се смета дека фак-

торот на компресибилност нема битно да се менува со текот на реакцијата, при дадена температура и притисок. Ова е корисен прв приод кон проблемот дури и кога овој однос е различен од 1,0! Следува:

$$V = V_o \frac{P_o}{P} \frac{T}{T_o} (1 + \varepsilon X). \quad (134)$$

2) Изотермна работа, $T = \text{const.}$:

$$V = V_o \frac{P_o}{P} (1 + \varepsilon X). \quad (135)$$

3) Изотермно-изобарна работа, $T = \text{const.}$ и $P = \text{const.}$:

$$V = V_o (1 + \varepsilon X). \quad (136)$$

4) Со примена на равенката (132) за затворен систем со константен волумен и кога во реакторот се случува реакција со $\sum \nu_i \neq 0$, ќе се потврди дека при изотермна работа се менува само притисокот:

$$\text{a) } V = V_o \frac{P_o}{P} \frac{T}{T_o} \frac{Z}{Z_o} (1 + \varepsilon X), \quad (132)$$

$$V = \text{const.}, (Z/Z_o) \approx 1,0:$$

$$P = P_o \frac{T}{T_o} (1 + \varepsilon X), \quad (137)$$

$$\text{б) } V = \text{const.}, \quad T = \text{const.}, \quad (Z/Z_o) \approx 1,0:$$

$$P = P_o (1 + \varepsilon X) \quad (\text{колона 10, таб. 4}), \quad (138)$$

при што ε не го губи физичкото значење: ќе го покажува односот на промената на вкупниот притисок за целосна конверзија и вкупниот почетен притисок! Но да не заборавиме, концентрациите ќе бидат дефинирани со $V = \text{const.}$ без разлика дали $\sum \nu_i = 0$ или $\sum \nu_i \neq 0$!

Конечно да ѝ се вратиме на стехиометриската таблица за шаржниот реактор со променлив волумен! Таа е прикажана во табелата 5 и се однесува на реакција во гасна фаза со $\sum \nu_i \neq 0$. Во таблицата (таб. 5) колоните 1 до 4 и колоните 7 и 8 се исти како во табелата 4. Исто така, и релацијата $\xi-X$ (равенката (121)) е

иста, бидејќи сите тие не зависат од волуменот. Колоната 5 е дадена само како изразување од $V(\xi)$ (равенката (133)), додека колоната 9 е составена со користење на изразот за $V(X)$ даден со равенката (132), односно равенката (135).

Еве како е составена колоната 9, $C_i(X)$:

$$\begin{aligned} C_i(X) = \frac{n_i(X)}{V(X)} &= \frac{n_{io} + \frac{\nu_i}{(-\nu_1)} n_{A_o} X}{V_o(P_o/P)(T/T_o)(1+\varepsilon X)} = \\ &= \frac{C_{io} + \frac{\nu_i}{(-\nu_1)} C_{A_o} X}{(P_o/P)(T/T_o)(1+\varepsilon X)}. \end{aligned} \quad (139)$$

Во изразот (139) се вклучуваат замените:

$$C_{io}/C_{A_o} = \theta_i; \quad \frac{\nu_i}{(-\nu_1)} = \nu_{i/1},$$

со што за $C_i(X)$ се добива:

$$C_i(X) = \frac{C_{A_o}(\theta_i + \nu_{i/1} X)}{(P_o/P)(T/T_o)(1+\varepsilon X)}. \quad (140)$$

$C_i(X)$ во колоната 9 во табелата 5 се добива со примена на равенката (140) за изотермна работа на реакторот. За $T = \text{const.}$:

$$C_i(X) = \frac{C_{A_o}(\theta_i + \nu_{i/1} X)}{(P_o/P)(1+\varepsilon X)}.$$

За изотермно-изобарна работа, $T = \text{const.}$ и $P = \text{const.}$, равенката (140) се редуцира на:

$$C_i(X) = \frac{C_{A_o}(\theta_i + \nu_{i/1} X)}{(1+\varepsilon X)}.$$

Во табелата 5 не се целосно прикажани колоните 6 и 10. Тие лесно можат да се изведат со множење на колоните 5 и 9 со RT !

Табела 5

Општа стехиометриска таблица за шаржен реактор
со променлив волумен и $T = \text{const}$.

Хомогена реакција во гасна фаза со стехиометрија: $\sum_{i=1}^N \nu_i A_i = 0$; $\sum_{i=1}^N \nu_i \neq 0$									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Компонента (учесник во реакцијата)	n_{i0}	$n_i(\xi)$	$\Delta n_i(\xi)$	$C_i(\xi)$	$p_i(\xi)$	$n_i(X)$	$\Delta n_i(X)$	$C_i(X) = n_i(X)/V(X)$	$p_i(X) = C_i(X)RT$
A_1	n_{A10}	$n_{A10} + \nu_1 \xi$	$\nu_1 \xi$	$(n_{A10} + \nu_1 \xi)/V(\xi)$		$n_{A10}(1-X)$	$-n_{A10}X$	$C_{A10}(1-X) / [(1 + \varepsilon X)(P_o/P)]$	
A_2	n_{A20}	$n_{A20} + \nu_2 \xi$	$\nu_2 \xi$	$(n_{A20} + \nu_2 \xi)/V(\xi)$		$n_{A20} + \nu_2 n_{A10}X$	$\nu_2 n_{A10}X$	$C_{A10}[\theta_{A2} + \nu_2 n_{A10}X] / [(1 + \varepsilon X)(P_o/P)]$	
A_3	n_{A30}	$n_{A30} + \nu_3 \xi$	$\nu_3 \xi$	$(n_{A30} + \nu_3 \xi)/V(\xi)$		$n_{A30} + \nu_3 n_{A10}X$	$\nu_3 n_{A10}X$	$C_{A10}[\theta_{A3} + \nu_3 n_{A10}X] / [(1 + \varepsilon X)(P_o/P)]$	
...	...	...	...	...		...	...	...	
A_N	n_{AN0}	$n_{AN0} + \nu_N \xi$	$\nu_N \xi$	$(n_{AN0} + \nu_N \xi)/V(\xi)$		$n_{AN0} + \nu_N n_{A10}X$	$\nu_N n_{A10}X$	$C_{A10}[\theta_{AN} + \nu_N n_{A10}X] / [(1 + \varepsilon X)(P_o/P)]$	
I	n_{I0}	$n_I = n_{I0}$	–	$n_I/V(\xi) = n_{I0}/V(\xi)$		$n_I = n_{I0}$	–	$[C_{A10}\theta] / [(1 + \varepsilon X)(P_o/P)]$	
Σ	n_{T0}	$n_T = n_{I0} + \Sigma n_i = n_{T0} + (\Sigma \nu_i)\xi$	$(\Delta n)_T = \Sigma(\Delta n_i) = (\Sigma \nu_i)\xi$	$C_T = (C_I + \Sigma C_i) = (n_{T0} + (\Sigma \nu_i)\xi)/V(\xi)$		$n_T = n_{T0} + \delta n_{A10}X$	$(\Delta n)_T = \Sigma(\Delta n_i) = \delta n_{A10}X$	$C_T = (C_I + \Sigma C_i) = C_{A10}[\Sigma \theta_i + \delta X] / [(1 + \varepsilon X)(P_o/P)]$	
$\Sigma \nu_i = (\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \dots + \nu_N)$; $[\nu_i/(-\nu_1)] = \nu_{i1}$; $(\Sigma \nu_i)/(-\nu_1) = \delta$; $\varepsilon = y_{A10}[(\Sigma \nu_i)/(-\nu_1)] = y_{A10}\delta$; $\theta_i = C_{A10}/C_{A10}$; $V(X) = V_o(P_o/P)(1 + \varepsilon X)$									

4.5.2.1. Пример 6

Во овој пример ќе биде илустрирана примената на стехиометриските таблици за затворен систем, за реакцијата декомпозиција на азотен тетраоксид во азотдиоксид,



која се случува во гасна фаза во шаржен реактор. Почетната состојба е чист реактант, азотен тетраоксид, со кој шаржниот реактор се полни на температура $T = 340 \text{ K}$, во количина која на овие услови покажува притисок од $P_o = 2 \text{ atm}$. Рамнотежната константа на 340 K има вредност $K_C = 0,1 \text{ mol/dm}^3$.

а) Да се пресмета рамнотежниот состав (рамнотежниот степен на конверзија) ако реакцијата се изведува изотермно на 340 K , во шаржен реактор со $V = \text{const}$.

б) Да се пресмета рамнотежната конверзија ако реакцијата се изведува изотермно во шаржен реактор со променлив волумен и $P = \text{const}$.

в) Да се изведе брзински израз како функција од степенот на конверзија за варијантите под а) и под б), земајќи дека реакцијата е елементарна.

Решение:

Заради упростување, стехиометриската равенка (I) ја пишуваме во облик:



Концентрациската рамнотежна константа за оваа реакција го има следниов облик (равенката (69)):

$$K_C = \frac{C_B^2}{C_A}. \quad (\text{III})$$

Брзинскиот израз за оваа реверзибилна реакција земена како елементарна ќе биде:

$$(-r_A) = k_1(T)C_A - k_2(T)C_B^2,$$

$$T = \text{const.}: \quad (-r_A) = k_1 C_A - k_2 C_B^2. \quad (\text{IV})$$

а) Шаржен реактор со $V = \text{const.}$

Стехиометриската таблица за овој реакционен систем ја составуваме според табелата 4. Таа е прикажана како *стехиометриска таблица I*. Во првиот дел се зависностите од досегот на реакцијата, а во вториот дел зависностите од степенот на конверзија (изразен во однос на единствениот реактант).

Стехиометриска таблица I: $V = \text{const.}, T = \text{const.}$

1		2	3	4	5
Комп.	Симбол	n_{io}	$n_i(\xi)$	$\Delta n_i(\xi)$	$C_i(\xi)$
N ₂ O ₄	A	n_{Ao}	$n_{Ao} - \xi$	$-\xi$	$C_{Ao} - (\xi/V)$
NO ₂	B	0	2ξ	2ξ	$2\xi/V$
Σ		$n_{To} = n_{Ao}$	$n_T = n_{Ao} + \xi$	$(\Delta n_T) = \xi$	$C_T = C_{Ao} + (\xi/V)$

Потребните релации за составување на оваа стехиометриска таблица беа:

$$n_i(\xi) = n_{io} + \nu_i \xi;$$

$$n_A = n_{Ao} - \xi; \quad X = \frac{n_{Ao} - n_A}{n_{Ao}}; \quad \xi = n_{Ao} X;$$

$$n_i(X) = n_{io} + \nu_i n_{Ao} X;$$

$$C_i(\xi) = \frac{n_i(\xi)}{V} = C_{io} + \nu_i (\xi/V); \quad V = \text{const.};$$

$$C_i(X) = \frac{n_i(X)}{V} = C_{io} + \nu_i C_{Ao} X; \quad V = \text{const.};$$

$$p_i(X) = C_i(X)RT; \quad p_{Ao} = P_o.$$

Продолжување на стехиометриската таблица I:

1		2	7	8	9	10
Комп.	Симбол	n_{io}	$n_i(X)$	$\Delta n_i(X)$	$C_i(X)$	$p_i(X)$
N ₂ O ₄	A	n_{Ao}	$n_{Ao}(1-X)$	$-n_{Ao}X$	$C_{Ao}(1-X)$	$C_{Ao}(1-X)RT = p_{Ao}(1-X)$
NO ₂	B	0	$2n_{Ao}X$	$2n_{Ao}X$	$2C_{Ao}X$	$2p_{Ao}X$
Σ		$n_{To} = n_{Ao}$	$n_T = n_{Ao}(1+X)$	$(\Delta n_T) = n_{Ao}X$	$C_T = C_{Ao}(1+X)$	$P_T = p_{Ao}(1+X) = P_o(1+X)$

Во рамнотежа сите ξ и X се секако рамнотежни, па за пресметување на рамнотежниот состав прво треба да ја изразиме рамнотежната константа како функција од рамнотежниот досег на реакцијата или рамнотежната конверзија. Ќе се определиме за рамнотежниот степен на конверзија, бидејќи во овој пример не е дадена вредноста на волуменот на реакторот! Потоа можат да се пресметаат рамнотежните концентрации или кој било рамнотежен состав по друга дефиниција за концентрација на двата учесника во реакцијата.

Изразот (III) преку рамнотежната конверзија ќе изгледа вака:

$$K_C = \frac{C_B^2}{C_A} = \frac{(2C_{Ao}X)^2}{C_{Ao}(1-X)} = \frac{4C_{Ao}X^2}{(1-X)}; \quad X \equiv X_{\text{рамн.}} \quad (\text{V})$$

Сега нумеричките вредности за K_C и C_{Ao} се заменуваат во равенката (V):

$$\begin{aligned} C_{Ao} &= p_{Ao} / RT \equiv P_o / RT = \\ &= \frac{(2 \text{ atm})}{(0,082 (\text{atm} \cdot \text{dm}^3)/(\text{mol} \cdot \text{K}))(340 \text{ K})} = 0,07174 \text{ mol/dm}^3, \\ K_C &= 0,1 \text{ mol/dm}^3 = \frac{4 \cdot 0,07174 \cdot X_{\text{рамн.}}^2}{(1 - X_{\text{рамн.}})}, \end{aligned}$$

со што е добиена равенка од која лесно ќе се пресмета рамнотежниот степен на конверзија. За таа цел можат да се користат различни методи, но тоа што треба да е јасно е дека решението за $X_{\text{рамн.}}$ мора да се најде во границите помеѓу 0 и 1,0! Се добива следнава вредност:

$$X_{\text{рамн.}} = 0,44.$$

Бидејќи волуменот е константен и реакцијата се одвива изотермно, а вкупниот број молекули се менува $\sum \nu_i = 2 - 1 = 1 \neq 0$, следува дека ќе се промени притисокот! Согласно со колоната 10 од таблицата I, рамнотежниот притисок ќе достигне вредност:

$$P_T = P_{\text{рамн.}} = P_o (1 + X_{\text{рамн.}}) = 2(1 + 0,44) = 2,88 \text{ atm}.$$

б) Шаржен реактор со V променливо

Сега составуваме нова стехиометриска таблица (с $\bar{т}$ ехио-
м $\bar{е}$ йриска $\bar{т}$ аблица II), за шаржен реактор кој има можност да
прифати промена на волуменот на реакционата смеса во текот на
одвивање на реакцијата. Таблицата е базирана на стехиометрис-
ката таблица дадена во табелата 5. Бидејќи за овој пример веќе е
составена таблица за $V = \text{const.}$ (таблицата I), за новите колони 5
и 9 е потребно да се дефинира само промената на волуменот.
Тоа ќе биде функција само од досегот на реакцијата односно сте-
пенот на конверзија, бидејќи реакцијата се изведува изотермно и
на константен притисок.

Потребните нови релации се:

$$\sum \nu_i = 2 - 1 = 1; \quad \varepsilon = \frac{\sum \nu_i}{(-\nu_A)} y_{Ao} = \frac{1}{-(-1)} 1,0 = 1,0; \quad y_{Ao} = 1,0;$$

$$V = V(X) = V_o \frac{P_o}{P} \frac{T}{T_o} (1 + \varepsilon X);$$

$$P = \text{const.}, \quad T = \text{const.}: \quad V = V(X) = V_o (1 + \varepsilon X).$$

Новите дефиниции за концентрациите се:

$$\xi = n_{Ao} X; \quad \text{израз (121);} \quad X = \frac{\xi}{n_{Ao}};$$

$$C_i(\xi) = \frac{n_i(\xi)}{V(\xi)} = \frac{n_{io} + \nu_i \xi}{V_o (1 + \varepsilon X)} = \frac{n_{io} + \nu_i \xi}{V_o (1 + \varepsilon \frac{\xi}{n_{Ao}})};$$

$$C_i(X) = \frac{n_i(X)}{V(X)} = \frac{n_{io} + \nu_i n_{Ao} X}{V_o (1 + \varepsilon X)} = \frac{C_{io} + \nu_i C_{Ao} X}{(1 + \varepsilon X)};$$

$$\text{за } \varepsilon = 1: \quad C_i(X) = \frac{C_{io} + \nu_i C_{Ao} X}{(1 + X)}.$$

Бидејќи таблицата II ќе се разликува од таблицата I само
за колоните 5, 9 и 10, прикажани се само тие.

*Стихиометриска таблица II:
променлив волумен ($V(X)$), $P = \text{const.}$, $T = \text{const.}$*

1	2	5	9	10
Комп.	Симбол	n_{i0}	$C_i(\xi)$	$p_i(X) = C_i(X)RT$
N_2O_4	A	n_{A0}	$\frac{n_{A0} - \xi}{V_o \left(1 + \frac{\xi}{n_{A0}}\right)}$	$C_{A0} \frac{(1-X)}{(1+X)} RT = p_{A0} \frac{(1-X)}{(1+X)}$
NO_2	B	0	$\frac{2\xi}{V_o \left(1 + \frac{\xi}{n_{A0}}\right)}$	$\frac{2C_{A0}X}{(1+X)} RT = 2p_{A0} \frac{X}{(1+X)}$
Σ		$n_{T0}=n_{A0}$	$C_T = \frac{n_{A0} + \xi}{V_o \left(1 + \frac{\xi}{n_{A0}}\right)}$	$C_T = \frac{C_{A0}(1+X)}{(1+X)}$ $P_T = p_{A0} \frac{(1+X)}{(1+X)} = p_{A0} \equiv P_o$

Рамнотежната конверзија во шаржниот реактор со променлив волумен, во кој реакцијата се случува изотермно при $P = \text{const.}$, ќе ја пресметаме со примена на таблицата II и изразот (V):

$$K_C = \frac{C_B^2}{C_A} = \frac{(2C_{A0}X)^2}{(1+X)^2} \frac{(1+X)}{C_{A0}(1-X)} = \frac{4C_{A0}X^2}{(1+X)(1-X)}; \quad (\text{VI})$$

$$K_C = 0,1 = \frac{4 \cdot 0,07174 \cdot X^2}{(1+X)(1-X)}; \quad X = X_{\text{рамн.}} = 0,51.$$

Како што се гледа, кога реакцијата се изведува во шаржен реактор кој може да прифати промени на волуменот при константен притисок, се стигнува до повисок степен на конверзија отколку кога реакцијата, на истата температура, се изведува во реактор со константен волумен, но со притисок кој се менува! $X_{\text{рамн.}} = 0,51$ ($P = 2 \text{ atm}$) наспроти $X_{\text{рамн.}} = 0,44$ ($P = 2,88 \text{ atm}$)! Ако се потсетиме на Le Chatelier-овиот принцип, ќе можеме ли да ја објасниме разликата во рамнотежните конверзии? Секако! Реакциите во кои вкупниот број молекули се зголемува треба да се изведуваат на понизок притисок!

в) Брзински израз, $(-r_A) = f(X)$

Брзинскиот израз за оваа реверзибилна реакција е даден со равенката (IV). За да го добиеме изразот за зависноста на брзината на реакцијата од степенот на конверзија, сè што треба да се направи е концентрациите C_A и C_B во него да се заменат согласно со колоните 9 од стехиометриските табlici I и II. И, ако сакаме, добиените брзински изрази можеме да ги провериме во смисла дали во рамнотежа ќе ги повторат изразите за рамнотежните константи!

1) Шаржен реактор со $V = \text{const.}$ (таблица I):

$$(-r_A) = k_1 C_A - k_2 C_B^2 = k_1 C_{Ao}(1 - X) - k_2 (4 \cdot C_{Ao}^2 X^2) \quad (\text{VII})$$

Ова ќе биде изразот за брзината на реакцијата кој ќе се употреби за анализа на кинетички податоци добиени во шаржен реактор со константен волумен или пак ќе се употреби за дизајн на овој тип реактор. Тоа е брзински израз искажан преку една променлива: степенот на конверзија!

Ако сакаме да провериме дали овој израз ја опишува и рамнотежата, тогаш да видиме што ќе се случи кога ќе го употребиме условот за рамнотежа:

$$(-r_A) = 0:$$

$$0 = k_1 C_A - k_2 C_B^2 = k_1 C_{Ao}(1 - X) - k_2 (4 \cdot C_{Ao}^2 X^2);$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{4 \cdot C_{Ao}^2 X^2}{C_{Ao}(1 - X)} = \frac{4 \cdot C_{Ao} X^2}{(1 - X)} \equiv K_C. \quad (\text{V})$$

Се случи тоа брзинскиот израз (VII) да е термодинамички конзистентен!

2) Шаржен реактор со V променливо (таблица II):

$$(-r_A) = k_1 C_A - k_2 C_B^2 = k_1 \frac{C_{Ao}(1 - X)}{(1 + X)} - k_2 \frac{(2C_{Ao}X)^2}{(1 + X)^2}. \quad (\text{VIII})$$

Во рамнотежа:

$$(-r_A) = 0:$$

$$0 = k_1 C_A - k_2 C_B^2 = k_1 \frac{C_{Ao}(1-X)}{(1+X)} - k_2 \frac{(2C_{Ao}X)^2}{(1+X)^2};$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{(2C_{Ao}X)^2}{(1+X)^2} \frac{(1+X)}{C_{Ao}(1-X)} = \frac{4C_{Ao}X^2}{(1+X)(1-X)} \equiv K_C. \quad (\text{VI})$$

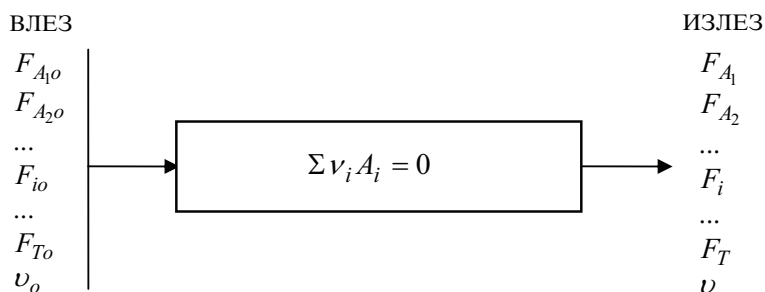
Повторно се потврди термодинамичката конзистентност на брзинскиот израз (VIII)!

4.5.3. Стехиометриска таблица за проточен систем со константен волуменски проток

Стехиометриската таблица за континуиран, односно проточен систем прикажан на сликата 12, е виртуелно идентична со стехиометриската таблица за затворен систем (шаржен реактор), освен што треба n_i (количини на учесниците во реакцијата во затворен систем, во молови) да се заменат со F_i (молски протоци на учесниците во реакцијата во проточен систем, на пример во mol/s)! Другата битна разлика е дека молските концентрации во проточен систем во дадена точка C_i се дефинираат преку молските протоци на учесниците во реакцијата и волуменскиот проток ν на реакционата смеса во таа точка:

$$C_i = \frac{F_i}{\nu}. \quad (141)$$

Молските протоци и волуменскиот проток се изразуваат така да ја дадат молската концентрација, на пример во mol/l или mol/dm³ итн.



Сл. 12. Шематски приказ на проточен реактор

Да се состави стехиометриска таблица за проточен систем значи прво да се дефинира реакционен систем во смисла на тоа дали реакцијата е хомогена, во течна фаза или во гасна фаза или пак се одвива со промена на фазната состојба и дали бројот молови на создадените продукти е еднаков или различен од бројот молови на реактантите.

Кога некоја реакција се одвива во реактор од проточен тип, исказувањето **проточен систем со константен волуменски проток** опишува ситуација кога волуменскиот проток на реакционата смеса од влезот до излезот од реакторот нема да се менува иако се случува реакција. Ова е случај со најголем број хомогени реакции во течна фаза, за кои промената на волуменскиот проток со текот на реакцијата е занемарлива дури и кога станува збор за реакции чија стехиометрија се карактеризира со $\sum \nu_i \neq 0$. За хомогените реакции во гасна фаза волуменскиот проток ќе остане константен ако реакцијата се одвива при константни температура и притисок и ако е со стехиометрија која се карактеризира со $\sum \nu_i = 0$, што значи дека со реакцијата се создава ист број молови колку што молови реактанти ќе се потрошат.

Стехиометриската таблица за вакви системи е аналогна на таблицата за затворен систем со константен волумен (таб. 4). Ќе се однесува на општа реакција во течна фаза или на реакција во гасна фаза со $\sum \nu_i = 0$, изведена изотермно во проточен реактор со занемарлив пад на притисокот. Таква стехиометриска таблица е прикажана во табелата 6. Што е исто во новата табела, а што се изразува аналогно на табелата 4?

1) **Колона 1** (компоненти, учесници во реакцијата): Оваа колона е иста со колоната 1 од табелата 4.

2) **Колона 2** (F_{io}): Оваа колона го изразува влезот во реакторот во однос на одделен учесник/компонента. Значи, почетниот услов од табелата 4 се заменува со влезен услов, односно n_{io} се заменуваат со F_{io} (молски проток на i на влезот во реакторот). *Индексот io означува влез!*

3) **Колона 3** ($F_i(\xi)$): Оваа колона изразува состојба во реакторот и на излезот од него, а замените се исти како за коло-

ната 2. Досега ξ на реакцијата ќе има исти единици како молскиот проток.

4) **Колона 4** ($\Delta F_i(\xi)$): Со оваа колона се изразува промената во реакторот и е иста со колоната 4 од табелата 4, освен замената на Δn_i со ΔF_i .

5) **Колона 5** ($C_i(\xi)$): Всушност е иста со колоната 5 од табелата 4. Разликата е само во изразувањето на молските концентрации: наместо $V = \text{const.}$ се заменува со $\nu = \text{const.}$ На пример:

$$C_{A_1} = \frac{n_{A_1}(\xi)}{V} = \frac{n_{A_{1o}} + \nu_1 \xi}{V} = C_{A_{1o}} + \nu_1 (\xi / V) \quad (\text{таб. 4})$$

се заменува со:

$$\nu_o = \nu = \text{const.}$$

$$C_{A_1} = \frac{F_{A_1}(\xi)}{\nu} = \frac{F_{A_{1o}} + \nu_1 \xi}{\nu_o} = C_{A_{1o}} + \nu_1 (\xi / \nu_o). \quad (\text{таб. 6})$$

6) **Колона 6** ($p_i(\xi)$): Истите замени како за колоната 5.

7) **Колона 7** ($F_i(X)$): Релацијата помеѓу досегот на реакцијата и степенот на конверзија во однос на избраниот реактант A_1 , за проточен систем се воспоставува на следниов начин:

$$X_{A_1} \equiv X = \frac{F_{A_{1o}} - F_{A_1}}{F_{A_{1o}}}; \quad F_{A_1} = F_{A_{1o}} + \nu_1 \xi; \quad \xi = \frac{1}{(-\nu_1)} F_{A_{1o}} X.$$

Откако ја имаме оваа релација, секое ξ во колоната 3 ($F_i(\xi)$) го заменуваме преку X и ја добиваме зависноста $F_i(X)$.

На пример:

$$F_{A_1}(X) = F_{A_{1o}} + \nu_1 \frac{1}{(-\nu_1)} F_{A_{1o}} X = F_{A_{1o}} (1 - X),$$

$$F_{A_2}(X) = F_{A_{2o}} + \nu_2 \frac{1}{(-\nu_1)} F_{A_{1o}} X = F_{A_{2o}} + \nu_{2/1} F_{A_{1o}} X = F_{A_{1o}} (\theta_2 + \nu_{2/1} X),$$

каде што:

$$\theta_{A_2} \equiv \theta_2 = \frac{F_{A_{2o}}}{F_{A_{1o}}} = \frac{C_{A_{2o}} \nu_o}{C_{A_{1o}} \nu_o} = \frac{C_{A_{2o}}}{C_{A_{1o}}},$$

и можеме да продолжиме понатаму за другите A_i :

$$F_i(X) = F_{A_{10}}(\theta_i + \nu_{i/1}X); \quad \theta_i = F_{i0} / F_{A_{10}}.$$

8) **Колона 8** ($\Delta F_i(X)$): Потребно е само досегот на реакцијата во колоната 4 да се замени преку релацијата со степенот на конверзија.

9) **Колона 9** ($C_i(X)$): За да се дефинираат молските концентрации во функција од степенот на конверзија, едноставно колоната 7 ($F_i(X)$) ја делиме со константниот волуменски проток ν_o . Така,

$$C_{A_1}(X) = \frac{F_{A_{10}}(1 - X)}{\nu_o} = C_{A_{10}}(1 - X),$$

$$C_{A_2}(X) = \frac{F_{A_{20}} + \nu_{2/1}F_{A_{10}}X}{\nu_o} = C_{A_{20}} + \nu_{2/1}C_{A_{10}}X,$$

или пак преку θ_i :

$$C_{A_2}(X) = C_{A_{10}}(\theta_2 + \nu_{2/1}X).$$

За кој било учесник A_i :

$$C_i(X) = C_{A_{10}}(\theta_i + \nu_{i/1}X). \quad (123)(142)$$

Всушност, оваа колона, колоната 9, е иста во двете табелици (табелата 4 и табелата 6)! Само се докажа дека е така! Па станува збор за интензивна величина!

10) **Колона 10** ($p_i(X)$): Парцијалните притисоци едноставно се добиваат со множење на секој ред од колоната 9 со RT . На пример:

$$p_{A_2}(X) = C_{A_2}(X)RT = (C_{A_{20}} + \nu_{2/1}C_{A_{10}}X)RT \equiv C_{A_{10}}(\theta_2 + \nu_{2/1}X)RT,$$

$$p_{A_2}(X) = p_{A_{20}} + \nu_{2/1}p_{A_{10}}X \equiv p_{A_{10}}(\theta_2 + \nu_{2/1}X).$$

За кој било учесник A_i :

$$p_i(X) = p_{A_{10}} + \nu_{i/1}p_{A_{10}}X \equiv p_{A_{10}}(\theta_i + \nu_{i/1}X).$$

И оваа колона е иста во двете табелици (табелите 4 и 6)!

4.5.4. Стехиометриска таблица за проточен систем со променлив волуменски проток

Проточниот систем со променлив волуменски проток е карактеристичен за реакциите во гасна фаза во кои бројот молекули на продуктите и реактантите е различен, т.е. $\sum \nu_i \neq 0$. Дури и кога реакцијата би се случила на константна температура и при занемарлив пад на притисокот низ реакторот, волуменскиот проток би се менувал поради овој услов! Зошто? Па знаеме дека на дефинирана температура и притисок бројот на молекули на гасната смеса ќе зависи само од волуменот кој ѝ стои на располагање. Ако гасната смеса е реакционата смеса, а волуменот кој ѝ стои на располагање е волуменот на реакторот, тогаш за реакциите кои се одвиваат со промена на вкупниот број молекули ќе мора да се менува волуменскиот проток, бидејќи волуменот на реакторот е фиксен!

Стехиометриската таблица за проточните системи со променлив волуменски проток е аналогна на таблицата за затворен систем со променлив волумен (табелата 5).

Стехиометриска таблица за реакција во гасна фаза со општа стехиометрија и со $\sum \nu_i \neq 0$, изведена изотермно во проточен реактор, е прикажана во табелата 7. Што е исто во табелата 7, а што се изразува аналогно на табелата 5 или пак е исто со табелата 6?

1) **Колона 1** (компоненти): Иста е со колоната 1 од табелата 5 односно 6.

2) **Колона 2** (F_{i0}): Почетниот услов од табелата 5 се заменува со влезен услов, односно n_{i0} се заменуваат со F_{i0} .

3) **Колона 3** ($F_i(\xi)$): Истите замени како во колоната 2.

4) **Колона 4** ($\Delta F_i(\xi)$): Иста е со колоната 4 од табелата 5, освен замената Δn_i со ΔF_i .

Забелешка: Колоните 1 до 4 се исти во табелите 6 и 7, бидејќи не зависат од волуменскиот проток!

5) **Колона 5** ($C_i(\xi)$): Оваа колона се добива со делење на колоната 3 ($F_i(\xi)$) со волуменскиот проток $v = f(\xi) = v(\xi)$, на пример:

$$C_{A_1} = \frac{F_{A_1o} + \nu_1 \xi}{\nu(\xi)}.$$

За кој било учесник A_i :

$$C_i = \frac{F_{A_1o} + \nu_i \xi}{\nu(\xi)}.$$

6) **Колона 6** ($p_i(\xi)$): Во табелата 7 оваа колона е празна, бидејќи секој ред од колоната 5 едноставно треба да се помножи со RT !

7) **Колона 7** ($F_i(X)$): Иста е со колоната 7 од табелата 6!

8) **Колона 8** ($\Delta F_i(X)$): Иста е со колоната 8 од табелата 6!

Забелешка: Колоните 7 и 8 се исти во табелите 6 и 7, бидејќи тие исто така не зависат од волуменскиот проток!

9) **Колона 9** ($C_i(X)$): За дефинирање на молските концентрации како функција од степенот на конверзија секој ред во колоната 7 ($F_i(X)$) го делиме со изразот за променлив волуменски проток ν . Равенката за зависноста на волуменскиот проток од степенот на конверзија X , температурата и притисокот е аналогна на равенката (134):

$$\nu = \nu_o (1 + \varepsilon X) \frac{P_o}{P} \frac{T}{T_o}. \quad (143)$$

Изразувањето на молската концентрација е аналогно на равенката (140):

$$C_i(X) = \frac{F_i(X)}{\nu} = \frac{C_{A_1o}(\theta_i + \nu_{i/1}X)}{(1 + \varepsilon X)(P_o / P)(T / T_o)}. \quad (144)$$

За условот $T = \text{const.}$

$$\nu = \nu_o (1 + \varepsilon X) \frac{P_o}{P},$$

со што молските концентрации ќе се изразат како:

$$C_{A_1}(X) = \frac{F_{A_1}(X)}{v} = \frac{F_{A_{1o}}(1-X)}{v_o(1+\varepsilon X)(P_o/P)} = \frac{C_{A_{1o}}(1-X)}{(1+\varepsilon X)(P_o/P)};$$

$$C_{A_2}(X) = \frac{F_{A_2}(X)}{v} = \frac{F_{A_{2o}} + v_{2/1}F_{A_{1o}}X}{v_o(1+\varepsilon X)(P_o/P)} = \frac{C_{A_{1o}}(\theta_2 + v_{2/1}X)}{(1+\varepsilon X)(P_o/P)}.$$

За кој било учесник A_i :

$$C_i(X) = \frac{C_{A_{1o}}(\theta_i + v_{i/1}X)}{(1+\varepsilon X)(P_o/P)}.$$

Повторно, кога се дефинира молска концентрација како зависност од степенот на конверзија, колоните 9 во табелите 5 и 7 се исти!

10) **Колона 10** ($p_i(X)$): Оваа колона е исто така празна како и колоната 6! Сè што е потребно да се направи за да се состави е сите редови од колоната 9 да се помножат со RT !

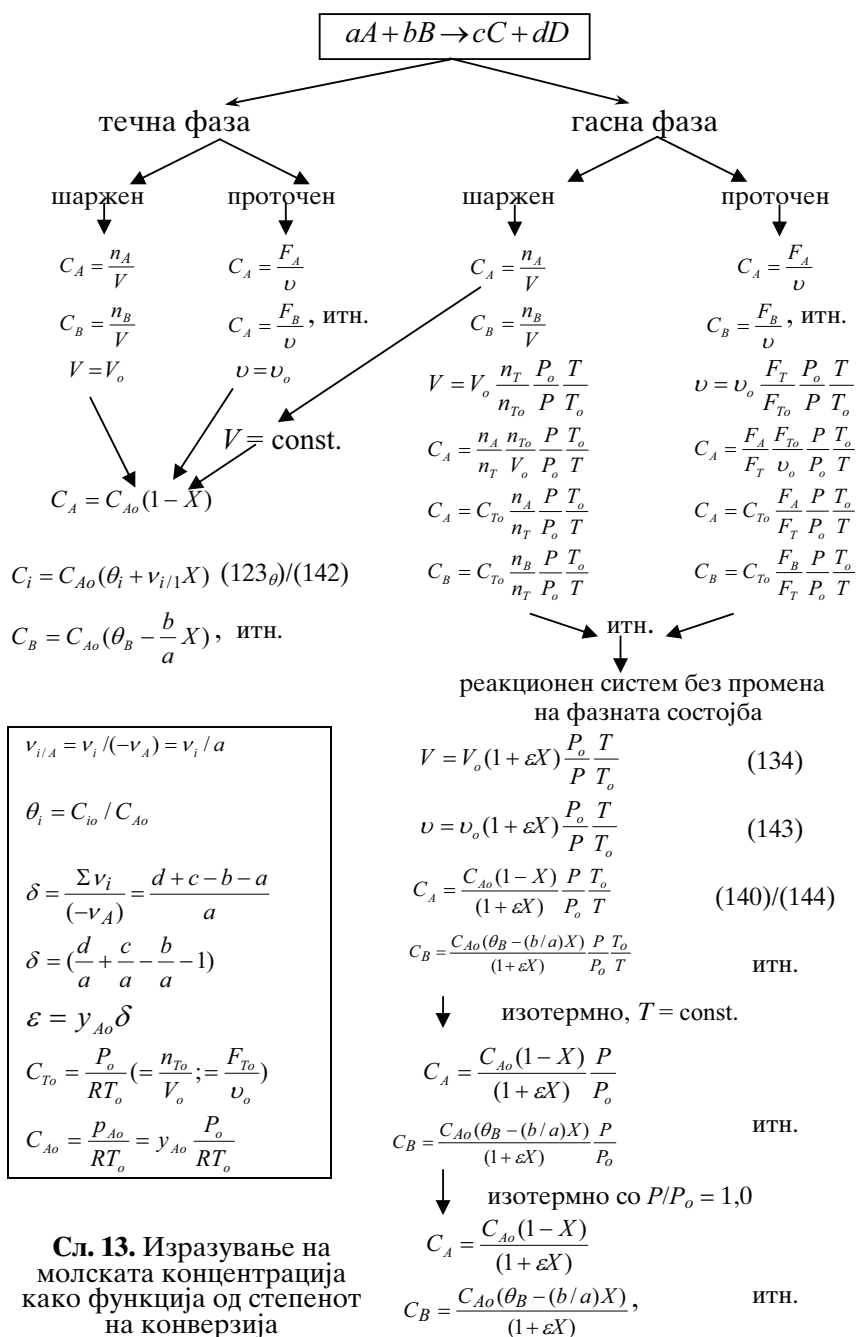
Забелешка: Ако во проточниот реактор реакцијата се изведува изотермно и ако се занемари падот на притисокот низ реакторот ($P_o = P$), тогаш промената на волуменскиот проток ќе зависи само од степенот на конверзија, бидејќи сите односи (P_o/P) во изразите за концентрациите ќе бидат единица! Тогаш и $C_T \equiv C_{T_o}$!

Главната цел на поглавјата 4.5.1 – 4.5.4, односно покажувањето како се составуваат стехиометриските таблици, е да се научи како да се изрази кој било брзински израз, на пример $(-r_A)$, како функција од степенот на конверзија. Сликата 13 претставува шематски дијаграм кој треба да помогне да се сумира дискусијата до овој момент, односно сумарно за табелите 4 до 7. За таа цел е избрана најчесто користената стехиометрија за реакција без „име и презиме“ на учесниците во неа. Концентрациите на клучниот реактант A (избран како база за пресметки) и на реактантот B се изразени како функција од степенот на конверзија и за шаржен и за проточен систем, за различни услови на температурата, притисокот и волуменот, односно волуменскиот проток. Концентрациите, како функција од степенот на конверзија, за другите два учесника во реакцијата (продуктите) се изразуваат на соодветен начин!

Табела 7

Опшћа сџехиометриска таблица за проточен реактор
со променлив волуменски проток и $T = \text{const.}$

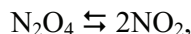
Хомогена реакција во гасна фаза со стехиометрија: $\sum_{i=1}^N \nu_i A_i = 0$; $\sum_{i=1}^N \nu_i \neq 0$									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Компонента (учесник во реакцијата)	F_{i0}	$F_i(\xi)$	$\Delta F_i(\xi)$	$C_i(\xi)$	$p_i(\xi)$	$F_i(X)$	$\Delta F_i(X)$	$C_i(X)$	$p_i(X)$
A_1	F_{A10}	$F_{A10} + \nu_1 \xi$	$\nu_1 \xi$	$(F_{A10} + \nu_1 \xi)/\alpha(\xi)$		$F_{A10}(1-X)$	$-F_{A10}X$	$C_{A10}(1-X)/[(1+\varepsilon X)(P_o/P)]$	
A_2	F_{A20}	$F_{A20} + \nu_2 \xi$	$\nu_2 \xi$	$(F_{A20} + \nu_2 \xi)/\alpha(\xi)$		$F_{A20} + \nu_{21} F_{A10}X$	$\nu_{21} F_{A10}X$	$C_{A10}[\theta_{12} + \nu_{21}X]/[(1+\varepsilon X)(P_o/P)]$	
A_3	F_{A30}	$F_{A30} + \nu_3 \xi$	$\nu_3 \xi$	$(F_{A30} + \nu_3 \xi)/\alpha(\xi)$		$F_{A30} + \nu_{31} F_{A10}X$	$\nu_{31} F_{A10}X$	$C_{A10}[\theta_{13} + \nu_{31}X]/[(1+\varepsilon X)(P_o/P)]$	
...	...	...	...	...		...	...	...	
A_N	F_{AN0}	$F_{AN0} + \nu_N \xi$	$\nu_N \xi$	$(F_{AN0} + \nu_N \xi)/\alpha(\xi)$		$F_{AN0} + \nu_{N1} F_{A10}X$	$\nu_{N1} F_{A10}X$	$C_{A10}[\theta_{1N} + \nu_{N1}X]/[(1+\varepsilon X)(P_o/P)]$	
I	F_{I0}	$F_I = F_{I0}$	—	$F_I/\alpha(\xi) = F_{I0}/\alpha(\xi)$		$F_I = F_{I0}$	—	$C_{A10} \theta_I / [(1+\varepsilon X)(P_o/P)]$	
Σ	F_{T0}	$F_T = F_{I0} + \Sigma F_i = F_{T0} + (\Sigma \nu_i) \xi$	$(\Delta F)_T = \Sigma(\Delta F_i) = (\Sigma \nu_i) \xi$	$C_T = (C_I + \Sigma C_i) = (F_{T0} + (\Sigma \nu_i) \xi)/\alpha(\xi)$		$F_T = F_{T0} + \delta F_{A10}X$	$(\Delta F)_T = \delta F_{A10}X$	$C_T = (C_{I0} + \Sigma C_i) = C_{A10}[\Sigma \theta_i + \delta X]/[(1+\varepsilon X)(P_o/P)]$	
$\Sigma \nu_i = (\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \dots + \nu_N)$; $[\nu_i/(-\nu_1)] = \nu_{i1}$; $(\Sigma \nu_i)/(-\nu_1) = \delta$; $\varepsilon = [\Sigma \nu_i]/(-\nu_1)$; $y_{A10} = \delta y_{A10}$; $\theta_i = C_{i0}/C_{A10}$; $\nu = \nu_o(1+\varepsilon X)(P_o/P)$									



4.5.4.1. Примери

Пример 7

Ако сега земеме дека декомпозицијата во гасна фаза на азотен тетраоксид (N_2O_4) во азотдиоксид (NO_2),



од примерот 6, се случува во проточен реактор, да се докаже дека рамнотежната конверзија и брзинскиот израз ќе бидат исти како што беа добиени за шаржен реактор со променлив волумен и константен притисок.

Решение:

Од примерот 6 ќе ги позајмиме следниве податоци:

1) стехиометриската равенка:



2) изразот за концентрациската рамнотежна константа:

$$K_C = \frac{C_B^2}{C_A}, \quad (\text{III})$$

3) брзинскиот израз:

$$\begin{aligned} (-r_A) &= k_1(T)C_A - k_2(T)C_B^2, \\ T = \text{const.} \quad (-r_A) &= k_1 C_A - k_2 C_B^2. \end{aligned} \quad (\text{IV})$$

Сега, бидејќи $\sum \nu_i \neq 0$, стехиометриската таблица за проточниот систем ќе ја составиме според табелата 7, земајќи дека падот на притисокот низ реакторот е занемарлив, односно $P = P_0$. Ќе ја добиеме следнава стехиометриска таблица:

1		2	3	7	9
Комп.	Симбол	F_{i0}	$F_i(\xi)$	$F_i(X)$	$C_i(X)$
N_2O_4	A	F_{A0}	$F_{A0} - \xi$	$F_{A0} - F_{A0}X = F_{A0}(1-X)$	$C_{A0}(1-X)/(1+X)$
NO_2	B	0	2ξ	$2F_{A0}X$	$2C_{A0}X/(1+X)$
Σ		$F_{T0} = F_{A0}$	$F_T(\xi) = F_{A0} + \xi$	$F_T(X) = F_{A0}(1+X)$	$C_T(X) = C_{A0} = C_{T0}$

Како ги составивме колоните?

Колонa 3:

$$F_i(\xi) = F_{io} + v_i \xi;$$

$$F_A(\xi) = F_{Ao} - \xi;$$

$$F_B(\xi) = 0 + 2\xi = 2\xi;$$

$$F_T(\xi) = F_{Ao} + \xi.$$

Колонa 7:

$$X = \frac{F_{Ao} - F_A}{F_{Ao}}; \quad \xi = F_{Ao} X;$$

$$F_i(X) = F_{io} + v_i F_{Ao} X;$$

$$F_A(X) = F_{Ao} - F_{Ao} X = F_{Ao} (1 - X);$$

$$F_B(X) = 0 + 2F_{Ao} X = 2F_{Ao} X;$$

$$F_T(X) = F_{Ao} (1 + X).$$

Колонa 9:

$$C_i(X) = \frac{F_i(X)}{v(X)} = \frac{C_{Ao} (\theta_i + v_{i/1} X)}{(1 + \varepsilon X)(P_o / P)}; \quad (144)$$

$$\varepsilon = y_{Ao} \frac{\sum v_i}{(-v_1)}; \quad y_{Ao} = F_{Ao} / F_{To} = 1,0;$$

$$\sum v_i = 2 - 1 = 1; \quad (-v_1) = (-v_A) = 1,0;$$

$$\varepsilon = 1,0.$$

$$\text{За } P = P_o: \quad C_i(X) = \frac{C_{Ao} (\theta_i + v_i X)}{(1 + X)};$$

$$\theta_A = 1,0; \quad \theta_B = 0;$$

$$C_A(X) = \frac{C_{Ao} (1 - X)}{(1 + X)};$$

$$C_B(X) = \frac{2C_{Ao} X}{(1 + X)};$$

$$C_T(X) = C_A(X) + C_B(X) = \frac{C_{Ao} (1 + X)}{(1 + X)} = C_{Ao} \equiv C_{To}.$$

Како што може да се види, изразувањето на молската концентрација за проточниот систем со променлив волуменски про-

ток (колоната 9 во оваа таблица) и на молската концентрација за затворен систем со променлив волумен (таблицата II од примерот 6) при константни притисок и температура е исто! Тоа е така бидејќи 1) количините во молови и молските протоци се аналогни функции, $n_i(X)$ и $F_i(X)$; 2) променливиот волумен во шаржниот реактор и променливиот волуменски проток во проточниот реактор исто така се аналогни зависимости, $V(X)$ и $\nu(X)$; 3) молските концентрации ги претставуваат нивните односи:

шаржен реактор: $C_i(X) = n_i(X)/V(X)$;

проточен реактор: $C_i(X) = F_i(X)/\nu(X)$.

Конечно, бидејќи молските концентрации се изразуваат на ист начин, следува дека:

1) рамнотежната конверзија ќе се пресмета со равенката (VI) од примерот 6:

$$K_C = \frac{C_B^2}{C_A} = \frac{(2C_{Ao}X)^2}{(1+X)^2} \frac{(1+X)}{C_{Ao}(1-X)} = \frac{4C_{Ao}X^2}{(1+X)(1-X)}; \quad (VI)$$

$$K_C = 0,1 = \frac{4 \cdot 0,07174 \cdot X^2}{(1+X)(1-X)}; \quad X = X_{\text{рамн.}} = 0,51.$$

2) Брзинскиот израз ќе гласи исто како равенката (VIII) од примерот 6:

$$(-r_A) = k_1 C_A - k_2 C_B^2 = k_1 \frac{C_{Ao}(1-X)}{(1+X)} - k_2 \frac{(2C_{Ao}X)^2}{(1+X)^2}. \quad (VIII)$$

Во рамнотежа:

$$(-r_A) = 0:$$

$$0 = k_1 C_A - k_2 C_B^2 = k_1 \frac{C_{Ao}(1-X)}{(1+X)} - k_2 \frac{(2C_{Ao}X)^2}{(1+X)^2};$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{(2C_{Ao}X)^2}{(1+X)^2} \frac{(1+X)}{C_{Ao}(1-X)} = \frac{4C_{Ao}X^2}{(1+X)(1-X)} \equiv K_C. \quad (VI)$$

Пример 8

Оксидацијата на SO_2 во SO_3 ,



се одвива во проточен реактор. Влезната струја во реакторот претставува смеса од 28% mol SO_2 и 72% mol воздух.

Ако сме заинтересирани само за стехиометриските односи на учесниците во реакцијата и инертите, но не и за кинетичкиот аспект, да се состави стехиометриска таблица за оваа реакција и да се претстават табеларно и графички зависностите $C_i(X)$ за следниве услови на температура и притисок: $T = 227^\circ\text{C}$ и $P = 1485 \text{ kPa}$.

Решение:

Прво, како база за пресметки ќе го избереме реактантот SO_2 . (Пробајте со O_2 !)

Второ, стехиометриската равенка ќе ја изразиме со симболи заради полесно пишување понатаму:



Трето, кислородот, како вториот реактант, се содржи во воздухот, па значи дека реакционата смеса содржи и инерти – главно азот (од воздухот). Според тоа, составот на смесата на влезот во реакторот е:

SO_2 :	28 % молски
O_2 :	$72 \times 0,21 = 15,12$ % молски
N_2 (инерти):	$72 \times 0,79 = 56,88$ % молски
SO_3 :	0
Вкупно:	100%

Понатаму ја составуваме *стехиометриската таблица* за овој проточен систем со примена на табелата 7:

$$\begin{aligned}\theta_i: \quad \theta_A &= 1,0 \\ \theta_B &= F_{Bo}/F_{Ao} = y_{Bo}/y_{Ao} = 0,1512/0,28 = 0,54 \\ \theta_C &= F_{Co}/F_{Ao} = y_{Co}/y_{Ao} = 0 \\ \theta_I &= F_I/F_{Ao} = y_I/y_{Ao} = 0,5688/0,28 = 2,03 \\ \Sigma\theta_i &= 1,0 + 0,54 + 2,03 = 3,57\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}F_{io}: \quad F_{Ao} \\ F_{Bo} &= \theta_B F_{Ao} = 0,54 F_{Ao} \\ F_{Co} &= \theta_C F_{Ao} = 0 \\ F_{Io} &= \theta_I F_{Ao} = 2,03 F_{Ao} \\ \Sigma F_{io} &= (\Sigma\theta_i) F_{Ao} = F_{To} = 3,57 F_{Ao}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}F_i(\xi): \quad F_A &= F_{Ao} - 2\xi \\ F_B &= F_{Bo} - \xi \\ F_C &= F_{Co} + 2\xi = +2\xi \\ F_I &= F_{Io} \\ \Sigma F_i(\xi) &= F_{To} - \xi\end{aligned}$$

$$X: \quad X = (F_{Ao} - F_A)/F_{Ao}$$

$$\xi(X): \quad \xi = F_{Ao} X/2$$

$$\begin{aligned}F_i(X): \quad F_A &= F_{Ao} - 2(F_{Ao} X/2) = F_{Ao}(1 - X) \\ F_B &= F_{Bo} - F_{Ao} X/2 = F_{Ao}(\theta_B - (X/2)) \\ F_C &= 2(F_{Ao} X/2) = F_{Ao} X \\ F_I &= F_{Io} = \theta_I F_{Ao} \\ \Sigma F_i(X) &= F_{To} - (F_{Ao} X/2)\end{aligned}$$

$C_i(X)$: За да можеме да ја изразиме молската концентрација како функција од степенот на конверзија:

$$C_i(X) = F_i(X)/\nu(X),$$

претходно треба да ја изразиме зависноста на волуменскиот проток од степенот на конверзија, бидејќи се работи за реакција во која вкупниот број молекули се менува:

$$\Sigma \nu_i \neq 0; \Sigma \nu_i = \nu_{\text{SO}_3} + \nu_{\text{SO}_2} + \nu_{\text{O}_2} = 2 - 2 - 1 = -1.$$

За P и T константни, согласно со равенката (143), волуменскиот проток е функција само од степенот на конверзија:

$$v = v_o (1 + \varepsilon X).$$

Сега ја бараме вредноста за ε :

$$\varepsilon = y_{Ao} \delta$$

$$y_{Ao} = F_{Ao} / F_{To} = F_{Ao} / (3,57 F_{Ao}) = 0,28$$

$$\delta = \Sigma \nu_i / (-\nu_A) = (-1) / (-2) = -1/2$$

$$\varepsilon = 0,28 \cdot (-1/2) = -0,14$$

Изразот за волуменскиот проток во овој пример, како зависност од степенот на конверзија, ќе биде:

$$v(X) = v_o (1 + \varepsilon X) = v_o (1 - 0,14X).$$

Сега можеме да ги изразиме молските концентрации преку степенот на конверзија:

$$C_i(X) = \frac{F_i(X)}{v(X)} = \frac{F_{Ao} (\theta_i + (\nu_i / (-\nu_A)) X)}{v_o (1 + \varepsilon X)} = \frac{F_{Ao} (\theta_i + \nu_{i/1} X)}{v_o (1 - 0,14X)};$$

$$C_A(X) = \frac{F_{Ao} (1 - X)}{v_o (1 - 0,14X)} = C_{Ao} \frac{(1 - X)}{(1 - 0,14X)};$$

$$C_B(X) = \frac{F_{Ao} (\theta_B - X/2)}{v_o (1 - 0,14X)} = C_{Ao} \frac{(0,54 - 0,5X)}{(1 - 0,14X)};$$

$$C_C(X) = \frac{F_{Ao} (\theta_B + X)}{v_o (1 - 0,14X)} = C_{Ao} \frac{X}{(1 - 0,14X)};$$

$$C_I(X) = \frac{F_{Ao} \theta_I}{v_o (1 - 0,14X)} = C_{Ao} \frac{2,03}{(1 - 0,14X)}.$$

Вкупната молска концентрација во реакторот и на излезот од него, за кој било досег на реакцијата или степен на конверзија, C_T , ќе ја добиеме со сумирање на сите $C_i(X)$ со истовремено пресметување на влезната концентрација на A , C_{Ao} :

$$C_T = \sum C_i(X) = C_{Ao} \frac{(3,57 - 0,5X)}{(1 - 0,14X)} = C_{Ao} \cdot 3,57;$$

$$C_{Ao} = y_{Ao} C_{To};$$

$$C_{To} = P_o / RT_o = \frac{1485 \text{ kPa}}{(8,314 \text{ kPa dm}^3/(\text{mol K})) \cdot (227 + 273)\text{K}},$$

$$C_{To} = 0,357 \text{ mol/dm}^3,$$

$$C_{Ao} = y_{Ao} C_{To} = 0,28 \cdot 0,357 = 0,1 \text{ mol/dm}^3;$$

$$C_{To} = C_{Ao} \cdot 3,57 = 0,1 \cdot 3,57 = 0,357 \text{ mol/dm}^3.$$

Вкупната молска концентрација C_T можеме да ја добиеме и преку изразот $C_T = F_T(X) / v(X)$! Да се докаже!

Тоа што е интересно, а беше нагласено и при составувањето на стехиометриската таблица во табелата 7, е дека вкупната молска концентрација не се менува кога реакцијата се случува при константни температура и притисок, независно од тоа дали вкупниот број молови со реакцијата се менува или не, т.е. независно од тоа дали е $\sum \nu_i = 0$ или пак $\sum \nu_i \neq 0$.

Конечно, со пресметаната вредност за $C_{Ao} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ можеме да ја составиме колоната 9 во стехиометриската таблица, и тоа на два начина: преку општи изрази и преку изрази со внесени вредности за некои од величините што се содржани во изразите $C_i(X)$. Готовата стехиометриска таблица е дадена во табелата I.

Користејќи ги изразите $C_i(X)$ од таблицата, можеме да ги пресметаме промените на концентрациите на сите учесници во реакцијата и на инертите. Пресметката е дадена во табелата II.

Табела I. Стехеиометриска таблица

1		2	3	7	9
Компон.	Симбол	F_{i0}	$F_i(\xi)$	$F_i(X)$	$C_i(X)$
SO ₂	A	F_{A0} $\theta_A = 1,0$	$F_{A0}-2\xi$	$F_{A0}(1-X)$	$C_{A0}(1-X)/(1-0,14X) =$ $0,1(1-X)/(1-0,14X)$
O ₂	B	$F_{B0} = F_{A0}\theta_B$ $\theta_B = 0,54$	$F_{B0}-\xi$	$F_{A0}(\theta_B-X/2)$	$C_{A0}(0,54-0,5X)/(1-0,14X) =$ $0,1(0,54-0,5X)/(1-0,14X)$
SO ₃	C	0 $\theta_C = 0$	2ξ	$F_{A0}X$	$C_{A0}X/(1-0,14X) =$ $0,1X/(1-0,14X)$
N ₂	I	$F_{I0} = F_I = F_{A0}\theta_I$ $\theta_I = 2,03$	$F_I = F_{I0}$	$F_{A0}\theta_I$	$C_{A0}\theta_I/(1-0,14X) =$ $0,203/(1-0,14X)$
Σ		$F_{T0} = F_{A0}\Sigma\theta_i$ $(= 3,57F_{A0})$	$F_T(\xi) =$ $F_{T0}-\xi$	$F_T(X) =$ $F_{T0}-F_{A0}(X/2)$	$C_T(X) = C_{T0} = P_o/RT_o =$ $0,357 \text{ mol/dm}^3$

Табела II. Пресметки $C_i(X)$

Компонента	C_i	$C_i \text{ mol/dm}^3$				
		$X = 0$	$X = 0,25$	$X = 0,5$	$X = 0,75$	$X = 1,0$
SO ₂	C_A	0,1	0,078	0,054	0,028	0
O ₂	C_B	0,054	0,043	0,031	0,018	0,005
SO ₃	C_C	0	0,026	0,054	0,084	0,116
N ₂	C_I	0,203	0,21	0,218	0,227	0,236
Σ		0,357	0,357	0,357	0,357	0,357

Забелешка: Не треба да нè забунува дека молската концентрација на инертите се менува со промена на степенот на конверзија, односно со случувањето на реакцијата, иако тие во реакцијата не учествуваат. Тоа е резултат на променливиот волуменски проток!

Откако ги имаме сите $C_i(X)$, ние сме подготвени да ги замениме во брзинскиот израз за оваа реакција и да добиеме израз како функција од само една променлива, од степенот на конверзија, односно како зависност $(-r_A) = f(X)$ (при константна темпе-

ратура). Но на почетокот на примерот нагласивме дека нема да се сконцентрираме на кинетичкиот аспект на оксидацијата на SO_2 во SO_3 , во смисла дали е тоа иреверзибилна или реверзибилна реакција и дали брзината на реакцијата е со елементарна или некој друг тип кинетика. Тоа ќе го направиме во дизајн на каталитички реактори.

4.5.5. Заклучок

Зошџо беше џоџребно да се џокаже релацијата брзински израз–сџихиомејрија?

1) Кога треба да се анализираат и обработуваат експериментални кинетички податоци, првиот чекор е да се претпостави обликот на брзинскиот израз, а потоа да се провери. За таа цел се користи некој од споменатите методи за обработка на кинетичките податоци. Веќе беше кажано дека, покрај претпоставениот брзински израз, потребна е и равенката за дизајн на реакторот каде тие податоци се добиваат. Кога е овој дел направен, следниот чекор или барање е *да се добие брзински израз кој ќе џрејсџавува зависност од само една џроменлива! За оваа цел се користи сџихиомејријата*. Тоа што досега беше покажано се однесува на прости реакциони системи кои се опишуваат со една стехиометриска равенка, еден брзински израз (независно дали е тоа елементарна реакција, формално елементарна кинетика или неелементарна) и со една рамнотежна константа (за реверзибилните реакции).

2) Кога треба да се изведе дизајн на реактор од одреден тип, во равенката за дизајн се појавува член кој се опишува преку брзинскиот израз. Повторно, ако брзинскиот израз во себе вклучува концентрации на повеќе од еден учесник во реакцијата, потребно е тој да се изрази преку единствена џроменлива. Впрочем, равенките за дизајн се молски биланси во однос на индивидуален учесник во реакцијата и ако брзинскиот израз вклучува концентрации и на другите учесници, тој мора да се трансформира.

3) Сџоред џоа, џлавната цел на ова џоѓлавје е да научиме како да џо изразиме кој било брзински израз како функција од X , без разлика на џоа каде и зошџо ќе се џримени. А џоа ќе џо направиме ако за разџледуваната реакција составиме коректна стехиометриска џаблица.

ЛИТЕРАТУРА КОН ПРВИОТ ДЕЛ

1. Denbigh, K. G., *The Principles of Chemical Equilibrium*, 4th ed., Cambridge University Press, 1981.
2. Smith, J. M. and H. C. Van Ness, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 7th ed., McGraw-Hill, New York, 2005.
3. Zhorov, Yu. M., *Thermodynamics of Chemical Processes*, Mir Publishers, Moskow, 1987.
4. Benson, Sidney W., *Thermochemical Kinetics*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1976.
5. Smith, J. M., *Chemical Engineering Kinetics*, 3rd ed., McGraw-Hill, New York, 1981.
6. Moore, J. W., and R. G. Pearson, *Kinetics and Mechanism*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1981.
7. Laider, K. J., *Chemical Kinetics*, Harper&Row, New York, 1987.
8. Wojciechowski, B. W. and N. M. Rice, *Experimental Methods in Kinetic Studies*, Revised Edition, Elsevier, Amsterdam, 2003.
9. Missen, R. W., C. A. Mims and B. A. Saville, *Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics*, John Wiley & Sons, New York, 1999.
10. Levenspiel, Octave, *Chemical Reaction Engineering*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1999.
11. Aris, Rutherford, *Elementary Chemical Reactor Analysis*, Dover Publications Inc, Mineola, New York, 1999.
12. Fogler, Scott H., *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 4th ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, N.J., 2006.

Війор дел

**Анализа и дизајн
на изотермни реактори**

СОДРЖИНА

1. ВОВЕД	179
1.1. Процесен дизајн на реактор и анализа на перформансата на реакторот	180
1.2. Билансни равенки	184
1.3. Равенки на општ молски биланс	189
1.4. Модели на идеални реактори. Кинетика и равенки за дизајн	193
1.4.1. Шаржен реактор (BR)	194
1.4.2. Континуиран (проточен) реактор од резервоарски тип со мешање (CSTR)	198
1.4.3. Цевен реактор со клипно течење (PFR)	202
1.4.4. Цевен реактор со клипно течење за хетероген реакционен систем (PBR)	208
1.4.5. Цевен реактор со ламинарно течење (LFR)	211
1.5. Индустриски реактори	219
1.5.1. Шаржни реактори	219
1.5.2. Полушаржни реактори	220
1.5.3. Проточни реактори од резервоарски тип со мешање	221
1.5.4. Цевни проточни реактори (PFR и CSTR)	222
1.5.5. Реактори со флуидизиран и со подвижен слој катализатор	226
2. АЛГОРИТАМ ЗА ДИЗАЈН НА ИЗОТЕРМНИ РЕАКТОРИ	229
3. ИЗОТЕРМЕН ИДЕАЛЕН ШАРЖЕН РЕАКТОР	235
3.1. Примена на шаржните реактори	235
3.2. Равенка за дизајн на шаржен реактор	236
3.2.1. Време на реакција	238
3.2.2. Равенки за дизајн на шаржен реактор за прости хомогени реакциони системи (Реакции со елементарна и формално елементарна кинетика, неелементарни реакции и реверзибилни реакции)	242
3.2.3. Алгоритам за дизајн на изотермен шаржен реактор	249
3.2.4. Производство во шаржен реактор на континуирана основа. Волумен на реакторот	252

3.2.5. Графички дизајн на изотермен шаржен реактор	254
3.2.6. Примери за дизајн на изотермни шаржни реактори	261
4. ИЗОТЕРМЕН КОНТИНУИРАН ИДЕАЛЕН РЕАКТОР	
ОД РЕЗЕРВОАРСКИ ТИП СО МЕШАЊЕ	279
4.1. Карактеристики на CSTR	279
4.2. Примена, предности и недостатоци на CSTR	281
4.3. Равенка за дизајн на идеален CSTR	282
4.3.1. Равенки за дизајн на изотермен стационарен CSTR за прости хомогени реакциони системи (Реакции со елементарна и формално елементарна кинетика, неелементарни реакции и реверзибилни реакции)	284
4.3.2. Равенката за дизајн на изотермен стационарен CSTR во корелација со средното време на задржување и концептот волуменско време	292
4.3.3. Производност на изотермен CSTR	301
4.3.4. Алгоритам за дизајн на изотермен CSTR	305
4.3.5. Графички дизајн на изотермен CSTR	308
4.3.6. Примери за дизајн на изотермни CSTR	313
5. ИЗОТЕРМЕН ИДЕАЛЕН ЦЕВЕН РЕАКТОР (PFR)	343
5.1. Равенка за дизајн на PFR	344
5.1.1. Равенка за дизајн на изотермен PFR во интегрален облик	347
5.1.2. Врската на молските концентрации и молските протоци со степенот на конверзија за проточен PFR	349
5.1.3. Равенки за дизајн на изотермен стационарен PFR преку степенот на конверзија за прости хомогени реакциони системи (Реакции со елементарна и формално елементарна кинетика, неелементарни реакции и реверзибилни реакции)	352
5.1.4. Равенката за дизајн на изотермен PFR во корелација со волуменското време и вкупното време на задржување	355
5.1.5. Производност на изотермен PFR	371
5.2. Алгоритам за дизајн на изотермен PFR	375
5.2.1. Графички дизајн на изотермен PFR	378
5.2.2. Примери за дизајн на изотермни PFR	384
6. СПОРЕДБА И КОМБИНАЦИЈА НА ИДЕАЛНИТЕ	
(ИЗОТЕРМНИ) РЕАКТОРИ	415
6.1. Споредба на големината на поединечни реактори	416

6.1.1. Шаржен реактор наспроти проточните реактори	416
6.1.2. Проточните реактори CSTR и PFR	421
6.1.3. Графичка споредба на големината на реакторите	425
Пример 1. <i>Споредба на CSTR и PFR</i>	427
6.2. Комбинација на проточни реактори	
или повеќереакторски системи	431
6.2.1. Сериско и паралелно поврзување на PFR	433
Пример 2. <i>Комбиниран систем од PFR</i>	438
6.2.2. Паралелно поврзување на CSTR	440
6.2.3. Сериско поврзување на CSTR	443
6.2.3.1. Серија CSTR со еднаков волумен	446
Пример 3. <i>Единичен CSTR наспроти паралелна и сериска комбинација од два еднакви по големина CSTR</i>	450
6.2.3.2. Графички и алгебарски метод за пресметка на серија од CSTR со еднаков волумен	456
Пример 4. <i>Примена на алгебарскиот метод со податоци од примерот 3. Оптимално решение</i>	469
Пример 5. <i>Споредба на графичкиот и алгебарскиот метод</i>	477
6.2.3.3. Серија од CSTR со различен волумен	486
Пример 6. <i>Пресметка на серија од CSTR со различен волумен</i>	494
6.2.4. Сериско поврзување на CSTR и PFR	500
Пример 7. <i>Серија од CSTR и PFR</i>	503
7. СУМАРНО ЗА РАВЕНКИТЕ ЗА ДИЗАЈН.	
РАВЕНКИ ЗА ДИЗАЈН ПРЕКУ МОЛСКИ КОНЦЕНТРАЦИИ ИЛИ ПРЕКУ МОЛСКИ ПРОТОЦИ	507
7.1. Досегашен статус на дизајн на реакторите	508
7.2. Брзинските изрази и равенките за дизајн преку C_i (течна фаза) и F_i (гасна фаза)	511
7.2.1. Реакции во течна фаза во шаржен реактор, во CSTR и во PFR	512
7.2.2. Реакции во гасна фаза во шаржен реактор, во CSTR и во PFR	515
Пример 1. <i>Пресметка на PFR со приодот преку молски придоци</i>	525
8. НЕСТАЦИОНАРНА РАБОТА НА РЕАКТОРИТЕ	533
8.1. Нестационарен период на работа на CSTR	533
8.1.1. Примери за нестационарен период на работа на CSTR	539

8.2. Полушаржни реактори (Semibatch Reactors)	549
8.2.1. Равенка за дизајн на полушаржен реактор преку молски концентрации	553
8.2.2. Стехиометриска таблица за полушаржен реактор	559
8.2.3. Равенка за дизајн на полушаржен реактор преку количини во молови	560
8.2.4. Равенка за дизајн на полушаржен реактор преку степенот на конверзија	562
8.2.5. Реверзибилни реакции во полушаржен реактор. Рамнотежна конверзија	563
8.2.6. Примери за полушаржни реактори	567
9. ПАД НА ПРИТИСОКОТ ВО ЦЕВНИ РЕАКТОРИ ЗА РЕАКЦИИ ВО ГАСНА ФАЗА	607
9.1. Концентрација – (P/P_o) – брзина на реакција – равенка за дизајн на цевен реактор	611
9.2. Равенка за падот на притисокот во хомоген систем во PFR	613
Пример 1. <i>Пресметка на излезниот ефект од PFR со познат волумен</i>	622
10. ЦЕВНИ РЕАКТОРИ СО РЕЦИРКУЛАЦИЈА	629
10.1. Цевен реактор со рециркулација за системи со константна густина (волуменски проток)	632
10.2. Графичко претставување на цевен реактор со рециркулација – системи со константна густина	637
10.3. CSTR со рециркулација	644
10.4. Реакции со абнормална кинетика во системи со константна густина (волуменски проток)	646
10.5. PFR со рециркулација за системи со константна густина (волуменски проток) преку конверзија	651
10.6. PFR со рециркулација за системи со променлива густина (волуменски проток). Реакции во гасна фаза со променлив вкупен број молови	662
10.6.1. PFR со рециркулација за системи со променлива густина (волуменски проток) преку конверзија	662
10.6.2. PFR со рециркулација за системи со променлива густина (волуменски проток) преку молски протоци	666
10.7. Примери за дизајн на цевни реактори со рециркулација	669
ЛИТЕРАТУРА КОН ВТОРИОТ ДЕЛ	705

1. ВОВЕД

Најнапред за природата и аспектите на *хемискиот реакторско инженерство*. Тоа е дисциплина која се занимава со рационален дизајн и/или анализа на перформансата на хемиските реактори. Што е тоа хемиски реактор, а што се подразбира под терминот рационален дизајн?

Хемискиот реактор е уред во кој се случува промена на составот на почетниот или влезниот материјал преку хемиска реакција. Хемиската реакција е, се разбира, најважната промена, па реакторот мора да биде дизајниран така да ја обезбеди таа промена. Реакторите се во многу различни големини, бои, облици и конфигурации и се користат за сите видови реакции. Дизајнираниот реактор може да излезе и голем и мал, и убав и неубав, да биде забележителен или да биде најнеимпресивен дел од постројката, но секогаш ќе биде најважниот дел и ќе го претставува „срцето“ на целосноста на хемискиот процес, односно „срцето“ на целата постројка.

Рационален дизајн на реакторот вклучува определување на типот на реакторот, неговата големина и конфигурација, цената и операционите услови. Според тоа, легитимната улога на хемиското реакторско инженерство е да ни овозможи да изведе правилен/рационален дизајн на реактор во кој ќе се случува избрана хемиска реакција, креиран така да одговори на специфицираните барања на целокупноста на процесот.

Рационален дизајн на реактор воопшто не е рутинска работа, тоа е комплексен проблем и е базиран на информации, знаење и искуство од различни области: хемиска термодинамика и рамнотежа, хемиска кинетика, динамика на флуиди, пренос на топлина, пренос на маса и економика. Во овој синџир *хемиската кинетика* и *дизајнот на реакторот* се неопходно и неодвоиво поврзани. Тие се во основата на сите дизајни, а се синтеза на информациите од различни области.

Во хемиската кинетика реакторот се користи за да се изведе реакџија и претставува само средство за добивање информации за реакџиониот систем: брзината на реакџијата и нејзината зависност од различните фактори (концентрациите на учесниците, температурата). Во хемиското реакторско инженерство информациите добиени од кинетиката овозможуваат дизајн на реакторот, а тоа е да се определи неговата големина, изведба, начин на работа итн. Но има ситуации кога само хемиската кинетика не ги обезбедува сите потребни информации за дизајн на реакторот. Тогаш сме пред најтешкиот проблем во хемиското инженерство, бидејќи во дизајнот на реакторот ќе мора, покрај хемиската кинетика, да бидат вклучени и другите брзински процеси, а сите тие се ограничени не само со масените и енергетските биланси, но и со хемиската рамнотежа.

Според тоа, проблемите во хемиското инженерство врзани за дизајн на реактори се токму тие што ја прават големата разлика помеѓу хемискиот инженер технолог и другите инженери или хемичарот: ***хемискиот инженер ја знае врската хемиска кинетика–дизајн на реакџор!***

Во поглавјата што следат вниманието е насочено кон процесен дизајн на реакторите. Хемиската стехиометрија, термодинамиката и рамнотежата, како и хемиската кинетика, се дадени во првиот дел со цел да се освежи знаењето, но и да можеме да изведеме дизајн на реактор без да се сомневаме дали владееме со тоа знаење.

1.1. Процесен дизајн на реактор и анализа на перформансата на реакторот

Комплексен дизајн на реакџор е процесен и механички дизајн. ***Процесниот дизајн*** се однесува на определување на нештата кои се однесуваат на процесот сам за себе, додека ***механичкиот дизајн*** се однесува на нештата кои се однесуваат на опремата сама за себе. Процесниот дизајн примарно е во доменот на хемискиот инженер, додека механичкиот дизајн на ма-

шинскиот инженер. Основната причина за пишувањето на оваа книга е запознавање со процесниот дизајн на реакторите!

Проблемот процесен дизајн на реактор во хемиското реакторско инженерство произлегува од потребата да се произведе специфициран продукт со одредена брзина! На пример, да се дизајнира реактор за производство на 1000 тони амонијак дневно! Најпрвин носиме одлука за материјалите од кои ќе биде произведен продуктот. Тие можат да бидат одредени или пак да се избираат кога постојат повеќе опции. Понатаму се носат одлуки во врска со типот на реакторот и начинот на неговата работа (шаржно или континуирано), неговата големина (волумен или количина катализатор), конфигурација (услови за размена на топлина, начин на струење и контактирање) и процесните услови (температура, притисок, почетен состав). Критериумите со кои се ограничуваат овие одлуки се од техничка природа (на пример, дали во реактор со зададена големина, конфигурација и начин на работа може да се постигне бараната конверзија на реактантот), од социоекономска природа (цена, заштита при работа, еколошки аспект), како и од аспект на контролата и стабилноста на процесот. Во поглавјата што следат експлицитно ќе се задржиме на процесен дизајн, и тоа само на аспектите од техничка природа. Интегрирањето со другите аспекти се прави откако тие ќе се научат преку дисциплините какви што се економијата и оптимизацијата, индустрискиот менаџмент и сл.

Проблемите поврзани со дизајнот можат да бидат различни и се рангираат од 1) рационален дизајн на сосема нов реактор за нов процес до 2) анализа на перформансата на постоен реактор за постоен процес со цел подобрување на неговата перформанса. Вообичаени ситуации помеѓу овие два експрема, дури и за нови постројки, се модификациите на постојни типови реактори чијшто дизајн е надминат со времето.

Терминот *перформанса на реакторот* се однесува на резултатите што се постигнуваат со реакторот, со неговата големина и конфигурација и при дадени оперативни услови. Перформансата обично „се мери“ со постигнатиот *степен на конверзија* (прости реакциони системи) или пак *селективността* или *распределбата на продуктите* (комплексни реакциони системи). Алтернативно, терминот перформанса на реакторот се однесува на

големината и конфигурацијата на реакторот со кои се постигнува саканата конверзија или распределба на продуктите.

Во двете варијанти на искажување на *џерформансаџа на реакџоротџ* таа ќе зависи од следниве два вида однесување на реакциониот систем: 1) *кинетџичкоџо однесување*, кое ги вклучува сите брзински процеси: брзината на реакцијата и брзините на трансфер-процесите; кинетџичкото однесување може да биде термодинамички ограничено; 2) *каракџтерисџиџките на сџтруењеџо и на мешањеџо*, односно како материјалите протекуваат низ реакторот (модел на протекување), како контактираат во него и какви се карактеристиките на мешањето во смисла кога и како се мешаат (порано, подоцна, дали се случува сегрегација и сл.). Недостигот на информации за кој било вид однесување се рефлектира во недоследен некомплетен дизајн на реакторот. Тоа нема да биде кинетиката на реакцијата (до денес во детали е проучена кинетиката на повеќе од 60 илјади елементарни реакциони степени), но во голема мера се игнорира прашањето за најдобри карактеристики на струењето и мешањето. Оваа тенка и кинлива карика е главната пречка во комплетниот дизајн на реакторите.

Според тоа, за да изведеме рационален процесен дизајн на реактор со критериуми од техничка природа, односно за да ја определеме или анализираме перформансата на реакторот или пак да откриеме што реакторот е способен да прави или извршува, треба да ги знаеме кинетиката на реакциониот систем, карактеристиките на струењето и карактеристиките на мешањето и треба да имаме равенка која перформансата на реакторот квантитативно ја поврзува со овие однесувања! Ова шематски е прикажано на сликата 1.

Во сите поглавја што следат ќе ја бараме равенката која ги поврзува влезот и излезот за различни кинетики и различни начини на струење и контактирање на материјалите, а таа равенка, на квалитативна основа, изгледа вака:

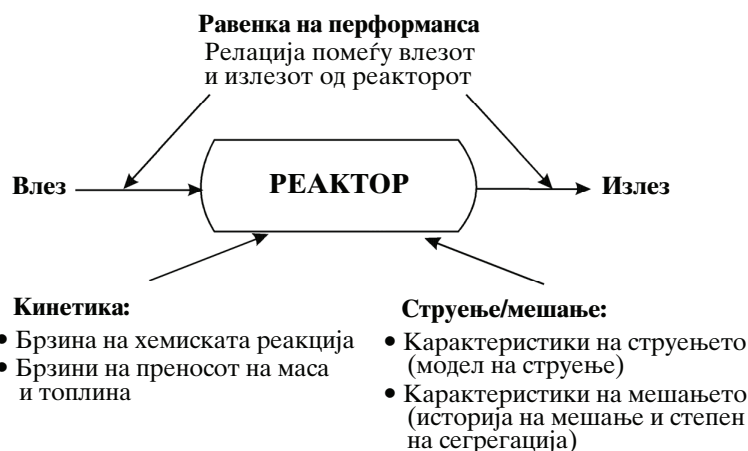
$$\text{Излез} = f(\text{влез, кинетџика, сџтруење/мешање}) \quad (1)$$

и е позната како **равенка на џерформанса**. Таа е и **клучна равенка во хемискоџо реакџорско инженерсџтво**, бидејќи произ-

ведува методологија за дизајн на реактори и за анализа на перформансата. Ако **излез** во равенката (1) се дефинира со некоја мера за перформансата (степен на конверзија, селективност, распределба на продукти), тогаш ја имаме следнава варијанта за оваа равенка:

$$\text{Перформанса} = f(\text{влез}, \text{кинетика}, \text{струење/мешање}). \quad (2)$$

Зошто равенката е толку важна? Бидејќи е неопходна за дизајн на реакторот, за анализа на перформансата, за да се споредат различни дизајни и да откриеме кој е најдобар!



Сл. 1. Потребни информации за определување на тоа што реакторот може да направи

Но пред да направиме што било со равенките (1) или (2), мораме да кажеме три работи: 1) *двете равенки се квалитативни*, тие се *равенки со зборови*, па според тоа не прават ограничување во поглед на типот на реакторот и начинот на работа, ниту пак на типот на реакцијата што ќе се случува во него; 2) *равенките во овој облик секако не се добри за квантитативен дизајн*, и 3) останува да видиме дали равенката што се очекува да се изведе за таква цел ќе биде токму експлицитно изразување, на пример, на степенот на конверзијата од сè што зависи и е опишано на десната страна, или пак дали тоа ќе биде имплицитен

облик. Но, во секој случај, равенката што се очекува мора да биде со математички облик и ќе претставува *математички модел за анализа и дизајн на реакторите*. Таа ќе мора да зависи од типот на реакторот, но не и од типот на реакцијата што ќе се случува во него! Зошто? Па секако не можеме да очекуваме, на пример, временска промена на која било интензивна величина во проточен реактор со стационарен режим на работа, како што не можеме да очекуваме промена помеѓу влез и излез во шаржен реактор во кој тие не постојат! Во нашата колба од лабораторија можеме да изведуваме различни реакции во шаржни услови!

1.2. Билансни равенки

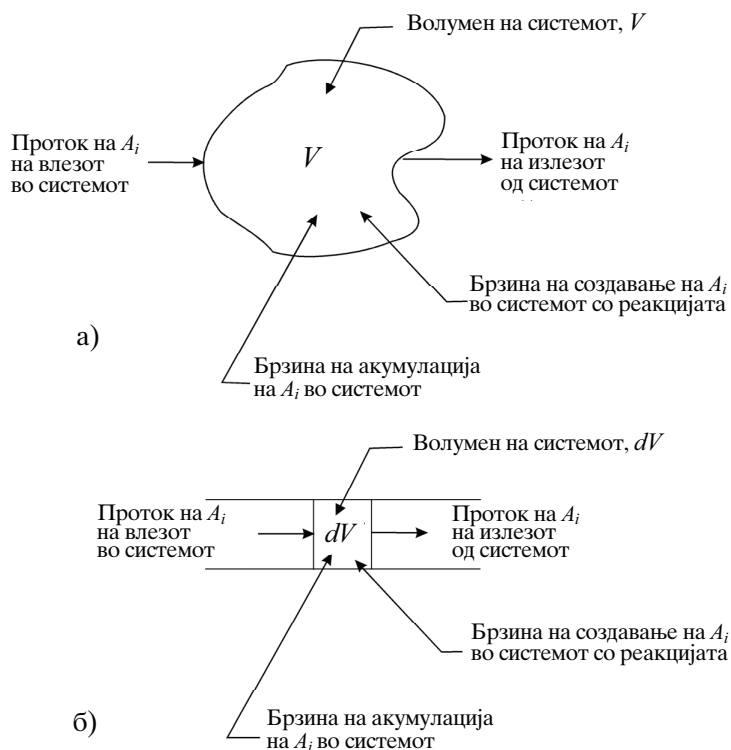
Со дизајн на реактор, како е веќе кажано, сакаме да откриеме кој тип на реактор, со каква големина и начин на работа е најдобар за даден процес. За таа цел потребна ни е равенка која може да одговори на прашања од типот: Како ќе се менуваат операционите услови со времето и со положбата во реакторот? Како ќе се менуваат температурата и составот во реакционата смеса од точка до точка во реакторот зависно од ендотермниот или егзотермниот карактер на реакцијата и од тоа дали се доведува или одведува топлина од системот? Какви ќе бидат тие промени зависно од моделот на струењето и од карактеристиките на мешањето? Или вака: Кој тип на реактор да биде избран? Со каква конфигурација и со која големина? Каков да биде начинот на работа за да одговори на бараната перформанса? Многу прашања за кои е потребен одговор, а кои мора да бидат земени предвид при пресметка на перформансата или дизајнот на реакторот. Според тоа, главен проблем во дизајнот на реакторите е како најдобро да се третираат овие фактори.

Појдовна точка за дизајн и анализа на перформансата, односно за добивање математички облик на равенката за перформансата, е *билансната равенка*. Овој тип равенка се користи за да се опише *одржувањето на некој енџинет* (*биланс на енџинетот*) во даден систем поради промените што се случу-

ваат во него. Ако промената е поради случување хемиска реакција, тогаш зборуваме за хемиски реакционен систем, а ентитетите за кои би се пишувала билансна равенка во ваков систем главно се масата и енергијата. Всушност зборуваме за примена на **закониите за одржување на маса и енергија** во реакциони системи!

За да се направи биланс, прво е потребно да се дефинираат границите на системот и неговата големина (волумен) оградена со тие граници. Бидејќи станува збор за реактор и реакциона смеса во него, под големината на системот за кој ќе се пишува билансот подразбираме одреден *дел од волуменот на реакционата смеса во реакторот* или *дел од волуменот на реакторот*. Овој волумен се вика „*контролиран волумен*“, „*елемент од волуменот на реакторот*“ или само „*волумен на системот*“. Ваков волумен може да биде со конечна големина (V) или пак да биде диференцијален (dV). Изборот на големината на волуменот на системот зависи од тоа дали својствата со текот на промената (реакцијата) ќе се менуваат од точка до точка во реакторот (ќе зависат од положбата) или пак ќе бидат униформни. Во првиот случај билансната равенка ќе се однесува на елемент од волуменот на реакторот, во вториот случај на целиот волумен на реакционата смеса присутна во реакторот. И уште нешто: без разлика на големината на волуменот на системот за кој ќе се составува билансната равенка, потребно е да се дефинира неговото место во просторот. Го избираме *Euler-овиот приод*, кој подразбира *фиксиран во просторот контролиран волумен* (фиксната положба се определува со фиксен координатен систем) *со фиксна големина*, во која, меѓутоа, масата може да биде променлива!

Стартната билансна равенка за целиот дизајн на реакторите е **равенката на материјален биланс**. За реакционите системи таа нормално ќе се однесува на учесник во реакцијата, реактант или продукт. За простите реакциони системи ќе биде потребна само една ваква равенка и е само прашање на договор кој ќе биде избраниот учесник. Истата информација за другите учесници би се добила со помош на стехиометријата! Се определуваме за учесникот A_i (реактант или продукт). На сликата 2 се прикажани: а) конечен и б) диференцијален волумен од системот заедно со материјален биланс.



Сл. 2. Материјален биланс за: а) конечен, V , и б) диференцијален, dV , волемен на системот

Согласно со сликата 2 равенката на материјален биланс за учесникот A_i , во кој било временски миг, во време t , ќе гласи:

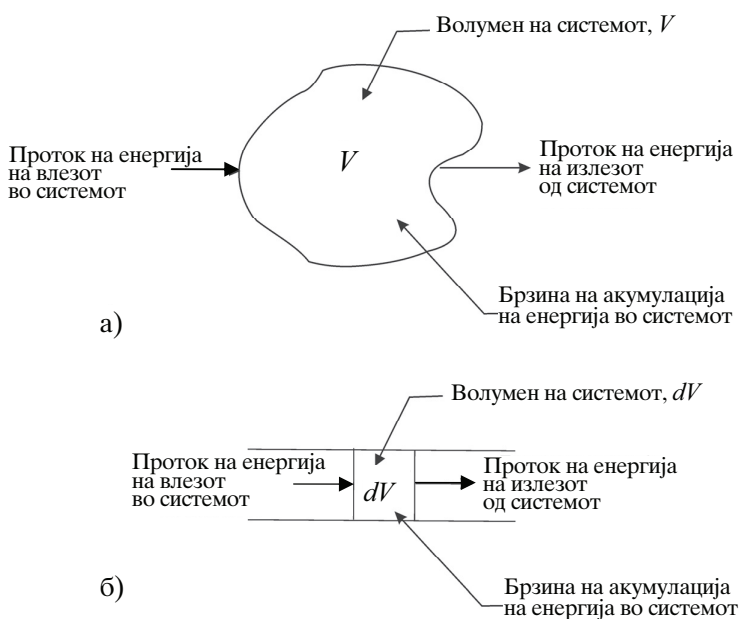
$$\left(\begin{array}{c} \text{Проток на } A_i \\ \text{на влезот} \\ \text{во системот} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Проток на } A_i \\ \text{на излезот} \\ \text{од системот} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{Брзина на} \\ \text{создавање на } A_i \\ \text{со реакџијата} \\ \text{во системот} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Брзина на} \\ \text{акумулација} \\ \text{на } A_i \\ \text{во системот} \end{array} \right) \quad (3)$$

Секој член во равенката (3) се однесува на волемен на систем кој се избира: конечен или диференцијален!

Примената на равенката (3) не е ограничена ниту со типот на реакторот ниту со типот на реакџијата. Значи, таа има општ карактер и се нарекува **равенка на општи материјален биланс**.

Но за различните типови реактори равенката (3) ќе се упрости на еден или друг начин. Според тоа, равенката (3) и сите симплифицирани форми кои ќе произлезат од неа всушност се општи и посебни облици на равенката на перформансата. Равенката (3) е равенка со зборови (какви што беа и равенките (1) и (2)) и се прашуваме колку се доближивме до поставената цел, а таа е конечно да ја добиеме математичката форма – математичкиот модел за тоа што и како се случува во реакторот. Јасно е дека следен чекор е равенката (3) да се трансформира во математички формулирана равенка, што се постигнува со соодветно изразување на секој нејзин член зависно од типот на реакторот!

За да се претстави и анализира изотермната работа на реакторот, потребен е само материјален биланс – една или повеќе билансни равенки зависно од комплексноста на хемиската реакција!



Сл. 3. Енергетски биланс за: а) конечен, V , и б) диференцијален, dV , волумен на системот

За неизоџермна рабоџа на реакџорот, заедно со равенката на материјален биланс ќе биде џоџребна и равенка на енерџеџски биланс. За реакџионите системи, без разлика дали се прости или комплексни, равенката на енерџеџски биланс е само една! На сликата 3 е прикажан енерџетски биланс за а) конечен и б) дифференџијален волумен на системот.

Равенката на оџиџ енерџеџски биланс, согласно со сликата 3, во кој било временски миг во време t ќе гласи:

$$\left(\begin{array}{c} \text{Проток} \\ \text{на енерџија} \\ \text{на влезот} \\ \text{во системот} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Проток} \\ \text{на енерџија} \\ \text{на излезот} \\ \text{од системот} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Брзина на} \\ \text{акумулација} \\ \text{на енерџија} \\ \text{во системот} \end{array} \right) \quad (4)$$

Секој член во равенката (4), зависно од околностите, ќе се однесува на конечен или дифференџијален волумен на системот! Иако овој облик на енерџетски биланс не ги покажува експлицитно топлинските ефекти од реакџијата, топлината што би се разменуваа помеѓу системот и околината, како и работата што системот би ја извршувал наспроти околината, сите овие форми на енерџија се вклучуваат во членовите кои го опишуваат влезот или излезот на енерџија. Во таа смисла, во членот влез на енерџија, покрај влез на енерџија со материјалниот проток, би се содржале и топлинскиот проток што би се додавал во системот (размена на топлина), работата што се извршува врз системот од околината и топлината на реакџија која би се создавала (егзо-термни реакџии). Од друга страна, во членот излез на енерџија, покрај енерџијата што се одведува со материјалниот проток, би се појавиле и топлинскиот проток што би се одведувал од системот како размена на топлина, работата што системот ја извршува наспроти околината, како и топлината што системот би ја трошел заради реакџијата (ендотермни ефекти). Поради обопштеноста на членовите во енерџетскиот биланс, за очекување е дека равенката (4) ќе има различни форми зависно од типот и конфигураџијата на реакторот, со вклучени топлински ефекти на реакџијата и другите облици на енерџија.

Општиот енерџетски биланс е прикажан тука само со цел да се нагласи дека за дизајн на реакторите, зависно од околностите, ќе бидат потребни повеќе од една билансна равенка. За

комплетен дизајн на одреден тип реактори може да биде неопходна и трета билансна равенка – равенката на билансот на количество движење. Во поглавјата што следат ќе бидат разгледани различни типови реактори, нивни конфигурации и начин на работа, главно за ситуации за кои интегрирањето на материјалниот и енергетскиот биланс ќе биде доволно. Конечно, да се обидеме да ги откриеме оперативните облици на билансните равенки! Најнапред ќе го направиме тоа за материјалниот биланс (за да можеме да анализираме изотермна работа во реакторите), додека енергетскиот биланс ќе биде разгледуван во поглавјата кои се однесуваат на неоиозотермните реактори.

1.3. Равенка на општ молски биланс

На сликата 2 и со равенката (3) е претставен општ материјален биланс за учесникот A_i . Тоа ќе биде една и доволна равенка ако реакциониот систем е прост. Следниот чекор е, како е веќе спомнато, таа равенка да се добие во оперативна форма, што ќе се постигне со соодветно математичко изразување на секој нејзин член. Оваа постапка зависи од типот на реакторот и од типот на реакцијата што ќе се случува во него. Меѓутоа, равенката (3) е со општ карактер, па во првиот чекор ќе изведеме оперативна равенка на материјален биланс со општ карактер.

Бидејќи природна мера за количина во хемиските реакциони системи се моловите, *равенката на материјален биланс* за избран учесник ќе ја напишеме *на молска база*. Материјалните протоци на влезот и излезот од волуменот на системот ќе бидат молските протоци на учесникот A_i за кој е составен материјалниот биланс. F_i се молови A_i во единица време, односно молскиот проток на тој учесник. Брзината со која A_i се создава со реакција во волуменот на системот ќе ја обележиме со G_i , додека количината молови која се акумулира во единица време во волуменот на системот е брзината на акумулација на A_i и се изразува како dn_i / dt . Во овој израз n_i е број на молови на учесникот A_i во системот и во време t . Со вака опишаните изразувања на членовите во материјалниот биланс (3) се добива следнава равенка:

$$F_{io} - F_i + G_i = \frac{dn_i}{dt}. \quad (5)$$

Равенката (5) е **равенка на оџиџ молски биланс** и може да се примени за конечен или диференцијален волумен на системот, зависно од типот на реакторот, и тоа за секој тип реактор и за секоја реакџија. Секој член во равенката има единици *мол-ви/време*. Понатаму би било корисно да се направи уште еден чекор во развојот на равенката (5). Се однесува на членот G_i :

а) Ако сите варијабли/својства во системот (како што се температурата, концентрациите на учесниците и друго) се униформни во целиот волумен на системот, брзината на создавање или формирање на учесникот A_i ќе биде претставена токму со производот на тој реакџионен волумен (V) и брзината на формирање на A_i (r_i):

$$G_i = r_i V. \quad (a)$$

б) Да претпоставиме сега дека варијаблите/својствата во системот ќе се менуваат со положбата. Ова имплиџира дека и брзината на создавање на A_i ќе се менува, бидејќи таа зависи од тие својства: вредноста на r_i ќе се разликува од една до друга положба. Ако волуменот на системот го замислиме поделен на мали волумени ΔV_j во кои ќе претпоставиме дека својствата се униформни, во нив ќе биде униформна и брзината на формирање на A_i . И бидејќи тие мали волумени ќе бидат на одредена положба, за брзината на реакџијата ќе пишуваме r_{i1} , што е вредност за брзината на реакџијата во положбата 1, потоа r_{i2} , што ќе се однесува на положбата 2, итн. Брзината на создавање на A_i во таков мал дел од волуменот на системот ќе биде:

$$\Delta G_{i1} = r_{i1} \Delta V_1, \quad \Delta G_{i2} = r_{i2} \Delta V_2 \quad \text{итн.}$$

Вкупната количина што ќе се формира во волуменот на системот во единица време ќе биде претставена со сумата на сите ΔG_{ij} . Земајќи дека волуменот на системот е поделен на бесконечен број ΔV_j , со примена на дефиниџијата за интеграл се добива следниот израз за G_i :

$$G_i = \int_V r_i dV. \quad (6)$$

Брзината на реакцијата во изразот (6) е индиректна функција од положбата, бидејќи таа зависи од својствата на реакциониот систем (температура, концентрации), кои можат да имаат различни вредности во различни положби во реакторот. Изразот (6) има општо значење затоа што, применет за случајот со униформни својства во целиот волумен, интегрирањето се извршува само во однос на dV , додека r_i како константна вредност излегува пред интегралот! Како резултат се добива изразот (а)!

Затоа во општиот молски биланс даден со равенката (5) G_i го заменуваме со изразот (6):

$$F_{io} - F_i + \int_V r_i dV = \frac{dn_i}{dt}. \quad (6)$$

Овој облик на општиот молски биланс е применлив за секој учесник A_i кој влегува, излегува, реагира (се создава или троши) и/или се акумулира, и за секоја големина на волуменот на системот (горната граница V во интегралот може да биде конечна, V , или да биде диференцијална, ΔV , со сите забелешки за однесување на системот во ваков мал волумен!).

Ќе биде интересно да видиме како ќе се примени/интерпретира равенката (6) за $A_i \equiv A$, продукт или реактант, знаејќи дека единствената причина за промени во системот е случувањето на реакцијата.

1) A е продукт на реакцијата:

– брзината на формирање на продуктоот, r_A , е позитивна,

– членот $\int_V r_A dV$ е исто така позитивен, се формира продукт,

– акумулацијата на учесник во системот се оценува според причината за промените во него, т.е. според членот $\int_V r_A dV$ и природата на учесникот. За учесник продукт неговата акумулација, dn_A/dt , ако ја има, е позитивна. Равенката (6) ја применуваме на следниов начин:

$$F_{Ao} - F_A + \int_A^V r_A dV = \frac{dn_A}{dt}, \quad (6)$$

$$\int_A^V r_A dV = (F_A - F_{Ao}) + \frac{dn_A}{dt}.$$

Како што се гледа, количината A што се создава со реакџијата се балансира со количината на A на излезот од реакторот и количината на A што се акумулира во реакторот. Сите членови во равенката се позитивни!

2) A е реактант во реакџијата:

- брзината на формирање на реактантот, r_A , е негативна, но
- брзината на трошење на реактантот, $(-r_A)$, е позитивна,
- членот $\int_A^V r_A dV$ е негативен, но членот $\int_A^V (-r_A) dV$ е позитивен,

тивен,

– акумулацијата на реактантот во системот, членот dn_A/dt , ако ја има, може да биде негативна (тоа е случај кога реакторот својата работа ја започнува со иницијална концентрација на реактантот ($C_{A,i}$) еднаква или помала од влезната концентрација (C_{Ao})) или позитивна (тоа е случај кога реакторот својата работа ја започнува со $C_{A,i} = 0$). Равенката (6) ја применуваме на следниов начин:

$$F_{Ao} - F_A + (-\int_A^V (-r_A) dV) = \frac{dn_A}{dt}, \quad (6)$$

$$(F_{Ao} - F_A) = \int_A^V (-r_A) dV + \frac{dn_A}{dt}.$$

Како што се гледа, континуираното додавање на реактантот A , $(F_{Ao} - F_A)$, се балансира со количината на A што се троши со реакџијата и количината на A што се исцрпува ($C_{A,i} \leq C_{Ao}$) или акумулира ($C_{A,i} = 0$).

Равенката (6), *оџиџ молски биланс, е базична равенка во хемискоџо реакџорско инженерсџво*. Таа е бараната мате-

матичка или оперативна форма на **равенката на перформансата на реакторот**, односно клучната равенка: на директен начин ги поврзува кинетиката на реакцијата и реакторот. Од оваа равенка понатаму ќе бидат развиени равенките за перформансата на различните типови реактори, кои ќе се користат за анализа на перформансата или за дизајн на реакторот. Затоа овие равенки се именуваат и како **равенки за дизајн**.

1.4. Модели на идеални реактори.

Кинетика и равенки за дизајн

Откако ја добивме равенката на општи молски биланс, сега можеме да ја употребиме за да ги развиеме равенките за дизајн на различни типови реактори. Зависно од карактеристиките на струењето и карактеристиките на мешањето, ќе стане збор за **идеални реактори** (модел на идеални реактори) и за **реални реактори**. Зависно пак од начинот на работата на реакторите, тие ќе бидат шаржни или проточни. Моделите на идеалните реактори секогаш се стартна точка или прва апроксимација за дизајн на реалните реактори.

Моделите на идеални реактори се базирани: 1) на два начина на работење, а тоа е шаржно или континуирано проточно работење, и 2) на моделот на струењето или моделот на протекувањето: протекување со повратно мешање (идеално мешање), клино течење и ламинарно течење.

Од кинетичка гледна точка, различните типови реактори ги илустрираат различните начини на кои се доаѓа до експериментални податоци за брзината на реакцијата. За избран модел на реактор (а со тоа и модел на протекувањето) и за обработка на добиените експериментални податоци со кои ќе се дојде до кинетички израз, потребна е равенка која ја поврзува кинетиката со реакторот, а тоа е равенката за дизајн.

Од гледна точка на процесен дизајн на реакторот (како уред во кој треба да се случи хемиската промена – реакцијата), за избраниот реактор (што значи дека моделот на протекувањето и карактеристиките на мешањето се познати), се поставу-

ваат влезните услови, се знае кинетиката на реакцијата, и од тие услови се определува излезот (сл. 1). И за оваа цел, повторно, потребна е равенка која ги поврзува кинетиката и дизајнот на реакторот. Таа равенка го претставува општиот молски биланс применет на избраниот тип реактор, односно тоа е равенката за дизајн на тој реактор.

Пред да ја примениме равенката на општ молски биланс за едната или другата цел за одреден тип реактор, ќе биде корисно накучо да се покажат посебностите на секој од основните типови реактори.

Основни типови реактори се четирите модели идеални реактори. Тие се :

1) Шаржен реактор (Batch Reactor – BR). Овој реактор е базиран на комплетно мешање на реакционата смеса во него.

2) Проточен реактор од резервоарски тип (Continuous Stirred Tank Reactor – CSTR). Овој реактор е базиран на протекување со комплетно мешање на смесата во реакторот.

3) Цевен реактор со клипно течење (Plug Flow Reactor – PFR). Овој реактор е базиран на протекување без аксијално мешање (брзината на течењето е униформна по напречниот пресек на цевката реактор).

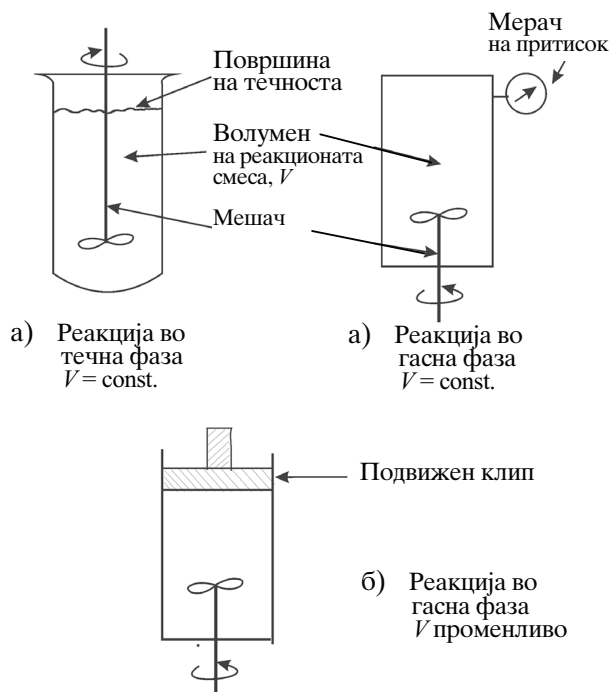
4) Цевен реактор со ламинарно течење (Laminar Flow Reactor – LFR). Овој реактор е базиран на протекување во тенки цилиндрични слоеви со различна и математички егзактно дефинирана брзина на течење.

Првите три модели идеални реактори се основното јадро на сите поглавја што ќе следат. Деталите за секој од нив ќе бидат дадени во посебните поглавја за изотермни реактори. На ова место, само со намера да создадеме осет како од општиот молски биланс се доаѓа до посебните равенки за дизајн, се дадени првичните форми на тие равенки за сите четири модели идеални реактори.

1.4.1. Шаржен реактор (BR)

Шаржниот реактор шематски е прикажан на сликата 4. Реакторот претставува затворен систем со изведба од два типа:

а) со фиксен (константен) волумен и б) со волумен кој може да се менува. Во секоја шаржа масата е фиксна (непроменлива), но волуменот или густината можат да се менуваат со текот на реакцијата. Времето на реакција е исто за сите елементи (делчиња) од флуидот (реакционата смеса) во него: сите тие престојуваат исто време во реакторот. Работата на реакторот секогаш е нестационарна, па составот и другите својства се менуваат со времето. Овој реактор ќе биде идеален ако е снабден со ефикасен мешач кој ќе обезбеди униформност на својствата во даден миг. Следува дека својствата (температура, концентрации) во идеален шаржен реактор нема да се менуваат со положбата, ќе бидат униформни и ќе се менуваат само со времето.



Сл. 4. Шематски приказ на шаржен реактор:

- а) со фиксен волумен (и за реакции во течна фаза и за реакции во гасна фаза); б) со волумен кој може да се менува (за реакции во гасна фаза)

Како ќе го примениме општиот молски биланс, равенката (6), за идеален шаржен реактор? Прво, за овој тип реактор, во кој постои *униформност на својствата (идеално мешање), волуменот на системот е конечен и е колку и волуменот на реакционата смеса во него*. Следува дека членот за создадената количина A_i со реакцијата во тој волумен на системот ќе биде претставен со изразот а). Или, во равенката (6), во соодветниот член брзината на реакцијата излегува пред интегралот и неговата вредност се сведува на изразот а)! Второ, во овој тип реактор *нема притоок на реактанти или производи ниту на влезот ниту на излезот*, иако реакцијата се случува! Оттука следува: $F_{i0} = F_i = 0$. Како резултат, молскиот биланс за учесник во реакција која се случува во шаржен реактор се сведува само на два члена од општата равенка (6), а тие се создавањето на учесникот со реакцијата и неговата акумулација:

$$\frac{dn_i}{dt} = r_i V. \quad (7)$$

Равенката (7) е равенката за дизајн односно оперативната равенка за перформансата **на идеален шаржен реактор**. Оваа равенка е диференцијална и претставува директна врска кинетика–дизајн за овој тип реактор.

Равенката за дизајн на идеален шаржен реактор може да се примени: 1) за обработка на кинетички податоци добиени во овој тип реактор; таа веќе е применета во поглавјето 4.4 од првиот дел, каде што е нагласено дека равенката се зема без да биде изведувана, и 2) за да се изведе дизајн на шаржен реактор; користењето на равенката (7) за ваква намена е условено од познавањето на кинетиката на реакцијата за која тоа ќе се прави, односно треба да е познат брзинскиот израз $r_i = f(\text{концентрации}, T)$. Како резултат на решавањето на равенката се добива континуираната промена на составот со времето, како и потребното време на реакцијата за да се постигне сакан краен ефект. Во оваа процедура мора да се води сметка за конструкцијата на шаржниот реактор: дали е изведен со фиксен волумен (шаржен реактор со $V = \text{const.}$, сл. 4-а)) или пак е со можност, за гасните реакциони системи со $\sum \nu_i \neq 0$, да ја прифати промената на волуменот со

текот на реакцијата (сл. 4-б)). За очекување е дека молскиот биланс (7) за иста реакција ќе има различен облик за секоја од двете варијанти на изведба на реакторот:

$$\begin{aligned} \text{а)} \quad V &= \text{const.}; \quad n_i = C_i V \\ \frac{d}{dt}(C_i V) &= V \frac{dC_i}{dt} = r_i V \\ \frac{dC_i}{dt} &= r_i \end{aligned} \quad (7a)$$

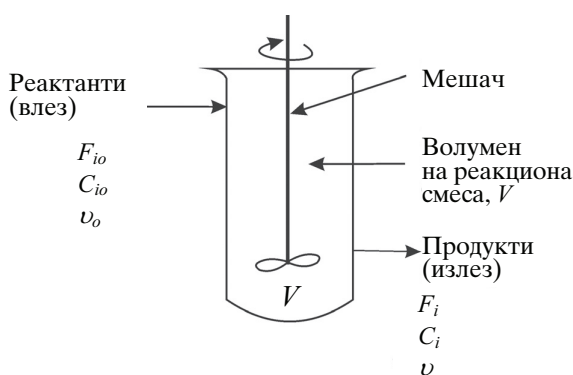
$$\begin{aligned} \text{б)} \quad V &\neq \text{const.}; \quad n_i = C_i V \\ \frac{d}{dt}(C_i V) &= V \frac{dC_i}{dt} + C_i \frac{dV}{dt} = r_i V \\ \frac{dC_i}{dt} + C_i \frac{d \ln V}{dt} &= r_i \end{aligned} \quad (7б)$$

Три забелешки битни за равенката (7): 1) равенката (7) е молски биланс на A_i и е идентична со дефиницијата за брзина на реакција во однос на овој учесник во реакцијата (прв дел, поглавјето 4.1., равенките (82) и (83)). Ова не е коинциденција која треба да предизвика конфузија: равенките (82) и (83) се дефиниција за брзина на хемиска реакција во однос на учесник во реакцијата изведена во затворен систем! Тие таму се само дефиниција со математички симболи наместо дефиницијата со зборови! И ништо друго! Впрочем, сега треба да стане јасна забелешката зошто за тие равенки е кажано дека не се оперативни! Но кога ќе се појави равенка од ваков вид, претставена како равенките (7), тогаш тоа е молски биланс за шаржен реактор во диференцијален облик. Тоа е оперативна равенка и може да биде употребена на релацијата кинетика–дизајн! Ете зошто шаржниот идеален реактор е најчесто избираниот тип реактор за кинетички испитувања: сите промени се врзани само за времето и сè што е потребно е релацијата состав–време за изотермно случена реакција. 2) Користењето на равенките (7a) и (7б) мора да биде внимателно за да не се добие погрешен резултат поради тоа што заборавивме дека волуменот се менува, а таа промена треба да биде земена предвид, или, обратно, дека волуменот е фиксен, а

сепак изразуваме концентрација со променлив волумен затоа што реакцијата во гасна фаза била со променлив вкупен број молекули! 3) За решавање на равенките (7) потребно е да се дефинира само еден почетен услов!

1.4.2. Континуиран (проточен) реактор од резервоарски тип со мешање (CSTR)

На сликата 5 шематски е прикажан реактор од резервоарски тип со континуирана работа, проточен, снабден со ефикасен мешач. За него најчесто се користи кратенката CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor). Како резултат на ефикасното мешање, сите својства на реакционата смеса во реакторот се униформни, нема просторни промени. Според тоа, станува збор за модел на идеален реактор. Примената на општиот молски биланс, равенката (6), како последица на оваа карактеристика, ќе се однесува на систем со конечен волумен, а тоа е работниот волумен на реакторот, односно волуменот што го зазема реакционата смеса, V . Бидејќи го избравме Euler-овиот приод, *овој волумен е фиксен* и се наоѓа на некоја положба во просторот која е дефинирана со фиксно поставен координатен систем! Ова значи дека реакционата смеса (флуидот) ќе поминува низ овој волумен! Или, овој волумен постојано ќе го зазема нова реакциона смеса!



Сл. 5. Шематски приказ на CSTR

Бийниџе каракџерисџики на идеален CSTR, а кои се неопходни за да се изведе молскиот биланс или равенката за дизајн, се: 1) Иако реакторот е проточен, тој може да работи во стационарен и нетстационарен режим. 2) Поради идеалното мешање нема да има просторни промени на својствата на системот (во реакционата смеса присутна во реакторот). Ова значи дека температурата и концентрациите во даден временски миг, во кое било време, ќе бидат идентични насекаде во реакторот, а идентична ќе биде и брзината на реакцијата; концентрациите и температурата на излезот од реакторот, како една од положбите во реакторот, ќе бидат еднакви на тие внатре во него. 3) Следува дека како последица на идеалното мешање, при стационарен режим на работа на реакторот, промената на својствата (температурата и концентрациите) од влезот до излезот ќе биде нагла – степенеста. 4) Ако влезната струја (флуид) концепциски ја замислиме дека е составена од безброј мали елементи, тогаш времето на задржување на елементите во реакторот нема да биде исто за сите: ќе биде најкусо за оние елементи кои веднаш ќе го напуштат реакторот (веднаш ќе се најдат на излезот), додека оние елементи кои ќе бидат заробени со мешачот можат долго да се движат кружно со него. Ќе станува збор за средно време на задржување, за разлика од еднаквото време на престој за сите елементи во шаржниот реактор. 5) Масата во реакторот не мора да е константна (системот е отворен!). 6) Влезната и излезната струја кон и од реакторот се континуирани, но не мора да се еднакви (константни) и не мора да се со иста густина.

Равенката за дизајн на идеален CSTR се добива со примена на општиот молски биланс, равенката (6). Ќе ги имаме следниве две ситуации:

а) Несџационарен режим на работџа: Овој тип проточен реактор нормално работи во стационарен режим. Меѓутоа, периодот на пуштање во работа до постигнување стационарност е транзиционен и е период на нестационарна работа. Во транзициониот период сите својства на системот зависат од времето. Бидејќи реакторот е проточен, односно континуиран, ќе постои проток на влезот и на излезот од реакторот, додека промените меѓу влезот и излезот ќе бидат резултат на случувањето на реак-

цијата. Молскиот биланс за ваков режим на работа на реакторот ќе ги подразбира сите членови од општиот молски биланс:

$$F_{io} - F_i + \int_V r_i dV = \frac{dn_i}{dt}. \quad (6)$$

Промени во равенката (6) ќе се појават само во дефинирањето на членот брзина на создавање на A_i со реакцијата: ќе се дефинира со изразот а). Или вака: Бидејќи брзината на реакцијата е униформна во конечниот волумен на системот, изразувањето на интегралот во равенката (6) се сведува на изразот а). *Молскиот биланс за идеален CSTR во нестационарен режим на работња гласи:*

$$F_{io} - F_i + r_i V = \frac{dn_i}{dt}. \quad (8a)$$

Или пак преку молските концентрации, што е карактеристично за проточните системи:

$$F_{io} - F_i + r_i V = \frac{d(C_i V)}{dt} \quad (8a)$$

Да не заборавиме, ова не е шаржен реактор! Волуменот на CSTR е фиксен! Според тоа, волуменот V може да се внесе или да излезе во/пред знакот на диференцијалот! Значи, двете равенки (8a) се исти!

б) Стационарен режим на работња: Стационарен режим на работа на реакторот подразбира дека условите нема да се менуваат со времето во која било точка на системот (на влезот во реакторот, во реакторот и на излезот од реакторот). Затоа членот кој ја вклучува временската промена или членот брзина на акумулација на учесникот за кој се пишува билансот, ќе биде нула. Од друга страна, поради идеалното мешање, нема да има промени ниту со положбата. *Молскиот биланс за идеалниот CSTR во стационарен режим на работња е:*

$$\begin{aligned} \frac{dn_i}{dt} &= 0; \\ F_{io} - F_i + r_i V &= 0. \end{aligned} \quad (8б)$$

Равенките (8) се равенки за перформанса, односно равенки за дизајн на идеален CSTR. За да се моделира периодот на нестационарен или транзиционен период на работа, односно за да се определи времето на овој период, се користи равенката (8a). Таа е диференцијална и се разликува од диференцијалната равенка за дизајн на шаржен реактор за членовите кои се однесуваат на протоците на влезот и излезот од реакторот.

Најмногу ќе ја користиме **равенката (8б)**, бидејќи таа го опишува најдолгиот период на работа на реакторот, а тоа е стационарниот режим. Оваа равенка, за разлика од равенката (8a) или од равенката за дизајн на шаржен реактор, **е алгебарска равенка!** Не треба да сме изненадени дека добивме алгебарска равенка. Тоа е така бидејќи во стационарниот CSTR, иако се случува реакција, во реакционата смеса нема ниту просторни ниту временски промени. Алгебарската равенка (8б) ги поврзува молските протоци на влезот и излезот од реакторот, волуменот на реакторот кој го зафаќа реакционата смеса во него и брзината на реакцијата. Равенката можеме да ја читаме на различни начини, што имплицира дека можеме и да ја примениме на различни начини. Но основно е да не заборавиме дека идеален CSTR се моделира така што условите на излезот од реакторот (температура, концентрации) се исти како и условите во реакторот. Тоа значи дека во алгебарската равенка (8б) вредноста за брзината на реакцијата ќе биде онаа која одговара на излезните услови или на условите во реакторот, сеедно: тоа е една единствена вредност. А таа вредност се претставува со брзински израз за разгледуваната реакција во кој концентрациите и температурата се заменети со нивните вредности на излезот од реакторот. Па сега, на пример, равенката (8б) можеме да ја читаме вака: Волуменот на реакторот што треба да биде зафатен од реакционата смеса, а во која реакцијата ќе се случува со брзина r_i , за промената на молскиот проток на A_i од влезот до излезот од реакторот да биде $F_{i0} - F_i$, треба да има вредност V ! И на сличен начин равенката може да се чита во однос на секој од четирите квалитети вклучени во неа. Конечно, со равенката за дизајн на идеален CSTR во стационарен режим и со изотермна работа се пресметува потребниот волумен на реакторот за дефиниран излезен ефект или пак очекуваниот излезен ефект од реактор со

познат волумен. Секако, равенката може да се употреби и за анализа во смисла на избор на влезните и операционите услови за постигнување сакан излезен ефект.

Равенката за дизајн (8б) е многу погодна за кинетички испитувања, бидејќи врската помеѓу кинетиката и реакторот е најдиректна!

1.4.3. Цевен реактор со клипно течење (PFR)

Трет базичен тип реактор е *цевниот реактор*. Геометрички тој претставува цилиндрична цевка, која може да биде празна (хомогени реакциони системи) или да биде исполнета со, на пример, катализатор (хетерогени реакциони системи). Конфигурацијата на реакторот може да биде различна: со можност за размена на топлина; како серија од повеќе цевки; како топлински разменуваач од типот повеќецевен во обвивка итн.

Цевниот реактор, како и CSTR, е од проточен тип – континуиран реактор, но многу се разликуваат во поглед на карактеристиките на мешањето. Моделите на протекувањето низ реакторот-цевка (течење низ цевка, празна/полна) можат да бидат *клипно течење*, *ламинарно течење* или *турбулентно течење*. Првите два случаја, односно моделите на клипното и на ламинарното течење, математички екзактно се опишуваат, а цевните реактори со вакви модели на протекување се нарекуваат *идеални цевни реактори*.

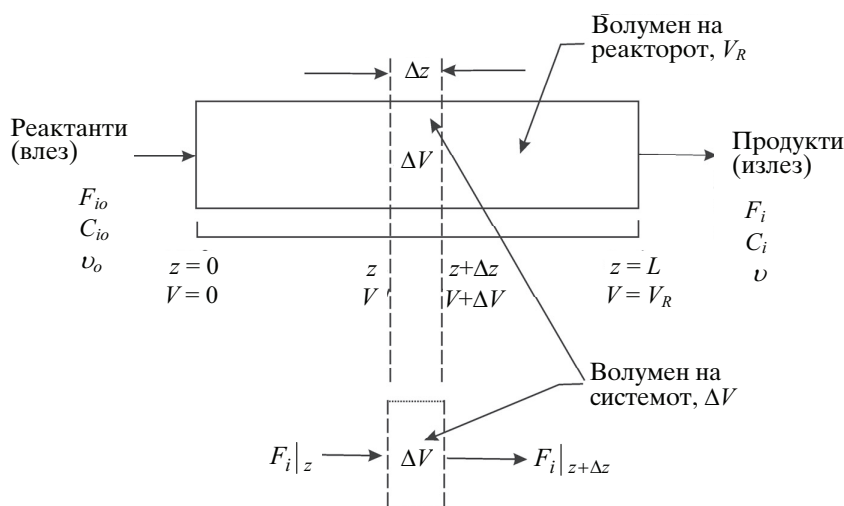
Како прв ќе биде разгледан *идеален цевен реактор со клипно течење*. За овој тип реактор понатаму ќе биде користена кратенката PFR (Plug Flow Reactor). Шематски приказ на овој реактор, заедно со елементите потребни за изведување на равенката за дизајн, е даден на сликата 6.

Билансните карактеристики на PFR, потребни за да се изведе молскиот биланс, односно равенката за дизајн, се следниве: 1) Протоците, односно струите на влезот и излезот од реакторот се континуирани, но не мора да се константни. 2) Масата присутна во реакторот во кое било време не мора да е фиксна (отворен систем!). 3) Густината на реакционата смеса што се движи низ реакторот може да варира во насоката на течењето

(аксијална насока). 4) Реакторот може да работи во стационарен режим (вообичаен начин на работа) и во нестационарен режим. 5) *Карактеристиките на клинот се дека нема аксијално мешање и дека сите својства по најречен пресек се униформни* (комплетно радијално мешање). Како последица, за стационарен режим на работа својствата ќе се менуваат континуирано само во насоката на течењето и на одредена положба нема да има промени со времето (нема да има локални промени). Ова значи дека концентрацијата и температурата, како и брзината на реакцијата која е функција од нив, ќе се менуваат континуирано само во аксијална насока. Од друга страна, за нестационарниот режим на работа промени ќе се случуваат и локално (со времето) и со положбата во аксијална насока. Ако реакционата смеса која протекува низ реакторот се замисли како да е составена од голем број мали делчиња или елементи, тогаш, поради отсуството на аксијално мешање, *времето на задржување во реакторот на секој елемент од реакционата смеса ќе биде исто*. Произлегува дека секој елемент дејствува како затворен систем, кој не разменува маса со елементот пред него или оној по него. Но зависно од тоа дали со реакцијата се менува вкупниот број молекули, волуменот на елементот не мора да остане константен додека минува низ реакторот. Зарем не се чини дека овие мали елементи се однесуваат како мали (диференцијални) шаржни реактори со константен или променлив волумен? И бидејќи овие шаржни реакторчиња се движат низ фиксниот PFR, ќе се движат рамномерно со иста брзина ако се со константен волумен, но ако се со променлив волумен, ќе мора да се забрзуваат или забавуваат како што се шират или собираат! Сепак, и во двата случаја, на секој мал шаржен реактор ќе му треба исто време за да мине низ PFR: и кога се движи со иста брзина и кога се движи со променлива брзина! Тука имаме аналогија помеѓу идеалниот шаржен реактор и PFR: во шаржниот реактор времето на реакцијата за секој елемент е исто, во PFR е исто времето на задржување на секој елемент!

Примената на општиот молски биланс за ваков тип реактор, значи, мора да биде направена за диференцијален волумен на системот, бидејќи промените се случуваат во аксијална насока, односно со положбата, што значи дека својствата не се униформни во целиот волумен на реакторот. Според тоа, равенката

(6) ќе биде применета на диференцијален дел од волуменот на реакторот. Да се потсетиме, волуменот на реакторот е фиксен, па затоа и диференцијалниот волумен ќе биде фиксен. Положбата на реакторот, а со тоа и неговиот волумен, е определена со координатен систем кој е исто така фиксно поставен. Согласно со геометријата на цевниот реактор, тоа ќе биде цилиндричен координатен систем со почеток во центарот на напречниот пресек кој го определува влезот во реакторот (види сл. 6). Впрочем, за PFR е важна само координатата z , бидејќи промените се случуваат само во аксијална насока. По напречен пресек (определен со координатите r и ϕ) промени нема!



Сл. 6. Шематски приказ на PFR

Сега, за да ја изведеме равенката за дизајн на PFR, односно за да ја примениме равенката (6), волуменот на реакторот V концепциски ќе го поделиме на голем број мали волумени ΔV кои се фиксно поставени на соодветни растојанија z од влезот во реакторот. И, согласно со Euler-овиот приод, овие мали волумени постојано ги зазема нова реакциона смеса или нов елемент од флуидот: ние не го следиме движењето на елементот низ реакторот, туку гледаме што се случува со елементот од флуидот од неговиот влез до неговиот излез од диференцијалниот волумен!

Всушност, со овој приод, PFR се апроксимира како серија од голем број CSTR со еднакви волумени поставени на фиксни положби во реакторот, односно со серија диференцијални (ΔV) CSTR! Јасно е дека својствата на смесата која ќе се најде во таков диференцијален CSTR, во тој ΔV , ќе бидат униформни (комплетно радијално мешање во волумен определен со диференцијална должина, $\Delta V = \Delta z S$).

Ќе го избереме ΔV на растојание z од влезот во реакторот и ќе гледаме што се случува во тој волумен (во тој диференцијален CSTR)! Тоа значи да ја примениме равенката (6) на тој волумен ΔV :

$$F_{io} - F_i + \int_V r_i dV = \frac{dn_i}{dt}. \quad (6)$$

Во овие околности, членовите во равенката ќе го имаат следново значење:

$F_{io} \equiv F_i|_z$ – молски проток на A_i на влезот во ΔV на позицијата z ;

$F_i \equiv F_i|_{z+\Delta z}$ – молски проток на A_i на излезот од ΔV на позицијата $(z+\Delta z)$;

$\int_V r_i dV \equiv \int_{\Delta V} r_i dV = r_i \Delta V$ – со реакцијата создадена количина A_i во ΔV ;

$\frac{dn_i}{dt} \equiv \frac{\partial n_i}{\partial t} = \frac{\partial(C_i \Delta V)}{\partial t}$ – акумулирани молови A_i во ΔV , во единица време.

Со замена на новите членови во равенката (6), ќе се добие:

$$F_i|_z - F_i|_{z+\Delta z} + r_i \Delta V = \frac{\partial(C_i \Delta V)}{\partial t}. \quad (9)$$

Равенката на молскиот биланс во овој облик сè уште не е подготвена за примена. Бидејќи концентрациите се менуваат по должината на реакторот, по z , брзината r_i ќе биде индиректна функција од положбата z во реакторот. Диференцијалниот волумен може да се претстави како производ од напречниот пре-

сек S и диференцијалната должина Δz : $\Delta V = S\Delta z$. Сега ги заменуваме во равенката (9):

$$F_i|_z - F_i|_{z+\Delta z} + r_i S\Delta z = \frac{\partial(C_i S\Delta z)}{\partial t}. \quad (10)$$

Бидејќи $\Delta V = S\Delta z$ е фиксно (тоа е дел од реакторот низ кој поминува реакционата смеса, секогаш со нова порција во него), тоа значи дека ΔV не се менува и може да се внесе/излезе во/пред знакот на диференцијалот! Сега добиената нова билансна равенка (10) ја делиме со Δz :

$$-\left[\frac{F_i|_{z+\Delta z} - F_i|_z}{\Delta z}\right] + r_i S = S \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (11)$$

и на изразот во заградата ја применуваме дефиницијата за прв извод, во овој случај на молскиот проток F_i од z , и добиваме:

$$\lim_{\Delta z \rightarrow 0} \left[\frac{F_i|_{z+\Delta z} - F_i|_z}{\Delta z}\right] = \frac{dF_i}{dz} \equiv \frac{\partial F_i}{\partial z}. \quad (12)$$

Конечно, со замена на изразот (12) во равенката (11) и со делење со S се добива *парцијална диференцијална равенка која ги опишува локалните промени (со времето) и промените со положбата (со z) во PFR*:

$$-\frac{1}{S} \frac{\partial F_i}{\partial z} + r_i = \frac{\partial C_i}{\partial t}. \quad (13)$$

Равенката (13) е равенка за дизајн на PFR за нестационарен режим на работа. Но обично е попогодно (за клипното течење!), наместо должината на реакторот z (линеарна координата), независно променлива да биде неговиот волумен V (волуменот како координата). За да ја покажеме равенката (13) во таа смисла, сеедно е дали $S\Delta z$ едноставно ќе го замениме со ΔV или пак оваа равенка ќе ја изведуваме така што положбата на диференцијалниот волумен ΔV , наместо да ја одредуваме со растојанието од влезот во реакторот, ќе ја одредуваме со волуменот од влезот на реакторот до местото каде што е лоциран ΔV (сл. 6). Ќе се добие следнава равенка:

$$-\frac{\partial F_i}{\partial V} + r_i = \frac{\partial C_i}{\partial t}. \quad (14)$$

Равенката (14) е равенка за дизајн која природно се избира за PFR. И равенката (14) е парцијална диференцијална равенка која ги опишува промените во реакторот поради случувањето на реакција, локалните промени (со времето) и промените со положбата во реакторот (со V).

За стационарен режим на работа на PFR, што е и нормален и најдолг дел од работата на реакторот, равенките (13) и (14) се редуцираат за членот кој ја опишува брзината на акумулација. Ова значи дека временски промени нема да има, а равенките што ќе произлезат ќе бидат равенките за дизајн на стационарен PFR и ќе претставуваат обични диференцијални равенки со облик:

$$\frac{1}{S} \frac{dF_i}{dz} = r_i \quad \text{или} \quad \frac{dF_i}{dV} = r_i.$$

Равенка со која најмногу ќе се дружиме кога ќе решаваме проблеми поврзани со дизајн на PFR или со анализа на перформансата на овој реактор е равенката:

$$\frac{dF_i}{dV} = r_i. \quad (15)$$

Равенката (15) е таа за која е резервиран терминот равенка за дизајн на стационарен PFR! За решавање на равенката треба да се дефинира само еден граничен услов, најчесто влезниот услов. Оваа равенка, покрај тоа што ќе биде применувана за определување на големината на реакторот или на излезниот ефект за постоен реактор, или пак за анализа на перформансата на реакторот, исто така ќе биде применувана за обработка на кинетички податоци добиени во лабораториски реактор од ваков тип (диференцијален или интегрален цевен реактор!).

Варијанта на равенката (15) потребна за споредба со равенката за дизајн на цевен реактор со ламинарно течење се добива со замена на молскиот проток со молска концентрација и изразување на волуменскиот проток преку средната брзина. Еве ја изведбата:

$$\begin{aligned}
 F_i &= C_i v; \quad \Delta V = S \Delta z; \quad dV = S dz; \quad v = \bar{w} S \\
 v &= \text{const.} \\
 \frac{dF_i}{dV} &= \frac{d}{dV}(C_i v) = v \frac{dC_i}{dV} \\
 \frac{dF_i}{dV} &= \frac{v}{S} \frac{dC_i}{dz} = \frac{\bar{w}}{S} \frac{dC_i}{dz} \\
 \frac{dF_i}{dV} &= r_i \Rightarrow \frac{\bar{w}}{S} \frac{dC_i}{dz} = r_i
 \end{aligned} \tag{15_1}$$

Кај цевниот реактор со клипно течење брзината на протекување е иста по целиот напречен пресек и еднаква на средната брзина $\bar{w}$.

Равенката (15), односно (15₁), изгледа многу едноставно, има само два члена, а сепак ќе се применува за секој и со секаква конфигурација PFR. Тоа што ја определува комплексноста е обликот на брзинскиот израз, односно типот на хемиската реакција. Решението на равенката е, нормално, информација за континуирано напредување на реакцијата низ реакторот или за континуирана промена на составот низ реакторот. Притоа да не заборавиме дека кое било својство во одредена положба во реакторот, во PFR, ќе биде исто по напречниот пресек на тоа место! Токму оваа карактеристика, која произлегува од моделот на протекувањето, на равенката за дизајн ѝ дава општо значење: таа ќе остане иста дури и кога треба да се дизајнира реактор со променлив напречен пресек. Оттука следува важниот заклучок: **напредувањето на реакцијата во PFR не зависи од неговиот облик, туку само од неговиот вкупен волумен!**

1.4.4. Цевен реактор со клипно течење за хетероген реакционен систем (PBR)

Кога реакцијата што се случува во цевен реактор е хетерогена, во систем цврсто–флуид, при што раздробената цврста фаза е сместена во реакторот како порозен слој, тогаш реакторот не е веќе „празна цевка“ низ која флуидот тече според некој

модел на струењето! Реакторот сега претставува „цевка“ исполнета со цврста фаза низ која флуидот (гасна или течна реакционна смеса) тече според одреден модел. Ако е тоа клипно течење, што е нормална апроксимација за системи со фиксен порозен слој од цврста фаза, тогаш равенката за дизајн на овој тип реактор нема да се разликува од равенката за дизајн на PFR!

Целото име на реакторот е **цевен реактор со фиксен порозен слој од цврста фаза** (најчесто катализатор) **и со клипно течење на реакциона смеса**. Скратено PBR од Packed-Bed Reactor (или Fixed-Bed Reactor).

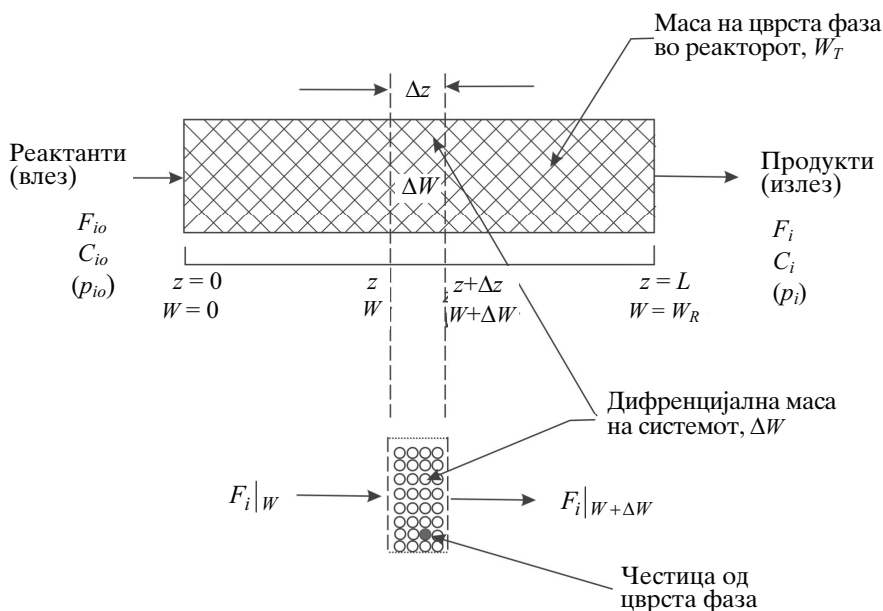
Принципиелната разлика во равенките за дизајн на PFR и PBR се однесува на брзината на реакцијата: во првиот случај таа е базирана на единица волумен, што е природна основа за реакционен простор за хомогените реакции, додека за хетерогените реакции таа се однесува на единица маса на цврстата фаза (на пример единица маса катализатор), што пак од своја страна е природна основа за реакционен простор за овој тип реакции. На пример, за цврсто–течниот хетероген каталитички реакционен систем брзината на реакцијата во однос на учесникот A ќе се дефинира како создадена количина A во единица време и во единица маса катализатор:

$$r_A' = (\text{gmol } A/\text{s})/\text{g}_{\text{катализатор}}$$

Земена е масата на цврстата фаза (катализаторот), бидејќи нејзината количина е таа што е важна за брзината на реакцијата. Волуменот на реакторот во кој е сместена цврстата фаза, бидејќи е фиксен, ќе биде пресметан во зависност од тоа колкава маса катализатор е потребна.

Според тоа, равенката за дизајн на PBR се изведува на аналоген начин како што е изведена равенката за дизајн на PFR. Потребно е само координатата волумен V (или растојанието z) да се замени со координатата маса на цврстата фаза W . Земајќи дека моделот на струењето низ слојот од цврстата фаза е клипно течење, промени по напречен пресек на која било интензивна варијабла (концентрација, температура или брзина на реакцијата) нема да има. Промени ќе има само по должината на реакторот (со положбата), а за нестационарниот период на работа и со времето.

За стационарен режим на работа на реакторот равенката за дизајн ја изведуваме согласно со скицата на сликата 7, каде што се прикажани и величините потребни за составување на молскиот биланс:



Сл. 7. Шематски приказ на PBR

Волуменот на системот е диференцијален, ΔV , поради промените со положбата и е претставен преку масата на цврстата фаза во него, диференцијалната маса ΔW , во која сите својства се средни и константни. Општиот молски биланс на A_i во однос на ΔW резултира во равенката:

$$F_i|_W - F_i|_{W+\Delta W} + r_i^* \Delta W = 0. \quad (16)$$

Равенката (16) ја делиме со ΔW , потоа земаме лимес како што $\Delta W \rightarrow 0$ и стигнуваме до диференцијалниот облик на молскиот биланс за PBR:

$$\frac{dF_i}{dW} = r_i^* \quad (17)$$

Равенката (17) е аналогна на равенката (15)! За да се реши, а тоа би значело да се определи масата на катализаторот за да се постигне одреден стапен на конверзија на реактантите или да се определи перформансата на PBR со позната маса на катализаторот, потребно е да се дефинира само еден граничен услов, најчесто влезот во реакторот. Масата на катализаторот, или воопшто масата на цврстата фаза, и волуменот на реакторот се поврзани со густината на слојот од цврстата фаза! Промената на притисокот во овој тип реактор најчесто не може да се занема-рува!

Забелешка: Равенките за дизајн на шаржен реактор и на CSTR за системите цврсто-флуид се изведуваат на аналоген начин како равенките (7) и (8): како што беше покажано за цевниот реактор! Сепак, за реакционите системи цврсто-флуид изборот на цевниот реактор е поприроден.

1.4.5. Цевен реактор со ламинарно течење (LFR)

Кога станува збор за цевни реактори, без разлика на моделот на протекувањето, се мисли на реактори во кои прео-дминантна насока на течењето е аксијална и кога односот на должи-ната на цевката-реактор и нејзиниот дијаметар изнесува нај-малку 8. Клипното течење е најчесто добра апроксимација дури и за реалните реактори со високо турбулентно струење. Но кога течењето на флуидот или реакционата смеса во реакторот се ка-рактеризира со ниски вредности на Reynolds-овиот број, моделот со клипно течење не може да биде ниту случаен избор. Во окол-ности на случување реакција во реактор со ламинарно течење ќе мораме во равенката за дизајн да ги вклучиме карактеристиките на овој тип струење. Веќе знаеме од механика на флуиди како математички се изразува ламинарното течење: брзината на те-чењето во стационарен режим зависи од радијалната положба, за разлика од клипното течење кога под исти услови не зависи од координатите кои го дефинираат напречниот пресек. Понатаму, егзактниот математички опис на ламинарното течење ќе го при-мениме за реакционен систем, односно за цевен реактор со ваков тип струење.

Воопшто, ламинарното течење на флуидите може да биде вистинска ситуација и на лабораториско и на индустриско ниво. Вакво струење, како што е веќе спомнато, се остварува со ниски вредности на Reynolds-овиот број, и тоа: $Re = \frac{wd\rho}{\mu} < 2300$. Оваа

вредност е ниска кога 1) струењето е со мала брзина; 2) цевката-реактор е со мал напречен пресек; 3) станува збор за струење на флуид (реакциона смеса) со голем вискозитет.

Типичен пример за цевен реактор со ламинарно течење (LFR) е екструзиониот реактор каде реално се остварува ламинарно течење на полимерите. Сепак, LFR повеќе се користи како модел затоа што ламинарното течење математички егзактно се опишува. Со овој модел се пресметува перформансата на реален реактор како граничен случај.

Со цел да се изведе равенката за дизајн на LFR, ќе ја примениме равенката за општ молски биланс, т.е. равенката (6). Да се потсетиме, оваа равенка не прави ограничувања во поглед на типот на реакторот и моделот на протекувањето. Но нејзината примена за одреден тип реактор подразбира вклучување на таков модел.

Пред да ја примениме равенката (6), упатно е претходно, по аналогија со PFR, да ги дефинираме *карактеристичките на LFR*. 1) Струењето во реакторот е ламинарно и континуирано, но не мора да е со константна брзина. 2) Масата на реакционата смеса присутна во реакторот во кое и да е време не мора да е константна (отворен систем!). 3) Не постои ниту аксијално ниту мешање по напречен пресек на флуидот во реакторот. 4) Густината на реакционата смеса не мора да е константна. 5) Реакторот може да работи во стационарен и во нестационарен режим.

Согласно со карактеристиката 3), ламинарното течење во цилиндрична цевка реактор може да се визуализира како да е составено од голем број цилиндрични слоеви со дебелина Δr лоцирани на радиус r . Радиусот на слоевите расте од $r = 0$ во центарот (оската) на цевката до $r = R$, што е радиус на слојот до сидот на цевката. Секој слој се движи со различна брзина која опаѓа со зголемување на радиусот: слојот околу оската на цевката се движи со максимална брзина, додека слојот покрај сидот на цевката

практично не се движи. Бидејќи нема мешање на слоевите во радијална насока, следува дека слоевите се лизгаат еден покрај друг со различна брзина. Распределбата на брзините со кои се движат слоевите, односно распределбата по напречен пресек на цевката реактор, е добро познатата параболична функција на брзината w од радиусот r :

$$w(r) = w_{\max} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right]. \quad (18)$$

Максималната брзина во центарот на цевката, $w_{\max}$, се корелира со средната брзина на течењето, $\bar{w}$, на следниов начин:

$$\begin{aligned} \bar{w} &= \frac{\nu}{\pi R^2} = \frac{1}{\pi R^2} \int_0^R w(r) \cdot 2\pi r dr; \\ \bar{w} &= \frac{1}{\pi R^2} \int_0^R w_{\max} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] 2\pi r dr = \frac{w_{\max}}{2}; \\ \bar{w} &= \frac{\nu}{\pi R^2} = \frac{w_{\max}}{2}. \end{aligned} \quad (19)$$

Во изразите (19) ν е волуменски проток на флуидот (реакционата смеса).

Бидејќи секој слој во ламинарната струја се движи со различна брзина, и времето на задржување на слоевите во реакторот ќе биде различно и ќе зависи само од радиусот:

$$t(r) = \frac{L}{w(r)} \quad \text{или} \quad t|_r = \frac{L}{w|_r}, \quad (20)$$

каде што $t|_r$ и $w|_r$ означуваат време на задржување и брзина на слојот на позиција r .

Во изразот (20) L е должина на цевката реактор. Средното време на задржување на реакционата смеса во реакторот ќе биде:

$$\bar{t} = \frac{L}{\bar{w}} = 2 \frac{L}{w_{\max}}. \quad (21)$$

Врската помеѓу времето на задржување на кој било слој со радиус r и средното време на задржување се добива со комбинација на изразите (18), (20) и (21):

$$\bar{t} = 2t(r) \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right]. \quad (22)$$

Бидејќи визуелно и математички е опишано ламинарното течење во цилиндрична цевка реактор, сега можеме да утврдиме како ќе се менува составот (температурата и сл.) во реакционата смеса додека таа се наоѓа во реакторот, односно од влезот до излезот, ако единствената причина за промена е случувањето на реакција. Јасно е дека составот, односно концентрацијата на секој учесник во секој слој ќе се менува во аксијална насока (како во PFR). Но бидејќи секој слој престојува различно време во реакторот, составот од слој до слој ќе биде различен. Ова имплицира дека составот, токму затоа што слоевите не се мешаат меѓу себе, на даден напречен пресек ќе се менува и во радијална насока. Следува дека *при стационарен режим на работа на LFR составот и другите својства ќе се менуваат во аксијална и радијална насока*. Како последица, и брзината на реакцијата ќе се менува во двете насоки. Па така, за стационарен режим можеме да го напишеме следново:

1) за струењето: $w = w(r)$

2) за реакциониот систем:

а) изотермна работа: $C_i = f_C(z, r)$; $r_i = f(C_1, C_2, \dots) = F(z, r)$

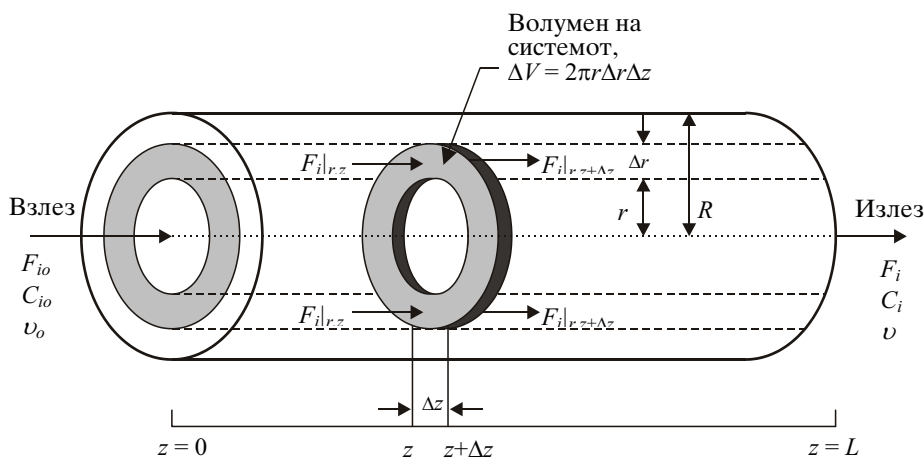
б) неизотермна работа: $C_i = f_C(z, r)$; $T = f_T(z, r)$

$r_i = f(T, C_1, C_2, \dots) = F(z, r)$

Горните изрази значат дека секој слој се движи со брзина која е функција само од радијалната положба на слојот, додека концентрациите и другите својства на одделните слоеви ќе се менуваат со z до вредности кои ќе зависат од положбата на слојот, од r .

Конечно, примената на општиот молски биланс на некој и секој учесник во реакцијата што се случува во LFR ќе мора да се однесува на диференцијален волумен, и тоа и во однос на радијалната и во однос на аксијалната координата. Тој диференци-

јален волумен ќе претставува тесен (Δz) и тенок (Δr) прстен со периметар $2\pi r$: $\Delta V = 2\pi r \Delta z \Delta r$. На сликата 8 шематски е претставен LFR заедно со величините потребни за составување молски биланс.



Сл. 8. Шематски приказ на LFR

Упатно е на ова место да се разгледува само стационарен режим на работа, додека очекуваната парцијална диференцијална равенка да се разгледува само во однос на аксијалната положба! Имено, бидејќи не постои ниту аксијално ниту радијално мешање, секој цилиндричен слој од ламинарниот течење сам за себе ќе се однесува како PFR: ќе се карактеризира со иста брзина (колку што е за тој слој согласно со неговата положба во однос на r) и со иста концентрација по неговиот напречен пресек, $2\pi r \Delta r$, согласно со положбата во однос на z . Концентрацијата во тој слој ќе се менува само во аксијална насока до ниво определено со времето на престој на тој слој. Затоа молскиот биланс за диференцијален волумен $\Delta V = 2\pi r \Delta r \Delta z$ ќе се пишува како за PFR, не заборавајќи дека резултирачката билансна равенка ќе го одразува тоа што се случува на избраната (посебна) позиција r . И уште нешто, бидејќи секој слој се движи со различна брзина, молските протоци на влезот и излезот од диференцијалниот волумен ќе ги дефинираме преку волуменскиот проток, односно преку аксијалната брзина на одделен слој:

$$v|_r = (2\pi r \Delta r) \cdot (w|_r);$$

$$F_i|_{r,z} = (v|_r) \cdot (C_i|_{r,z}).$$

Во горните изрази $w|_r$ и $C_i|_{r,z}$ означуваат брзина на слојот лоциран на избрано радијално растојание r и соодветно концентрација на учесникот A_i на истото радијално растојание и на позиција z .

Сега ќе ја примениме равенката (6):

$$F_{io} - F_i + \int_V r_i dV = \frac{dn_i}{dt}. \quad (6)$$

Членовите од оваа равенка, применета на диференцијален волумен $\Delta V = 2\pi r \Delta z \Delta r$ поставен на позиција z и r , а согласно со сликата 8, ќе ги изразиме на следниов начин:

$F_{io} \equiv F_i|_z = (2\pi r \Delta r)(w|_r)(C_i|_r)|_z$ – молски проток на A_i на влезот во ΔV на позиција z и низ напречен пресек $2\pi r \Delta r$,

$F_i \equiv F_i|_{z+\Delta z} = (2\pi r \Delta r)(w|_r)(C_i|_r)|_{z+\Delta z}$ – молски проток на A_i на излезот од ΔV на позиција $(z + \Delta z)$ и низ напречен пресек $2\pi r \Delta r$,

$\int_V r_i dV \equiv \int^{\Delta V} r_i dV = r_i \Delta V = r_i 2\pi r \Delta r \Delta z$ – количина A_i во ΔV создадена со реакцијата,

$$\frac{dn_i}{dt} = 0 \quad \text{– за стационарен режим овој член е нула.}$$

Со замена на новите членови во равенката (6) ќе се добие:

$$F_i|_z - F_i|_{z+\Delta z} + r_i \Delta V = 0;$$

$$(2\pi r \Delta r)(w|_r)(C_i|_r)|_z - (2\pi r \Delta r)(w|_r)(C_i|_r)|_{z+\Delta z} + r_i 2\pi r \Delta r \Delta z = 0. \quad (23)$$

Равенката (23), веќе е кажано, можеме да ја примениме за секој слој со радиус r , од $r = 0$ до $r = R$! И бидејќи на овој начин го

фиксираваме радиусот, равенката (23) можеме да ја поделиме и со r ! Па така, делиме со сè што е константно и со диференцијалната ширина на слојот, за да го добиеме конечниот облик на молскиот биланс кој ќе ја опишува промената во аксијална насока во тој слој. Значи, делиме со $2\pi r \Delta r \Delta z$ и ја добиваме следнава равенка:

$$\frac{(w|_r)(C_i|_r)|_z - (w|_r)(C_i|_r)|_{z+\Delta z}}{\Delta z} + r_i = 0. \quad (24)$$

Применувајќи ја дефиницијата за прв извод, за првиот член од левата страна на равенката (24) се добива:

$$\lim_{\Delta z \rightarrow 0} \left(\frac{(w|_r)(C_i|_r)|_z - (w|_r)(C_i|_r)|_{z+\Delta z}}{\Delta z} \right) = -(w|_r) \frac{d(C_i|_r)}{dz}. \quad (25)$$

Конечно, со замена на изразот (25) во равенката (24) се добива молскиот биланс на учесникот A_i во цилиндричниот слој на радијална положба r и ќе гласи:

$$-(w|_r) \frac{d(C_i|_r)}{dz} + r_i = 0. \quad (26)$$

Равенката (26) може да се изрази и преку времето на задржување на одделен слој во реакторот. Во однос на целата должина на реакторот ова време е дефинирано со равенката (20). Сега за слојот за кој ја изведовме равенката (26) времето на задржување до која било позиција z ќе биде: $t|_r = \frac{z}{w|_r}$. На овој израз применуваме диференцијал и се добива замената: $dz = w|_r dt$. Комбинирано со равенката (26), се добива:

$$-\frac{d(C_i|_r)}{dt} + r_i = 0. \quad (26_1)$$

Равенките (26) или (26₁) се равенките за дизајн на стационарен LFR, и тоа за слој чија радијална позиција е r ! Затоа и се напишани како обични диференцијални равенки: посебниот начин на изразување на брзината на течењето и молската концентрација е тука за да упатува на овој момент. Инаку, равенката за дизајн на стационарен LFR е парцијална диференцијална равенка, бидејќи опишува промени по две координати, z и r , и секако може да се користи и решава како таква. Но, на ова место и ниво, сосема е оправдано да се започне со формата за равенката за дизајн на LFR претставена со равенките (26) и (26₁).

Равенката (26) може да се споредува со равенката (15₁) која и беше изведена за оваа цел. Заедничко е дека двете равенки се однесуваат на PFR: равенката (15₁) на целиот реактор, додека равенката (26) на слој од ламинарната струја во LFR кој се однесува како PFR! Разликата во изразувањето на брзините: во равенката (15₁) тоа е еднаквата брзина по напречен пресек при клипното течење, додека во равенката (26) тоа е брзината на слојот на позиција r во ламинарната струја! Оваа споредба е корисна за понатамошната процедура на користење и решавање на равенката за дизајн на LFR.

За решавање на равенките (26) или (26₁) потребно е: 1) Да се избере позиција на слојот, односно r , помеѓу $r = 0$ и $r = R$. 2) Да се дефинира еден граничен услов на релацијата молска концентрација – аксијална положба. По правило тоа е влезот во реакторот каде што $z = 0$, додека молската концентрација на учесникот за кој се решава равенката е неговата влезна концентрација, C_{i0} . 3) Секако е позната кинетиката на реакцијата што ќе се случува во реакторот. Со решавањето на равенката се добива концентрациската распределба по должината на реакторот, а со тоа и излезната концентрација, но за слојот за кој се применува оваа равенка. Бидејќи е потребна информација за тоа каква е излезната концентрација од реакторот во излезниот проток, од повторената постапка за повеќе слоеви на различни радиуси се пресметува средна концентрација. Ова е така бидејќи секој слој престојувал различно време во реакторот, израз (20), и консеквентно концентрацијата добиена за одделни слоеви е различна. Кога евентуално би ја мереле концентрацијата во излезниот проток, тогаш тоа секако би била средната концентрација.

1.5. Индустриски реактори

Изведбата на индустриските реактори се базира на еден од разгледуваните модели идеални реактори: шаржен реактор со идеално мешање, континуиран реактор од резервоарски тип со идеално мешање, цевен реактор со клипно течење, цевен реактор со слој од цврста фаза со клипно течење на реакциониот флуид и цевен реактор со ламинарно течење.

Индустриските реактори се од различни типови, со различни начини на работа и со многу варијанти на основната конфигурација на моделните реактори. Тие се применуваат за многу различни процеси и реакциони системи. Основните типови индустриски реактори, нивните карактеристики, предности и недостатоци кои овозможуваат избор на реактор за разгледувана хемиска реакција (процес), се прикажани накусо преку квалитативна анализа и слики во натамошниот текст.

1.5.1. Шаржни реактори

Шаржниот реактор е прв избор за малотонажно производство, за тестирање нови процеси кои сè уште не се докрај развиени, за производство на скапи продукти и за процеси за кои е тешко да се изведе конверзија во континуирана операција. Шаржен реактор со фиксен волумен е прикажан на сликата 9-а). Реакторот е цилиндричен сад со отвори за полнење и празнење на содржината на реакторот. Ефикасното мешање се обезбедува со вертикално поставен мешач од различен тип (турбински, пропелерски и др.), кој го движи мотор поставен надвор од реакторот. За ефикасно мешање придонесува и изведбата на внатрешноста на реакторот во смисла на поставување вертикални прегради и сл. За контрола на температурата реакционата смеса може да разменува топлина со медиум предвиден за таа цел – медиумот струи во обвивката околу реакторот или пак во змиевникот поставен внатре во реакторот околу мешачот. Кога реакцијата е во течна фаза, промена на притисокот нема да има, но за реакции во гасна фаза, кога притисокот би се менувал, потребна е изведба на реакторот со која ќе се овозможи следење и прифаќање на таквите промени. Предноста на шаржниот реак-

тор, покрај добрата контрола на температурата и притисокот, е и фактот дека во него може да се постигне висок степен на конверзија, бидејќи времето на задржување на реакционата смеса во реакторот не е ограничено. Главниот недостаток на овој тип реактор се високите оперативни трошоци и речиси неможноста да се изведе за големи капацитети. На крајот, шаржните реактори се избираат главно за хомогени реакции првенствено во течна фаза, но во одредени околности шаржен реактор би можел да биде избран и за хетерогените реакциони системи.



а)



б)

Сл. 9. а) Шаржен реактор со обвивка. б) CSTR

Класичните примери за примена на шаржните реактори се суспензионата полимеризација до PVC или емулзионата полимеризација до латекс, добивањето NaAl-силикат во производството на хартија, многу хидролизи (на пример на ацетанхидрид) и естерификации (на пример до етилацетат), многу процеси во фармацевтската индустрија итн.

1.5.2. Полушаржни реактори

Овој тип реактор според конструкцијата и конфигурацијата е ист со шаржниот реактор. Разликата е во изведувањето на реакцијата, односно во операциониот дел: 1) секако се работи за

реакции со повеќе од еден реактант; 2) еден од реактантите се додава во реакторот на почетокот (шаржно), додека друг реактант се додава континуирано; 3) реактантите се додаваат шаржно, додека еден од продуктите се одведува континуирано претходно испарен (реактивна дестилација). Во изведбата на реакторот треба да се предвиди начинот на континуирано додавање на реактантот или континуирано одведување на продуктот, а исто така и можност за рецикулација, ладење или греење. Полушаржниот реактор ги има истите недостатоци и предности како шаржниот реактор. Случајот со континуирано додавање на едниот реактант се однесува на реакции во кои концентрацијата на едниот реактант треба да се одржува на ниско ниво или пак кога се работи за реакции со силно изразени егзотермни ефекти. Овој тип реактор има предност и за реакциите во двофазните системи гас–течност: гасната фаза континуирано барботира низ течната фаза која е веќе шаржно додадена во реакторот.

Некои примери за полушаржни процеси се: аеробна ферментација, хлорирање, хидролиза, ацетитирање, естерификација и др.

1.5.3. Проточни реактори од резервоарски тип со мешање (CSTR)

Кратенката CSTR по правило се користи за проточните реактори со идеално мешање. Во реалноста, во индустрискиот реактор, колку и да се настојува да се изведе систем со идеално мешање, сепак одредени делови од содржината присутна во реакторот нема да бидат идеално измешани. Меѓутоа, пресметката на овој тип реактор секогаш тргнува од претпоставката за идеално мешање. Затоа за овие реактори, било модели или реални, ќе ја користиме кратенката CSTR, која впрочем и не ги содржи квалификациите за ефикасноста на мешањето. Конструкцијата и конфигурацијата на CSTR е иста како и на шаржниот реактор со фиксен волумен, т.е. мешањето и преносот на топлина се решени на ист начин. Главната разлика е само во тоа што кај CSTR треба да се обезбеди континуиран проток на материјалот во и од реакторот, што се постигнува преку гравитационо течение или пак со примена на пумпи. На сликата 9-б) е прикажана

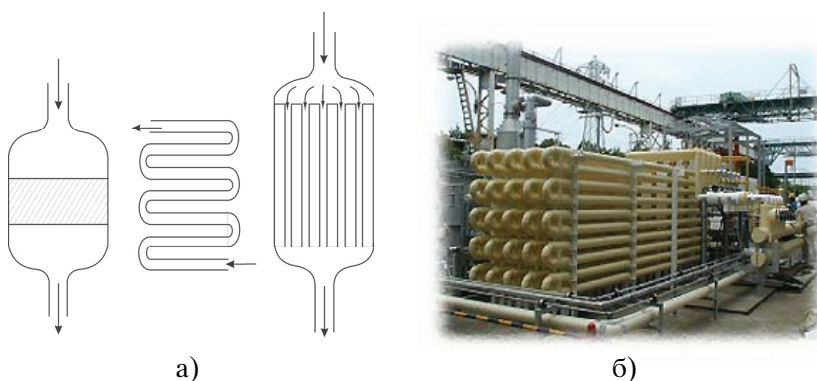
типична конструкција на CSTR. Сите предности од техничка природа на шаржниот реактор ги има и CSTR. Големiot недостаток е што степенот на конверзија по единица волумен во CSTR е најнизок во однос на сите проточни реактори. Како последица на тоа, под исти околности и за исто производство, за CSTR ќе биде потребен поголем волумен отколку за кој било друг проточен реактор. CSTR може да биде употребен како сам (единичен) или пак во сериска или паралелна комбинација. При сериското поврзување на повеќе CSTR неговата ефикасност во однос на степенот на конверзија може да се доближи до таа на цевниот реактор. Сериското поврзување е упатно и кога е потребно надворешно загревање/ладење во текот на реакцијата.

Овие реактори се избираат главно за хомогени реакции во течна фаза, но не се исклучуваат и за други реакциони системи.

Некои примери за примена на CSTR: декомпозиција на етан до етилен и водород, емулзиона кополимеризација на стирен и бутадиен до синтетичен каучук, производство на етиленгликол од етиленоксид, производство на нитробензен, процесите нитрирање и алкилација итн.

1.5.4. Цевни проточни реактори (PFR и PBR)

Терминот цевен проточен реактор се употребува за секој сроден тип реактор во кој протекувањето е само во една насока (како што е аксијалното течење во цилиндрични садови) без каква било можност да се случува мешање предизвикано од мешач. Идеализираните типови цевни реактори, како што веќе знаеме, се PFR и LFR. Конфигурацијата на овие реактори може да биде многу различна: 1) да бидат со многу голем однос должина/дијаметар, секако поголем од 8 (ќе претставуваат долга цевка која може да биде различно изведена), 2) да бидат сосема куси цевки, што може да се однесува само на реакторите со фиксен слој цврста фаза (на пример катализатор), и 3) цевните реактори можат да бидат аранжирани и како повеќе цевки сместени во обвивка (да личат на топлински разменувач). Различните конфигурации се прикажани шематски на сликата 10-а), додека фотографија на цевен реактор за производство на диметилетер е прикажана на сликата 10-б).



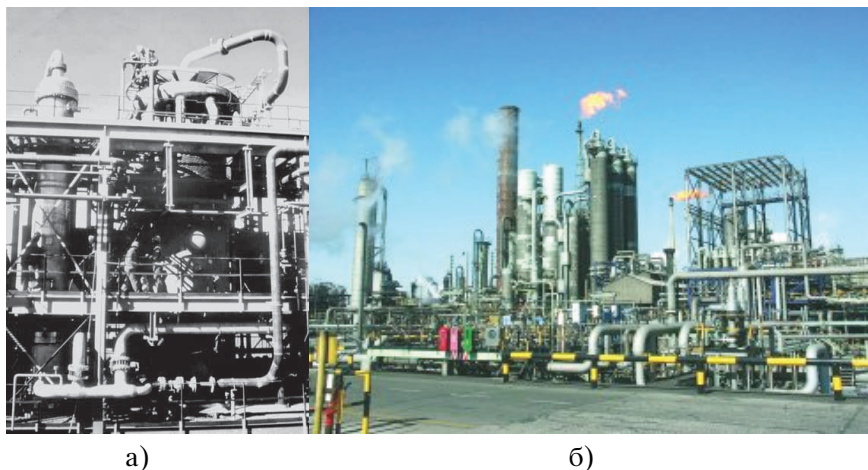
Сл. 10. а) Различни конфигурации на цевен реактор.
б) Реактор за производство на диметилетер

Предностите на цевните реактори се лесното одржување (немаат подвижни делови), даваат највисок степен на конверзија во однос на сите проточни реактори, можат да се избираат за големотонажни производства, што е особено важно за реакциите во гасна фаза. Впрочем, ова е тип на реактор кој е резервиран за реакциите во гасна фаза, како што CSTR е за реакциите во течна фаза. Операцијата во индустриските цевни реактори, дури и за хомогените реакции, е речиси како во PFR. Големiot недостаток на цевните реактори е неможноста за добра контрола на температурата во нив, особено при егзотермните реакции кога се можни појави на „топли места“. Ова е резултат од недоволната површина на топлинска размена која се остварува само преку цилиндричната обвивка на реакторот. За да се надмине овој недостаток, се избира третата варијанта од сликата 10-а). Со таков аранжман се зголемува површината на топлинска размена за ист волумен на реакторот како при негова изведба според првата или втората варијанта! Карактеристичен пример за хомогена реакција во гасна фаза изведена во цевен реактор е дехидрогенацијата на етан до етилен.

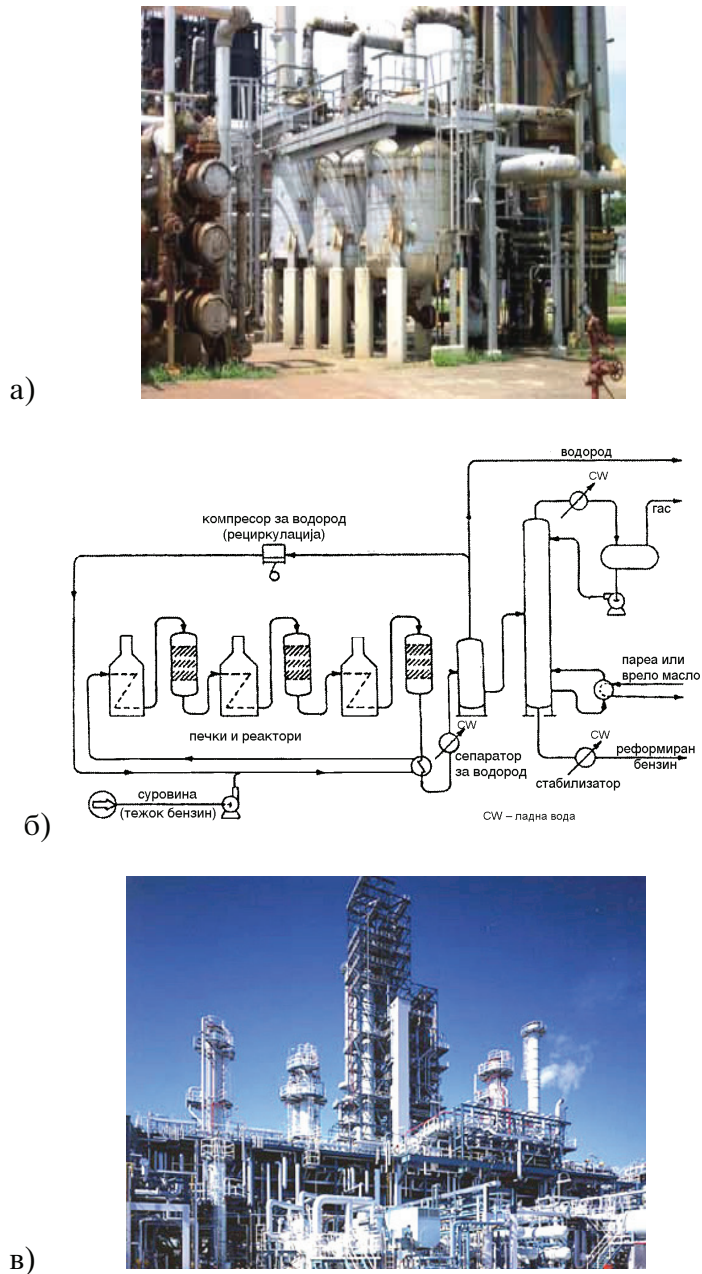
PBR се цевните реактори со фиксен порозен слој од цврста фаза. Овие хетерогени реакциони системи главно се користат за да се катализираат реакции во гасна фаза, значи како каталитички реактори. Струењето на гасната реакциона смеса и во комерцијалните реактори е речиси клипно течење. Ги има пред-

ностите како и цевните реактори за хомогени реакции, но и истите недостатоци, а тоа е главно контролата на температурата. Во овој тип реактори овој недостаток е уште повеќе изразен поради присуството на цврстата фаза (катализаторот), кога се можни каналисувања, што пак резултира во нецелосна искористеност на катализаторот. Изведбите на овие реактори се различни, но најчесто како повеќецевни топлински разменуваџи. Другиот недостаток е тешкото полнење/празнење на реакторот со/од катализаторот, што пак од друга страна е често заради негова регенерација или замена. Сепак, големата предност на PBR е што во него се постигнува највисок степен на конверзија по единица маса катализатор во однос на сите други каталитички реактори.

Можат да се набројат многу примери за примената на PBR: синтеза на амонијак, производство на синтетски гас, оксидација на сулфурдиоксид во производството на сулфурна киселина, дехидрогенација на етилбензен до стирен, синтеза на метанол, Fischer-Tropsch-овата синтеза и други процеси. На сликата 11 се прикажани PBR и цела постројка за Fischer-Tropsch-овата синтеза, на сликата 12 се прикажани триреакторски систем (три PBR) и цела постројка за реформингот на бензин (шематски и фотографија), додека на сликата 13 е прикажана комбинираната постројка за производство на амонијак и уреа.



Сл. 11. а) Реактор (PBR) за Fischer-Tropsch-ова синтеза.
б) Постојка за Fischer-Tropsch-ова синтеза



Сл. 12. а) Триреакторски систем со фиксен слој катализатор за реформинг на бензин. б) Шема и в) фотографија на цела постројка



Сл. 13. Комбинирана постројка за производство на амонијак и уреа

1.5.5. Реактори со флуидизиран или со подвижен слој катализатор

Еден друг тип каталитички реактори, кои имаат широка примена и различни изведби, се реакторите со флуидизиран слој катализатор или со подвижен слој катализатор. Овој тип реактори геометриски претставуваат цилиндрични садови поставени вертикално. Нивната комерцијална примена се однесува на системи со катализатори кои брзо се деактивираат. За да се создаде флуидизиран слој на катализаторот, флуидот (реакционата смеша, најчесто гасна) се воведува во реакторот со таква брзина што каталитичките честици ги подига, раздвижува и 1) ги тера да се движат така што ќе излегуваат од реакторот заедно со флуидот или 2) само да рециркулираат внатре во реакторот без можност да го напуштат. Во првиот случај флуидот и катализаторот се движат заедно низ реакторот, и тоа: а) со иста и голема брзина, како хетероген добро измешан двофазен систем. На излезот од реакторот фазите се раздвојуваат на продуктна струја и катализатор. Катализаторот оди во регенератор, од каде како свеж се додава во влезната струја за нов циклус во реакторот. Овие ти-

пови каталитички реактори се нарекуваат *флуид-каталитички реактори*, но, поради однесувањето на овој двофазен систем како циркулирачки флуидизиран слој, тие честопати се нарекуваат и *реактори со циркулирачки флуидизиран слој* (Straight-Through Transport Reactor). б) Флуидот и катализаторот се движат со различни брзини. Катализаторот се движи како компактен порозен слој низ кој со поголема брзина струи реакционата смеса. Овие типови каталитички реактори се нарекуваат *реактори со подвижен слој катализатор* (Moving Bed Reactor). Во вториот случај флуидот низ реакторот се движи низ експандираниот слој од катализаторот, во кој честичите се со рециркулационо движење (се подигаат и паѓаат). Слојот заедно со флуидот личи на течност која интензивно врие. Во овој случај се употребува терминот *реактори со флуидизиран слој катализатор*. Флуидот, реакционата смеса, го напушта реакторот странично на врвот.

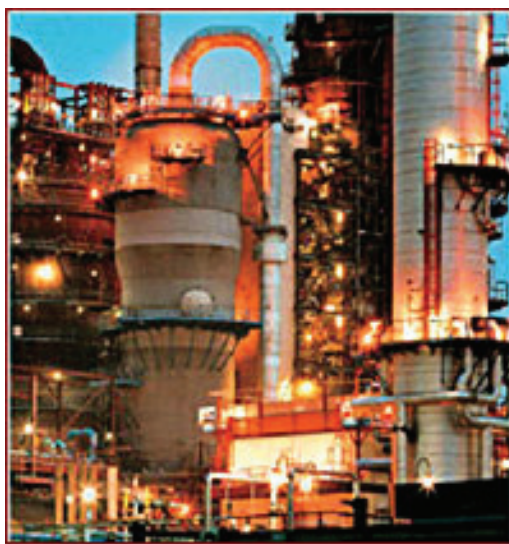
Дизајнот на овие реактори е специфичен: според некои особини личат на CSTR (интензивно мешање на цврстата фаза, што овозможува добра распределба на температурата низ слојот), од друга страна тие не се снабдени со механички мешачи и се со цилиндрична конструкција, понекогаш со голем однос должина/дијаметар, така што личат на цевните реактори. Според тоа, за нивниот дизајн е потребен посебен модел. Нивната прва примена била за каталитичкото крекување во нафтената индустрија, а денес има многу примери и согласно со тоа и многу изведби специфични за даден процес. Но големата предност на овие реактори е одличната контрола на температурата и процесирањето големи количини. Тие исто така се избираат за процеси кај кои е потребна замена или регенерација на катализаторот во многу куси периоди. Треба да се нагласи дека кај овие реактори одлучува и цената (инвестицијата), бидејќи за разлика од класичниот PBR, во овој реакторски систем е потребен и регенератор.

На сликата 14-а) е прикажан реактор со циркулирачки флуидизиран слој, додека на сликата 14-б) е прикажана постројка за флуид-каталитичко крекување.

Други примери за примената на реакторите со флуидизиран слој се: производство на акрилонитрил, производство на синтетичен бензин, оксидација на нафтален до фталанхидрид и друго.



Сл. 14. а) Реактор со циркулирачки флуидизиран слој
(Straight-Through Transport Reactor)



Сл. 14. б) Постројка за флуид-каталитичко крекување

2. АЛГОРИТАМ ЗА ДИЗАЈН НА ИЗОТЕРМНИ РЕАКТОРИ

Целта е рационален дизајн на реакторите, а во ова поглавје – рационален дизајн на изотермните реактори. Веќе знаеме што се подразбира под терминот рационален дизајн и што во врска со тоа е улогата на хемиското реакторско инженерство. Тука само треба да се нагласи дека рационалниот дизајн не е рутина. За да биде изведен, потребна е равенката за перформанса, односно равенката за дизајн, која, како што видовме, не е иста за секој тип реактор. Но иста е појдовната равенка за перформанса, од која ги изведовме равенките за дизајн на различните и основни типови реактори. Тоа е *равенката на општиот молски биланс*. И уште нешто, откако имаме *равенка за дизајн на одреден тип реактор*, ќе можеме да ја решиме ако веќе го имаме *брзинскиот израз за избраната реакција* која треба да се случи во избраниот реактор. Сега сакаме да развијеме *методологија или логична структура за решавање проблеми од реакторско инженерство* (дизајн на различни типови реактори или анализа на перформансата на постоен реактор за дадена реакција/процес), која ќе биде рационална или заснована на размислување, а не на меморирани бројни равенки со сите ограничувања и услови под кои тие треба да бидат применети. Во овој дел од книгава, најнапред за *простите реакциони системи*.

Почетоком, или стартирам, на логичната структура за дизајн на изотермните реактори е примената на равенката на општиот молски биланс (прво ниво), за да се дојде до равенката за дизајн на избран или специфициран тип реактор (второ ниво). За второто ниво ќе ги користиме равенките (7), (8), (14), (15) или (17) и (26). Ако почетните или влезните услови се познати (почетни количини во молови на сите реактанти во шаржен реактор или влезни молски протоци и волуменски проток во проточните реактори), тогаш сè што е потребно за да се примени равенката за дизајн е да се располага со изразот за брзината на реакцијата што треба да се случи во реакторот.

Третиот ниво е прашањето: *Дали располагаме со брзинскиот израз?* Ова прашање е еквивалентно на прашањето: *Дали располагаме со графичкиот (r - ξ - T) или (r - X - T) или со реакциониот план (ξ - T) или (X - T)?* Овие прашања се заемни и се однесуваат на дефинирање услови (температура и состав) во чии интервали ќе се случува токму таа реакција. Надвор од тие рамки реакција нема да се случи. Да се потсетиме, на пример, на ендотермната реверзибилна реакција: големината на просторот во којшто реакцијата е изводлива беше определен со зависноста на брзината на реакцијата од температурата и составот и, за константен почетен состав, ограничен со рамнотежната линија. Иако температурниот интервал теоретски не е ограничен, за рационален дизајн тој сепак мора да биде стеснет и да е во рамките минимално/максимално дозволена температура – минимална температура за да не згасне реакцијата и максимална температура за да не се случи промена на курсот на реакцијата или пак да не може да се изведе дизајнот (поради барањата за одржување висока температура!). На сличен начин можеме да ја разгледуваме и реверзибилната егзотермна реакција, како и воопшто секоја друга иреверзибилна реакција. На крајот можеме да заклучиме дека реакциониот простор за реверзибилните реакции е ограничен, или лимитиран, со рамнотежата, додека за иреверзибилните реакции тој простор е лимитиран со комплетирањето на реакцијата, односно со целосна потрошувачка на реактантот или реактантите кога ги има повеќе.

Без разлика на тоа во каков тип реактор ќе се случува реакцијата, нејзиниот реакционен план е ист. Но патот по кој ќе се случува реакцијата во реакторот ќе биде претставен со линија чиј облик ќе зависи од типот на реакторот и од начинот на неговата работа. Таа линија е **операциона линија** и ќе биде лоцирана по надворешната површина која го оградува просторот r - ξ - T или r - X - T . Затоа овој простор го нарекуваме **простор за дизајн на реакторот** за таа реакција (тридимензионално претставување). Истата улога ја има и дводимензионалното претставување ξ - T или X - T , односно **реакциониот план**. Во ваков график брзината на реакцијата се појавува како параметар (линии на константна брзина). Работата на реакторот во дводимензионалниот график исто така ќе биде претставена со линија чиј облик ќе зависи од

типот на реакторот и начинот на неговата работа, односно ќе биде проекција на операционата линија.

Но да се вратиме на третото ниво: потсетувањето на реакциониот план и просторот за дизајн на реакторот го направивме со цел да констатираме дека, ако го знаеме брзинскиот израз за реакцијата што ја анализираме, можеме да конструираме двоили три-димензионални граfiци, и обратно, ако располагаме со овие граfiци, од нив можеме да го составиме брзинскиот израз. Од друга страна, веќе знаеме сè околу дефиницијата и алгебарската форма на брзината на реакцијата, знаеме како се доаѓа до брзинскиот израз и знаеме како брзината на реакцијата зависи од температурата и досегот на реакцијата (составот) согласно со нејзините топлински ефекти (види прв дел, кинетика). Значи, можеме да констатираме дека ќе знаеме да дојдеме до брзинскиот израз за дадена реакција, ако го немаме, и дека тој израз понатаму ќе може да се примени за дизајн на реакторот. Се разбира дека изразот ќе биде валиден и ќе се примени со сите ограничувања и услови под кои е изведен. *За дизајн на изотермен реактор* брзинскиот израз ќе биде само зависноста од концентрациите на температурата и притисокот под кои треба да работи реакторот што се дизајнира. Што понатаму? Следново:

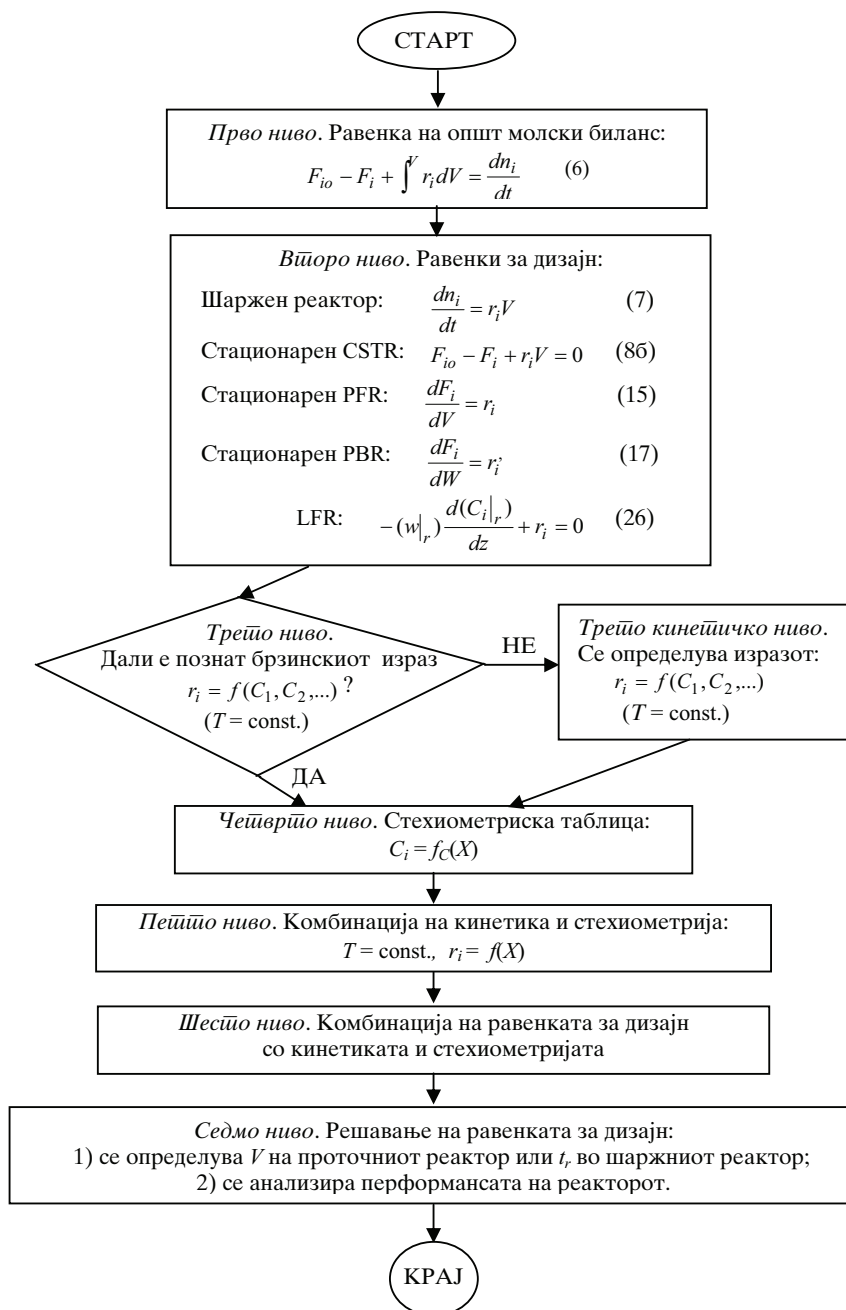
Ако одговорот на поставеното прашање во претходно ниво е да, имаме брзински израз, тогаш следниот чекор (**четврто ниво**) е концентрациите во изразот да се заменат со досегот на реакцијата, а потоа со степенот на конверзија, за да се добие израз за брзина на реакција преку една зависно променлива. За таа цел ќе составиме *стехиометриска таблица* согласно со условите на реакциониот систем (Стехиометрија и кинетика, поглавјето 4.5, првиот дел). Откако ќе ги изведеме изразите за молските концентрации како зависности $C_i(X)$, влегуваме во **петто ниво**. Ова ниво претставува комбинација на стехиометријата и кинетиката, односно замена на молските концентрации во брзинскиот израз, што како одговор ја дава зависноста $r_i(X)$.

Ако одговорот на поставеното прашање во претходно ниво е негативен, немаме брзински израз, а тоа ќе значи дека тој треба да се најде, да се изведе, да се определи. За разгледуваната реакција 1) ќе се обидеме да го најдеме како готов во достапната литература, а ако не успееме, тогаш 2) ќе мораме да го изведеме

преку експеримент и обработка на кинетички податоци. Веќе знаеме како се доаѓа до функцијата од концентрациите и зависноста на брзинските константи од температурата (види го поглавјето 4.4 во првиот дел). За дизајн на изотермните реактори потребна е зависноста на брзината на реакцијата само од концентрациите на температурата избрана за изотермна работа на реакторот. Ова е **петтото кинетичко ниво**! Откако е добиен брзинскиот израз, се вклучуваме во четвртото и потоа во петтото ниво.

Тоа што следи понатаму е да се комбинираат резултатите од петтото ниво со равенката за дизајн на реакторот чија изотермна работа се разгледува. За оваа комбинација потребно е и сите други членови во равенката за дизајн да се изразат како зависност од избраната единствена променлива, а тоа е конверзијата. Оваа операција се однесува: 1) на молските протоци и 2) на молската концентрација или на количината во молови во членот акумулација на учесникот во реакцијата на кој се однесува молскиот биланс, односно равенката за дизајн. Ова е **шестото ниво**. Со комплетирање на шестото ниво се добива равенка за дизајн како: 1) обична диференцијална равенка со една зависно променлива и една независно променлива, кога се работи за шаржен реактор или стационарен PFR/PBR, или пак нестационарен CSTR, 2) парцијална диференцијална равенка со една зависно променлива и две независно променливи, кога се работи за LFR или нестационарните PFR и PBR, и 3) алгебарска форма за случај на стационарен CSTR. Со шестото ниво добиваме равенка за дизајн подготвена за решавање.

Седмото ниво е решавање на равенката. За таа цел се дефинираат почетните и/или граничните услови и се избира пресметковна процедура, аналитичка или нумеричка, зависно од типот на равенката. Како резултат на решавањето се добива: 1) потребниот волумен на проточен реактор или потребното време за реакција во шаржен реактор ако е зададен излезниот/крајниот ефект од случувањето на реакцијата, или пак 2) за постоечки реактор се анализира неговата перформанса. Со комплетирањето на седумте нивоа стигнуваме на **крајот** од логичната структура за дизајн на изотермните реактори (прикажана е на сликата 15).



Сл. 15. Логична структура за дизајн на изотермни реактори

Прикажаната логична структура, ако ја разбравме, ќе ни овозможи да решаваме проблеми поврзани со многу различни реакции, реактори и комбинации од услови. Таа треба да е предизвик сè да се стави на едно место и заедно со еден логичен редослед да се стигне до коректна равенка за дадена ситуација. Логичната структура понатаму ќе ја примениме за секој изотермен реактор одделно и со сите детали во секое ниво.

Како заклучок: *Логичната структура или алгоритмот за дизајн на изотермни реактори значи да се комбинираат 1) молскиот биланс, 2) брзинскиот израз и 3) стехиометријата, за да се стигне до 4) коректна и подготвена за решавање равенка за дизајн на избраниот тип реактор и реакцијата што треба да се случи во него. Ако ја следиме оваа методологија, нема да направиме грешки без разлика со каква цел и за какви услови ќе ја решаваме изведената и подготвена за примена равенка за дизајн!*

3. ИЗОТЕРМЕН ИДЕАЛЕН ШАРЖЕН РЕАКТОР

Општите карактеристики на шаржниот реактор се дадени во поглавјето 1.4.1. Битната карактеристика на овој тип реактор е дека претставува идеално мешан затворен систем, кој може да разменува топлина и да биде со константна или променлива густина, односно конструкцијата на реакторот може да биде таква да претставува затворен систем со фиксен (константен) волумен или пак да претставува затворен систем со променлив волумен. Работата на реакторот секогаш е нестационарна, но во кој било даден миг сите својства на системот се униформни. Тие се менуваат само со времето.

Во ова поглавје најнапред ќе биде дадена примената на шаржните реактори, потоа ќе биде изведена равенката за дизајн односно равенката на перформанса во сите можни варијанти, а на крајот низ примери ќе се илустрира употребата на равенката за решавање проблеми поврзани со прости системи.

3.1. Примена на шаржните реактори

Шаржните реактори се користат и за лабораториски и за комерцијални цели. Кога се користат како лабораториски реактори, целта е да се добијат податоци за дизајн и за оперативни услови. Ова подразбира изведување кинетички податоци и нивна обработка до кинетички или брзински израз. На овој начин се определуваат условите под кои разгледуваната реакција може да се случува, а тоа истовремено се и условите за дизајн, односно просторот за дизајн на таа реакција за даден почетен состав. Кога се користат како комерцијални реактори, целта е производството на хемикалии.

Индустриските шаржни реактори (види го и поглавјето 1.5) се многу погодни за малотонажните производства, особено во

ситуации кога е потребно во истиот реактор да се изведуваат различни процеси како што е случајот со фармацевтското производство. Типично за ваквите процеси е дека вредноста на продуктите е значително поголема од цената на самата операција. Но шаржните реактори се применуваат и за големи производства какво што е производството на поливинилхлорид со суспензиона полимеризација или производството на латекс со емулзиона полимеризација. Двата вида полимеризација бараат ефикасно мешање за да се одржува суспензијата или емулзијата! Сепак, примената во големи производства е ограничена, бидејќи станува збор за робусни реактори или за системи со многу реактори. Тогаш цената на производството значително расте и е тешко да се одржи униформноста на продуктот. Важна и голема предност на шаржните реактори е добрата контрола на температурата, бидејќи начините на размена на топлина можат да бидат различни. Главниот недостаток е долг временски интервал помеѓу две шаржи (време потребно за подготовка на реакторот за нова шаржа). Ова време по правило е многу поголемо од времето на реакцијата. Но долгото време помеѓу две шаржи се компензира со високите конверзии кои можат да се постигнат во овој тип реактор. Ова е така бидејќи времето на реакцијата не е ограничено.

3.2. Равенка за дизајн на шаржен реактор

Равенката на перформанса, или равенката за дизајн на различните типови реактори, како што веќе знаеме, се изведува од општиот молски биланс (равенката (6)). Примената на оваа равенка се базира на карактеристиките на реакторот. Равенката на молскиот биланс за шаржен реактор (сл. 4), во однос на учесникот во реакцијата што ќе се случува во него A_i , е веќе изведена. Тоа е равенката (7):

$$\frac{dn_i}{dt} = r_i V \quad (7)$$

и таа е базирана на следниве карактеристики на реакторот:

1. Секоја шаржа е затворен систем.
2. Вкупната маса на секоја шаржа е фиксна.
3. Волуменот (густината) на шаржата може да варира со текот на реакцијата ако конструкцијата на реакторот го дозволува тоа.

4. Системот во реакторот е идеално мешан, како резултат на што неговите својства се униформни во кое било време: нема просторни промени. Равенката (7) е добиена од равенката (6) применета за конечен волумен на системот V (колку што е волуменот на течната реакциона смеса во реакторот или пак целиот волумен на реакторот за гасните реакциони смеси).

5. Времето на реакцијата (или времето на задржување), t_r , за секој елемент од системот е исто.

6. Работата на реакторот секогаш е нестационарна: сите својства ќе се менуваат со времето и само со времето.

7. За неизотермна работа на реакторот енергијата на шаржата може да варира, бидејќи таа може да разменува топлина со околината, но и да ја троши сопствената топлина или пак да создава топлина (ендотермни/егзотермни реакции)!

Равенката (7) се реферира како општа равенка за дизајн на шаржен реактор во диференцијален облик.

Ако се потсетиме на логичната структура за дизајн на изотермни реактори (сл. 15) и неа ја примениме за изотермен шаржен реактор, на ова место првото и второто ниво се извршени: од равенката на општ молски биланс (6) е изведена равенката на молскиот биланс за шаржен реактор (7). Оваа равенка за дизајн има општа форма, бидејќи може да се примени за секоја реакција, за двете изведби на реакторот и за различни начини на работа на реакторот од аспект на размена на топлина. Меѓутоа, вниманието го задржуваме на *изотермен шаржен реактор*, па сè што е потребно понатаму е да се проследат повисоките нивоа од логичната структура за дизајн на изотермни реактори.

Со процесниот дизајн на шаржен реактор се определува или времето на реакцијата за постигнување одреден досег на реакција, односно одреден степен на конверзија на избраниот реактант во една шаржа, или потребниот волумен на реакторскиот систем за да се постигне специфицирано производство на континуирана основа. Изразот „континуирана основа“

значи работа на шаржниот реактор едноподруго, во континуитет или операција во насока на движењето на стрелката на часовникот со сукцесивни шаржи (без пауза меѓу комплетна шаржа). Под **комплетна шаржа** ги подразбираме подготовката на реакторот за изведување на реакцијата и изведувањето на реакцијата. Во изрази за времето тоа значи дека **времето на една шаржа**, $t_{\text{шаржа}} = t_{\text{циклус}}$, вклучува: 1) време потребно да се наполни реакторот со почетниот материјал, $t_{\text{пол.}}$, 2) време потребно за изведување на реакцијата до одреден степен на конверзија или време на реакција, t_r , 3) време потребно за празнење на реакторот, $t_{\text{праз.}}$, и 4) време потребно за чистење на реакторот, t_c . По ова реакторот е подготвен за нова шаржа и, ако нема пауза помеѓу две шаржи, велиме дека реакторот работи на континуирана основа. Некогаш е тоа случај, но некогаш е доволна само една шаржа со еден реактор во текот на целиот ден, на пример, иако времето за една шаржа било далеку пократко од 24 часа! Вкупното време за една шаржа, односно еден циклус со еден шаржен реактор, е:

$$t_{\text{шаржа}} = t_{\text{циклус}} = t_{\text{пол.}} + t_r + t_{\text{праз.}} + t_c. \quad (27)$$

Што се однесува до волуменот на системот во равенката (7), имаме две ситуации: 1) кога реакцијата е во *течна фаза*, тоа ќе биде волуменот на течната фаза присутна во реакторот. Овој волумен е *работен волумен* и е помал од волуменот на реакторот, бидејќи треба да се остави празен простор над нивото на течната фаза за вортексот кој се создава со мешањето. 2) Кога реакцијата е во *гасна фаза*, таа го исполнува *целиот волумен на реакторот* и тогаш зборуваме за волумен на реакторот. Не заборавајќи ги двете ситуации, понатаму, заради упростување на изразувањето, за волумен на системот ќе усвоиме *волумен на реакторот*.

3.2.1. Време на реакција

За да се определи времето на реакција, за некоја реакција што треба да се случи во шаржен реактор, треба да се реши равенката за дизајн (7). Од друга страна, за да се реши оваа равен-

ка, потребно е претходно да се дефинира брзинскиот израз, а тоа за изотермна работа, значи да биде позната нумеричка вредност на брзинската константа/константи на таа температура и да е дефинирана зависноста на брзината на реакцијата од концентрациите од кои таа зависи. Согласно со логичната структура следува дека треба да се проследи третото ниво, и тоа на начин кој зависи од тоа дали брзинскиот израз е познат или треба да се утврдува. Потоа следи четвртото ниво, стехиометријата, која пак овозможува проследување на нивоата за комбинации. Со шестото ниво се стигнува до равенка за дизајн подготвена за решавање. За шаржниот реактор тоа е обична диференцијална равенка, па за нејзино интегрирање ќе биде потребно да се дефинира само еден услов, тоа е *почетен услов*. Обично станува збор за дефиниран почетен состав на реакционата смеса, на пример молски концентрации или количини во молови во време $t = 0$.

Вообичаени се две варијанти на равенката (7). Се однесуваат на случаите 1) фиксен или константен волумен на реакторот и 2) променлив волумен на реакторот. Ако се задржиме на општиот облик на равенката за дизајн, овие две ситуации во однос на времето на реакцијата се следниве:

1) *Систем со константна густина, $V = \text{const}$.*

Кога конструкцијата на шаржниот реактор е со *фиксен волумен*, а знаеме дека во шаржниот реактор секоја шаржа е со *фиксна вкупна маса* (карактеристика на шаржен реактор под број 2), тоа значи дека и *густината на системот со иекој на реакцијата нема да се менува*.

Ова е вообичаена ситуација за *сиие реакции во иечна фаза*, без разлика дали со текот на реакцијата ќе се менува или нема да се менува вкупниот број молови (за реакција со хемиска равенка $\sum \nu_i A_i = 0$, $\sum \nu_i = 0$ или $\sum \nu_i \neq 0$). За *реакциите во гасна фаза со $\sum \nu_i = 0$* во текот на реакцијата густината ќе биде константна, но и *вкупниот притисок ќе остане константен*, додека за *реакциите во гасна фаза со $\sum \nu_i \neq 0$* во текот на реакцијата густината ќе остане константна, но *ќе се менува вкупниот притисок*. Молските концентрации за сите наведени случаи се дефинираат преку фиксниот (константен) волумен V : $C_i = n_i / V$.

Во однос на експлицитно изразување на времето на реакција, равенката за дизајн ќе ја примениме на следниов начин:

$$\frac{dn_i}{dt} = r_i V : \quad t_r = \int_0^{t_r} dt = \int_{n_{i0}}^{n_i} \frac{dn_i}{r_i V} = \frac{1}{V} \int_{n_{i0}}^{n_i} \frac{dn_i}{r_i},$$

односно:

$$t_r = \frac{1}{V} \int_{n_{i0}}^{n_i} \frac{dn_i}{r_i}. \quad (28)$$

Секако е јасно дека, за да се пресмета времето на реакцијата, треба да се изврши интегрирањето, а за таа цел равенката (28) ќе мора да се трансформира во равенка со една зависно променлива. Ова значи дека n_i ќе треба да се изрази како молска концентрација; r_i да се изрази како зависност од молски концентрации и потоа сите концентрации да се претстават преку една независно променлива, степенот на конверзија. Кога ќе се внесат сите замени во равенката (28), ќе се сменат и границите на интегралот. Долната граница од n_{i0} се трансформира во X_0 , а бидејќи најчесто се работи за чисти реактанти на почетокот, следува дека $X_0 = 0$. Горната граница е степенот на конверзија што сакаме или пак што можеме да го постигнеме во реакторот со изотермна работа за време t_r . До тука се комплетирали третото до шестото ниво од логичната структура! Седмото ниво е решавање на равенката за дизајн, со што ќе се пресмета времето потребно за постигнување на зададениот или можниот степен на конверзија. **Равенката (28) се нарекува интегрален облик на равенката за дизајн на шаржен реактор со константен волумен.**

2) V променливо

Ова е случај кога конструкцијата на шаржниот реактор дозволува промени на волуменот со текот на реакцијата. Овој начин на изведба на реакторот може да се визуализира како, на пример, цилиндричен сад снабден со клип: волуменот ќе се менува со промена на положбата на клипот. Тогаш, поради шаржно додадената почетна количина материјал (реактанти), што имплицира фиксна вкупна маса на шаржата, *застапувајќи ја на системот*

ќе се менува со промената на волуменот. Системите со променлива густина по правило се реакции во тврна фаза со променлив вкупен број молекули, т.е. $\sum \nu_i \neq 0$. За изотермна работа ќе ги имаме следниве две варијанти: 1) ќе се менува волуменот при константен вкупен притисок и 2) ќе се менуваат и волуменот и притисокот. Молските концентрации и за двете варијанти се дефинираат преку променливиот волумен (и променливиот притисок и температура) на следниот начин:

$$C_i = \frac{n_i}{V(n_{T0}, n_T, P, T)} = \frac{n_i(X)}{V(X, P, T)}.$$

Но за изотермна работа ќе се земаат предвид само промените на волуменот поради промена на вкупниот број молекули и притисокот. Деталите околу дефинирањето молска концентрација во системи со променлив волумен се дадени во поглавјето 4.5.2 во првиот дел (равенките (125), (134), (139)).

За експлицитно изразување на времето на реакција, равенката за дизајн ќе ја примениме на следниов начин:

$$\frac{dn_i}{dt} = r_i V : \quad t_r = \int_0^{t_r} dt = \int_{n_{i0}}^{n_i} \frac{dn_i}{r_i V} = \frac{1}{V} \int_{n_{i0}}^{n_i} \frac{dn_i}{r_i},$$

односно:

$$t_r = \int_{n_{i0}}^{n_i} \frac{dn_i}{r_i V}. \quad (29)$$

За интегрирање на равенката (29) таа треба да се трансформира во равенка со една зависно променлива. За таа цел, покрај брзинскиот израз и дефиницијата за променлив волумен со текот на реакцијата (равенката на состојба), ќе биде потребна и стехиометријата заради изразување на молските концентрации преку една променлива – степенот на конверзија. Исто така, границите на интегралот ќе се сменат: долната граница ќе се однесува на степенот на конверзија на почетокот, додека горната граница ќе се однесува на степенот на конверзија што сакаме или што можеме да го постигнеме во шаржниот реактор на избраните изотермни услови на работа и за време на реакција t_r . Тоа

се третото до шестото ниво од логичната структура! Седмото ниво е решавање на равенката, како резултат на што се пресметува времето потребно за постигнување на зададениот или можниот степен на конверзија. **Равенката (29)** се нарекува и **интегрален облик на равенката за дизајн на шаржен реактор со променлив волумен**.

3.2.2. Равенки за дизајн на шаржен реактор за прости хомогени реакциони системи

(Реакции со елементарна и формално елементарна кинетика, неелементарни реакции и реверзибилни реакции)

Откако ги дефиниравме диференцијалниот облик на општата равенка за дизајн на шаржен реактор, како и интегралните облици на равенката за константен и променлив волумен, и откако беше нагласено дека примената на логичната структура за шаржниот реактор од четвртото до шестото ниво подразбира трансформација на равенките во изрази на единствена зависно променлива – степенот на конверзија, сега ќе ги претставиме истите равенки, за која било хомогена реакција, во таа смисла. За да го сториме тоа, најнапред да се потсетиме на дефиницијата за степен на конверзија за затворен систем, за што е претходно потребно да се избере *реакцијата како база за пресметки*. Нека за реакцијата со општа стехиометрија $\sum \nu_i A_i = 0$ тоа биде реактантот $A_1 \equiv A$ со стехиометриски коефициент $\nu_1 \equiv \nu_A = -a$:

$$X_A \equiv X = \frac{n_{Ao} - n_A}{n_{Ao}}. \quad (30)$$

Степенот на конверзија може да варира од $X = 0$ до $X = 1,0$ за иреверзибилните реакции за изотермна работа на која било температура, додека за реверзибилните реакции ќе варира од $X = 0$ до $X = X_{\text{рамн.}}$, согласно со избраната температура за изотермна работа на реакторот.

Ако ја диференцираме равенката (30) во однос на времето, ќе се добие следнава релација:

$$n_{Ao} \frac{dX}{dt} = -\frac{dn_A}{dt}. \quad (31)$$

Сега, равенката (7) ја применуваме на избраниот реактант A :

$$\frac{dn_i}{dt} = r_i V : \frac{dn_A}{dt} = r_A V. \quad (7_A)$$

Бидејќи A е *реактант*, значи дека се троши со текот на реакцијата, членот „брзина на акумулација“ ќе биде негативен: системот ќе осиромашува во однос на A ! Согласно пак со дефиницијата за брзина на реакција, ако таа е изразена во однос на учесник кој се троши, значи реактант, неговата „брзина на формирање“, r_A , е негативна. Следува во равенката (7_A) двата члена да се негативни (види го поглавјето 1.3).

Но природно е, кога равенката на молскиот биланс се применува во однос на реактант, наместо таа да се изразува преку „брзина на формирање“, r_A , да се изрази преку брзина на трошење на реактантот, $(-r_A)$. Оваа брзина е позитивна, а знакот минус $(-)$ не е оперативен, само покажува како брзинскиот израз ќе биде заменет во оперативната равенка: на пример, $(-r_A) = +k C_A$ (равенките (91) и (94), прв дел). Ако равенката (7_A) ја помножимо со знакот минус $(-)$, ќе го добиеме следниов облик на равенка за дизајн на шаржен реактор во однос на реактантот A :

$$-\frac{dn_A}{dt} = (-r_A) V. \quad (32)$$

Сега, **само поради коинциденција со кинетиката**, равенката (32) ја пишуваме вака:

$$(-r_A) = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt}, \quad (32_1)$$

а за специјален случај вака:

$$V = \text{const.} \quad (32_2)$$

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt}.$$

Равенките (32₁) и (32₂) се равенки за дизајн на шаржен реактор во диференцијален облик и тие се оперативни. Не се дефиниција за брзина на реакција!

Равенкиџе (32) се равенки за дизајн на шаржен реакџор во диференцијален облик. Особено обликот (32) е со општ карактер во смисла на тоа дека е валиден и за системи со константен и за системи со променлив волумен (или густина), како и за секоја реакџија како во насловот. Тоа е стартна равенка во логичната структура за дизајн на шаржните реакџори и, исто така, е стартна равенка за сите облици кои ќе бидат понатаму изведувани. *Прејорака е секогаш да се стартува со неа, за секој џроблем! Сѐ иџто џтреба да се џправи со шаржните реакџори џочнува џокму со оваа равенка, бидејќи е на најниско ниво на изведба, а со џтоа и со најмалку оџраничувања!*

Конечно, да ги комбинираме релацијата (31) и равенката за дизајн (32):

$$n_{Ao} \frac{dX}{dt} = (-r_A)V. \quad (33)$$

Ја добивме **равенкаџа (33)** која **најчесто се џреџсџавува како равенка за дизајн на шаржен реакџор во диференцијален облик џреку стџеџеноџ на конверзија**. До овој степен на изведба таа го претставува второто ниво во логичната структура. Почетната количина на реактантот избран како база за пресметки, реактантот A , е n_{Ao} , додека волуменот на системот, V , може да биде константен или променлив. Како се изразува преку други променливи поврзани со одвивањето на реакџијата веќе знаеме. Брзинскиот израз $(-r_A)$ е тој од кој зависи дали од третото ниво ќе одиме на четвртото ниво или пак ќе треба да го откриваме.

Според тоа, решавањето на равенката е поврзано со нејзината трансформација во **зависносџ на стџеџеноџ на конверзија од времето**, што значи проследување на логичната структура, како и со дефинирањето на почетниот услов.

Аналогни интегрални облици на равенките (28) и (29), изведени од равенката (33), се:

1) $V = \text{const. (фиксно)}$

$$t_r = \frac{n_{Ao}}{V} \int_{X_o}^X \frac{dX}{(-r_A)} = C_{Ao} \int_{X_o}^X \frac{dX}{(-r_A)}. \quad (34)$$

Степенот на конверзија, само за случаите со $V = \text{const.}$, може да се дефинира преку молските концентрации на реактантот A наместо преку количините во молови:

$$X_A \equiv X = \frac{C_{Ao} - C_A}{C_{Ao}}. \quad (35)$$

Ако ја диференцираме равенката (35),

$$dX = -\frac{1}{C_{Ao}} dC_A,$$

и изводот го замениме во равенката (34), ќе се добие **сѐецијален облик на равенката за дизајн на шаржен реактор со $V = \text{const.}$** :

$$t_r = - \int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{(-r_A)}. \quad (36)$$

2) V променливо

$$t_r = n_{Ao} \int_{X_o}^X \frac{dX}{(-r_A)V}. \quad (37)$$

Равенката (37) ќе се применува за гасни реакциони системи со променлив вкупен број молови со текот на реакцијата изведена во шаржен реактор чиј волумен може да се менува. Изразот кој ја опишува промената на волуменот како функција од притисокот, температурата и вкупниот број молови е изведен со примена на равенката на состојба и е даден со равенката (125) во поглавјето 4.5.2. во првиот дел:

$$V = V_o \frac{P_o}{P} \frac{T}{T_o} \frac{Z}{Z_o} \frac{n_T}{n_{To}}. \quad (125, \text{ прв дел})$$

За реакција со општа стехиометрија $\sum \nu_i A_i = 0$, n_{To} и $n_T(X)$ се дефинирани во стехиометриските табели за затворен систем (табелите 4 и 5, прв дел). За изотермна работа, $T = \text{const.}$, и за гасна реакциона смеса за која може да се зема дека компресибилниот фактор нема битно да се промени со текот на реакцијата, изразот (125) го добива обликот:

$$V = V_o \frac{P_o}{P} (1 + \varepsilon X), \quad (135, \text{ прв дел})$$

каде што:

$$\varepsilon = \frac{(\sum v_i)}{(-v_A)} y_{Ao} = \frac{\sum v_i}{a} y_{Ao} = \delta y_{Ao}. \quad (131, \text{ прв дел})$$

Кога шаржниот реактор може да ги прифати промените на волуменот поради промена на вкупниот број молекули со реакцијата, притисокот обично останува константен. Во такви услови равенката (135) се редуцира на:

$$V = V_o (1 + \varepsilon X). \quad (136, \text{ прв дел})$$

Конечно, со замена на изразот (136) во равенката (37) се добива **специјален облик на равенката за дизајн на шаржен реактор со променлив волумен**, за $T = \text{const.}$ и $P = \text{const.}$:

$$t_r = C_{Ao} \int_{X_o}^X \frac{dX}{(-r_A)(1 + \varepsilon X)}. \quad (38)$$

Равенките (34) и (37) се интегрални облици на равенката за дизајн на шаржен реактор, преку специјалноста на конверзија, и што се равенките кои најчесто се реферираат како основни равенки за дизајн на шаржен реактор. Но, иако се чини дека нештата се повторуваат, сепак равенка за дизајн за избор во диференцијален облик е **равенката (33)**, додека таа во интегрален облик е **равенката (37)**, бидејќи не ги содржат ограничувањата во врска со волуменот: во овие изрази со волуменот може да се комбинира на секаков начин ако тој е константен!

За решавање на равенките (34) и (37), но и на равенките кои ги претставуваат специјалните облици, потребно е да се проследи комбинацијата од кинетиката и стехиометријата и да се дефинира почетниот услов, $t = 0$; $X = X_o$, при што за чисти реактанти на почетокот $X_o = 0$. Горната граница на интегралот може да биде некоја сакана вредност или пак можна (кога има ограничување од термодинамиката) и ќе се однесува на $t = t_r$.

Значи, со седмото ниво од алгоритмот, решавање на равенката за дизајн, се определува времето на реакција за кое ќе се

постигне сакан, зададен или можен степен на конверзија на дадена температура (изотермна работа). Нема ограничување во врска со тоа колку долго ќе работи реакторот, па затоа е можно во овој реактор да се постигнат високи степени на конверзија! Притоа **времето на реакцијата не зависи од големината на реакторот, т.е. од неговиот волумен** (впрочем ниту една од равенките за дизајн во краен облик не го содржи волуменот): сè што е битно е да се обезбедат униформни услови во реакторот, а тоа е идеалното мешање. Тогаш брзината на реакцијата зависи само од тоа како реактантите реагираат на молекуларно ниво.

3) $V = \text{const.}$, $T = \text{const.}$, P променливо

Ова е случај кога шаржниот реактор е со фиксен волумен, $V = V_0 = \text{const.}$, а реакцијата што се случува во него е во гасна фаза со $\sum \nu_i \neq 0$. Како последица при изотермна работа ќе мора да се менува вкупниот притисок. Проблемите од ваков вид се решаваат со примена на равенките (33), (34) или (36). Но во ниту една од нив не се појавува вкупен притисок! Затоа сакаме да изведеме специјален облик на равенка за дизајн на шаржен реактор во изрази со вкупен притисок! Како? Едноставно е! Сè што треба да направиме е да ја побараме врската помеѓу степенот на конверзија и вкупниот притисок и потоа таа релација да ја замениме во брзинскиот израз (односно во дефинирањето на концентрациите) и во равенката за дизајн, која и да е од наведените!

Да тргнеме, на пример, од равенката (33):

$$n_{A0} \frac{dX}{dt} = (-r_A)V. \quad (33)$$

Еве ја постапката:

1) Волуменот е константен и може да се комбинира со почетната количина на реактантот A : $n_{A0}/V = C_{A0}$. Оваа концентрација обично е позната, тоа е почетен услов. Ако пак е дадена како парцијален притисок или молски удел, лесно се пресметува преку:

2) врската помеѓу молската концентрација, парцијалниот притисок и молскиот удел:

$$C_i = p_i / (RT) = y_i P / (RT).$$

3) Врската помеѓу вкупниот притисок и степенот на конверзија се добива вака:

Во равенката:

$$V = V_o \frac{P_o}{P} (1 + \varepsilon X); T = \text{const.}$$

заменуваме $V = V_o$ и ја преуредуваме во смисла $P(X)$ или $X(P)$:

$$\begin{aligned} P &= P_o (1 + \varepsilon X); T = \text{const.}, V = \text{const.} \\ X &= \frac{P - P_o}{\varepsilon P_o}; T = \text{const.}, V = \text{const.} \end{aligned} \quad (39)$$

4) Со диференцирање на $X(P)$ во однос на времето, изразот (39), се добива релацијата:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{1}{\varepsilon P_o} \frac{dP}{dt},$$

со што ја имаме замената за изводот во равенката (33).

5) Сите молски концентрации во брзинскиот израз, кои преку стехиометриската таблица за затворен систем сме ги добиле како зависност од степенот на конверзија, $C_i(X)$ (таб. 4, прв дел), ги трансформираме во зависност и од вкупниот притисок, $C_i(P)$. Вака заменети во $(-r_A)$ ќе дадат израз за брзината на реакцијата како функција само од вкупниот притисок, $r_A = g(P)$.

Конечно, равенката (33) во изрази со вкупниот притисок ќе изгледа вака:

$$C_{Ao} \frac{1}{\varepsilon P_o} \frac{dP}{dt} = (-r_A) \equiv g(P)$$

или

$$y_{Ao} \frac{1}{\varepsilon RT} \frac{dP}{dt} = g(P).$$

(40)

Равенкиите (40) се диференцијален облик на равенката за дизајн на изотермен шаржен реактор со фиксен волумен за реакција во тасна фаза со променлив вкупен број молекули!

Интегралниот облик на оваа специјална равенка за дизајн ќе го добијеме или со раздвојување на променливите во равенката (40) и интегрирање во границите од $t = 0$ до t_r , на што одговараат условите $P = P_o$ и P , или пак ќе ја примениме прикажаната постапка врз равенката (34). Во секој случај се добива равенката:

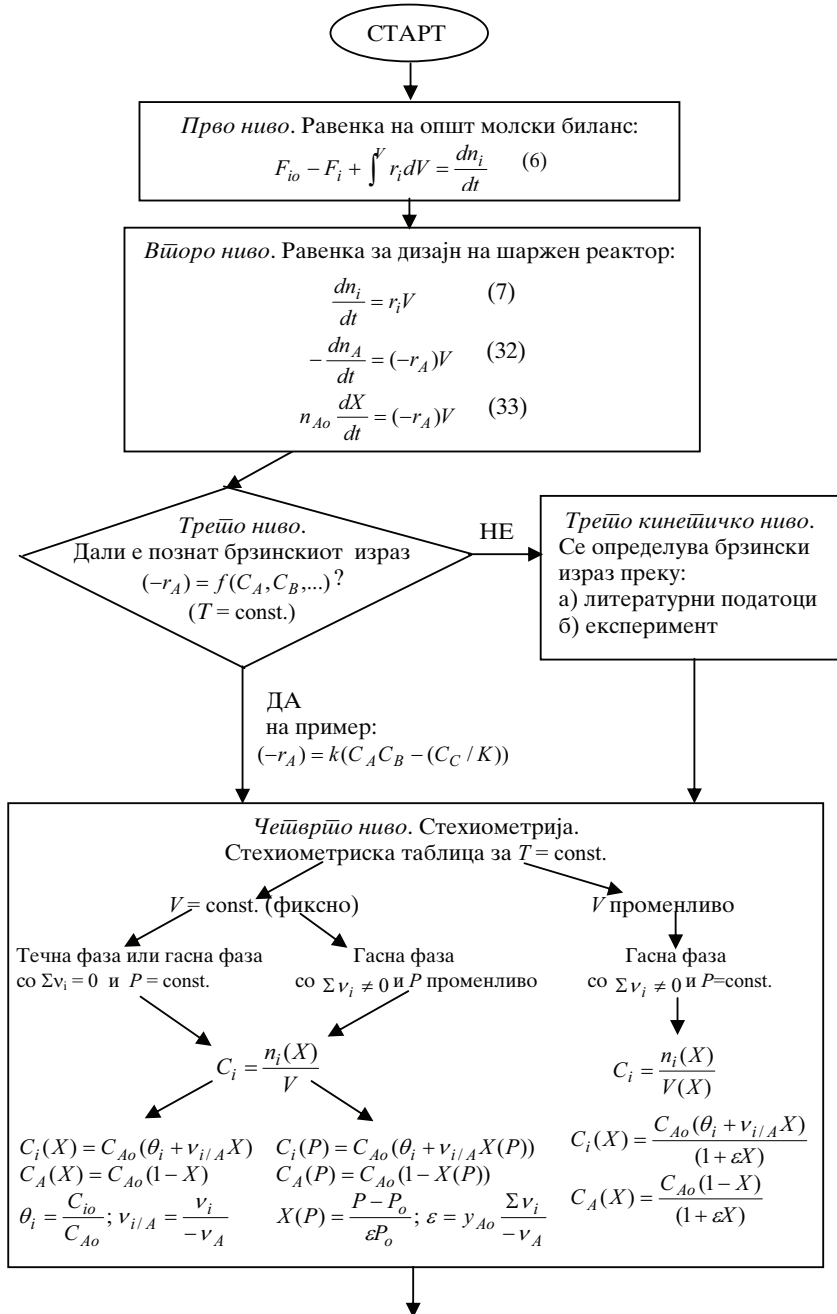
$$t_r = \frac{C_{Ao}}{\varepsilon P_o} \int_{P_o}^P \frac{dP}{(-r_A)} \equiv \frac{C_{Ao}}{\varepsilon P_o} \int_{P_o}^P \frac{dP}{g(P)}. \quad (41)$$

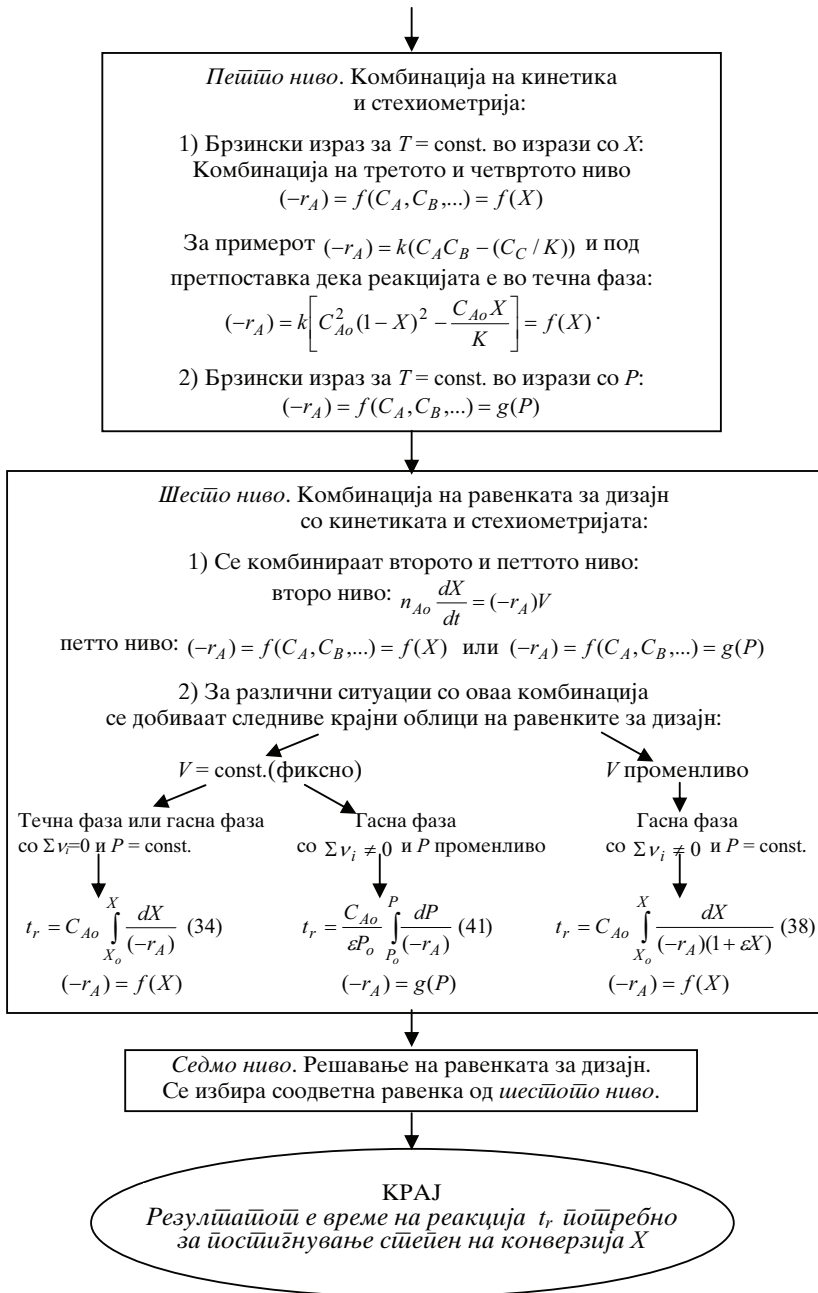
Веројатно, со малку повеќе идеи, можеме да изведеме и други облици на равенката за дизајн на идеален изотермен шаржен реактор, но сигурно и секогаш ќе почнуваме со равенката (7) или (32), или сепак тоа ќе биде равенката (37). Се разбира, која и да е стартната равенка за дизајн, ќе мора внимателно да се применуваат дефинициите за молекуларните концентрации, бидејќи вклучуваат волумен, како и релациите стехиометрија/кинетика односно стехиометрија/кинетика/равенка за дизајн!

3.2.3. Алгоритам за дизајн на изотермен шаржен реактор

Согласно со прикажаната процедура за составување логична структура за решавање проблеми од дизајн на изотермни реактори, прикажана на сликата 15, сега можеме да изведеме алгоритам за дизајн на изотермен шаржен реактор. На сликата 16 се претставени почетокот на алгоритмот, седумте полиња соодветни на секое ниво од логичната структура и крајот со величината која се пресметува.

Забелешка: За составување и следење на овој алгоритам се користат равенките за дизајн изведени во овој дел од книгата и релацијата стехиометрија–кинетика, заедно со стехиометриските табелици и сликата 13 од првиот дел.





Сл. 16. Логична структура за дизајн на изотермен шаржен реактор

3.2.4. Производство во шаржен реактор на континуирана основа. Волумен на реакторот

Производството во шаржен реактор на „континуирана основа“ значи работа на истиот реактор еднопoдруго во континуитет или со сукцесивни шаржи, без пауза помеѓу две комплетни шаржи. Дали реакторот ќе работи во континуитет така што ќе оствари неколку шаржи или пак ќе работи еден ден, еден месец и сл., ќе зависи од околностите, пред сè од тоа колкава количина продукт треба да се произведе во определен временски рок. За да се знае што може да се постигне со еден реактор со одреден волумен, односно каков треба да биде волуменот на тој еден реактор за да ја обезбеди бараната количина производ во дефинираниот временски рок, се воведува концептот *брзина на производство во шаржен реактор* или *капацитет на шаржен реактор на континуирана основа*. Тоа е количината продукт што се создава со една шаржа, поделена со времето потребно за комплетна шаржа. Времето за комплетна шаржа $t_{\text{шаржа}} = t_{\text{циклус}}$ ги вклучува: времето на реакцијата, времињата потребни за полнење и празнење на реакторот и времето за чистење на реакторот (изразот (27)).

Ако производството на шаржен реактор го обележиме со Pr и ако избереме молови за да изразиме количина, тогаш дефиницијата со зборови можеме да ја напишеме како израз:

$$Pr = \frac{\text{молови создаден продукт во една шаржа}}{\text{време за комплетна шаржа}}$$

Да претпоставиме дека C е продуктот на реакцијата во однос на кој се дефинира Pr и дека реакцијата (со општа стехиометрија) започнала со чисти реактанти. Сега, избирајќи го реактантот A како база за пресметки, и потсетувајќи се на општата стехиометриска корелација и стехиометриските таблици, равенката со зборови ќе можеме да ја изразиме со симболи:

$$Pr(C) = \frac{\Delta n_C}{t_{\text{циклус}}} = \frac{(v_C / v_A) \Delta n_A}{t_{\text{циклус}}} = \frac{(v_C / v_A)(-n_{A0})X}{t_{\text{циклус}}} = \frac{[v_C / (-v_A)] n_{A0} X}{t_{\text{циклус}}} \quad (42)$$

Равенката (42) не прави ограничување во поглед на типот на реакцијата (за прости реакциони системи!): секоја реакција има барем еден реактант и дава барем еден продукт! За која било разгледувана реакција во шаржен реактор стехиометријата ќе биде позната и секако ќе се знае и почетната количина на реактантот (како молови, како концентрација, како парцијален притисок, не е битно!). Потоа за даден степен на конверзија се пресметува времето на реакција, на кое се додаваат времињата за помошните операции и се добива времето за една шаржа (за еден циклус).

Со равенката (42), според тоа, ќе пресметаме колку молови продукт се добиваат во единица време, на пример mol/h; mol/s итн., независно од тоа дали времето на комплетна шаржа е поголемо или помало од избраната мера за време. Со вака пресметаното производство понатаму можеме да пресметуваме дневно производство, месечно итн., множејќи го Pr со тоа време во исти единици како што е изразено производството. Но реакторот мора да работи на континуирана основа!

Капацитетот на реакторот обично се задава, тоа е проектна варијабла. Но колкав треба да биде волуменот на тој еден реактор кој ќе работи континуирано, за да го обезбеди саканото производство, е прашање на кое треба да се одговори. Со дизајн на шаржен реактор не се определува неговата големина, односно волумен, туку, како што видовме, времето на реакција. Впрочем, волуменот на реакторот не се појавува во ниту еден краен облик на равенките за дизајн. Тоа е разбирливо, волуменот нема влијание врз брзината на реакцијата: таа се случува во униформен систем, со идеално мешање! Значи, како ќе го пресметаме потребниот волумен на реакторот за зададено Pr ?

Во равенката (42) единствената величина која е во корелација со волуменот е почетната количина. Оваа величина ќе ја изразиме како молска концентрација, а равенката ќе ја преуредиме:

$$n_{Ao} = C_{Ao}V$$

$$Pr(C) = \frac{[v_C / (-v_A)](C_{Ao}V)X}{t_{\text{циклус}}}, \quad (42_1)$$

$$V = \frac{(-v_A)}{v_C} \frac{Pr(C)}{C_{Ao} X} t_{\text{циклус}} \cdot \quad (43)$$

Логично е дека равенката (43) ќе се примени за шаржни реактори со фиксен волумен ($V = \text{const.}$). Ако шаржниот реактор е со конструкција која би прифатила промени на волуменот (реакции во гасна фаза со променлив вкупен број молови), во тој случај со примена на равенката (43) би се пресметал почетниот волумен на реакционата смеса! Ваков податок секако претставува стартна точка за конструирањето на овој тип реактори: на пример, за изотермна работа под константен притисок волуменот би се менувал според равенката $V = V_o(1 + \varepsilon X)$, од V_o до максимална вредност (ε позитивно) или до минимална вредност (ε негативно), пресметана за $X = 1$!

Ако со пресметката се покаже дека потребниот волумен на реакторот е многу голем, се отвора прашањето за тоа како ќе се обезбеди комплетно или идеално мешање во толкав волумен? Во вакви околности саканото производство се обезбедува наместо со само еден реактор со неколку помали реактори. Во системот од неколку шаржни реактори сите реактори мораат да работат истовремено и секој поединечно на континуирана основа!

Во индустриската практика многу често се применува и терминот *број на шаржи* или *број на циклуси*. Речиси без исклучок овој податок се однесува на дневно производство, па според тоа го искажува *бројот на комплетни циклуси што со еден реактор со даден волумен можат да се постигнат за еден ден*.

3.2.5. Графички дизајн на изотермен шаржен реактор

За да се изведе дизајн на реактор, од кој било тип, за разгледувана реакција, веќе знаеме, потребни се равенката за дизајн на реакторот, кинетиката на реакцијата (просторот за дизајн или реакциониот план) и условите под кои ќе се случува таа реакција.

Реакторот што го разгледуваме е идеален шаржен реактор, а реакцијата што би се случувала би можела да биде некоја

од многуте различни типови. Најчесто шаржниот реактор е со фиксен волумен. Равенката за дизајн може да биде во диференцијален облик, како равенките (32) или (33) применети за $V = \text{const.}$, или пак во интегрален облик, како равенките (34), (36) или (41). Сите овие равенки се однесуваат на реактантот A кој обично се зема како база за пресметки во простите реакциони системи. Ако треба да се направи избор помеѓу сите овие облици на равенките за дизајн за $V = \text{const.}$, секако тоа би била равенката (34), бидејќи од неа се изведени равенките (36) и (41).

Графичкиот дизајн на изотермен шаржен реактор може да се разбере како графичко претставување на равенката за дизајн што сме ја одбрале, на пример равенката (34):

$$t_r = \frac{n_{Ao}}{V} \int_{X_o}^X \frac{dX}{(-r_A)} = C_{Ao} \int_{X_o}^X \frac{dX}{(-r_A)} . \quad (34)$$

Графичкото претставување на равенката за дизајн (34) значи:

1) да се нацрта крива која претставува зависност на реципрочната вредност на брзината на реакцијата од степенот на конверзија:

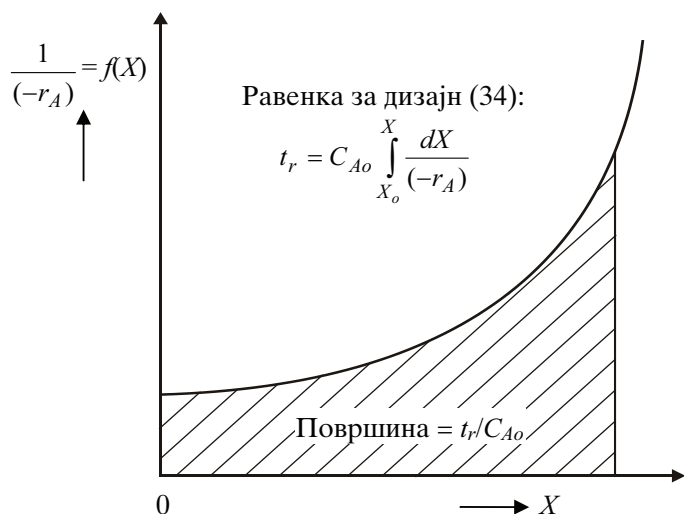
$$\frac{1}{(-r_A)} = f(X) ; \quad (44)$$

2) под кривата да се ограда површина со границите на интегралот,

3) оградената површина ја претставува вредноста t_r/C_{Ao} !

За да се нацрта зависноста (44), потребно е: 1) да се располага со мерени податоци за брзината на реакцијата на различни вредности за степенот на конверзија или пак 2) да се располага со брзинскиот израз во кој концентрациите би биле заменети како зависност од степенот на конверзија.

За изотермно изведување на најголемиот број реакции со вкупен ред $n > 0$, *графичкото претставување на зависноста (44), а во исто време графичкото претставување на равенката за дизајн (34), има изглед како на сликата 17.*



Сл. 17. Графичко претставување на зависноста на реципрочната вредност на брзината на реакцијата од степенот на конверзија, равенка (44).
Интерпретација на равенката за дизајн (34)

За *иреверзибилниите реакции* при $T = \text{const.}$ брзината на реакција е најголема на почетокот кога и концентрациите на реактантите се најголеми (за чисти реактанти $X = 0$). Затоа кривата на сликата 17 почнува со најниска вредност за $1/(-r_A)$. Потоа кривата континуирано расте со зголемувањето на степенот на конверзија. Блиску до моментот на комплетирање на реакцијата (целосна потрошувачка на реактантите или $X \rightarrow 1,0$) брзината на реакцијата битно ќе се намалува сè до вредноста $(-r_A) \rightarrow 0$, додека реципрочната вредност ќе расте сè до вредноста $[1/(-r_A)] \rightarrow \infty$.

За *реверзибилниите реакции* при $T = \text{const.}$ ја имаме истата анализа: на почетокот брзината на реакцијата е најголема и еднаква на почетната брзина на правата реакција и кривата на сликата 17 ќе започне со најниска вредност. Комплетирањето на реакцијата значи постигнување рамнотежа која се карактеризира со: $(-r_A) \rightarrow 0$ како $X \rightarrow X_{\text{рамн.}}$, додека $[1/(-r_A)] \rightarrow \infty$.

Што значи оваа анализа за дизајн на реакторот? Би требало да е јасно дека дизајн може да се изведе само за конверзии

$X < 1,0$ или $X < X_{\text{рамн.}}$, за да не се добие бесконечно време на реакција! Или, согласно со сликата 17, за да не се добие бесконечно голема површина под кривата кога $X \rightarrow 1,0$ или $X \rightarrow X_{\text{рамн.}}$.

Значи, дизајнот на шаржен реактор подразбира пресметување на потребното време на реакција за да се постигне одреден степен на конверзија, X . Ова се постигнува или со интегрирање на равенката (34) до таа граница или со графичко интегрирање, при што се определува вредноста на површината под кривата на сликата 17. Секако, користењето на софтверски пакети со солвери за диференцијални равенки е упатно!

Карактеристиките на сликата 17 за дадена реакција можат да се применат и за дизајн на секој друг тип реактор: релацијата (44) не зависи од типот на реакторот, туку само од условите под кои реакцијата е изведена (изотермно во овој случај).

Исто така, секоја друга равенка за дизајн на шаржен реактор може да се претстави на сличен начин како равенката (34), бидејќи сите тие равенки содржат реципрочна вредност на брзината на реакцијата. Што ќе претставува површината под кривата ќе зависи од тоа која равенка за дизајн се претставува графички, а сè што е потребно е внимателно да се следи таа процедура.

Ако, на пример, сакаме графички да ја претставиме равенката (37), а таа се однесува на случаите кога постои можноста волуменот на реакционата смеса во реакторот да се менува со текот на реакцијата (шаржен реактор со V *променливо!*), тогаш се црта графикот:

$$\frac{1}{(-r_A)V} = f(X). \quad (45)$$

Површината под кривата (45), во границите на интегралот на равенката (37),

$$t_r = n_{Ao} \int_{X_o}^X \frac{dX}{(-r_A)V}, \quad (37)$$

ќе ја даде вредноста t_r/n_{Ao} .

За $T = \text{const.}$ и $P = \text{const.}$, согласно со равенките (37) и (38), би цртале зависност:

$$\frac{1}{(-r_A)(1 + \varepsilon X)} = f(X), \quad (46)$$

при што вредноста на површината под кривата би била t_r/C_{A0} . За $\varepsilon = 0$ изразот (46) се сведува на изразот (44)!

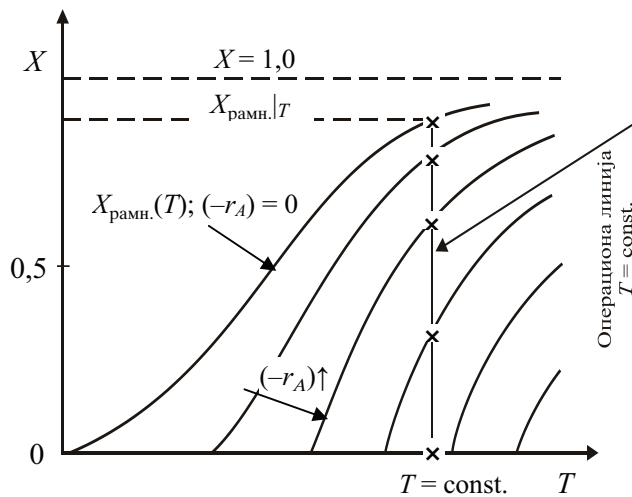
Сите покажани графички претставувања на равенките (34) и (37/38) треба да сугерираат и начин на определување вредноста на интегралот кога подинтегралната функција е таква што не ќе може да се примени аналитичко интегрирање. Постојат повеќе методи за графичко и нумеричко интегрирање.

Терминот *џрафички дизајн*, на ова место за шаржен реактор, повеќе би требало да се разбере како *комџлејно џрафичко решение*. Тогаш тоа мора да стартува со графичкото претставување на кинетиката на процесот што се разгледува, а тоа е графикот кој го определува просторот за дизајн на реакторот, односно графикот $(r-\xi-T)$ или $(r-X-T)$, или пак *реакџиониоџ џлан* $(\xi-T)$ или $(X-T)$. Да се потсетиме, овие графици (тродимензионалниот или дводимензионалниот) се изведуваат за дефинирани почетни услови за разгледуваната реакџија. На овие графици ја добиваме информацијата за зависноста на брзината на реакџијата од составот (досегот на реакџија или степенот на конверџија) и температурата. Исто така, овие графици ги претставуваат и рамнотежните состојби за реверџибилните реакџии или комплетирањето на реакџијата за иреверџибилните реакџии. Откако со нив е определен просторот за дизајн, независно од типот на реакторот што ќе го избереме за случување на разгледуваната реакџија, тоа што недостига е патот по кој таа реакџија ќе се одвива во даден тип реактор и под дадени услови. Тоа е *оџерационоџа линија на реакџороџи* и таа мора да се наоѓа на надворешната површина која го оградува просторот за дизајн на реакторот. *За изоџермна рабоџа*, за кој било тип реактор, *оџерационоџа линија ќе биде џреџисџавена со рабоџи на верџиикалниоџи џресек* (рамнина $r-\xi$ или $r-X$) *џо* $T = \text{const.}$ *во џпродимензионалноџи џрафик*, или со *линијаџа* $T = \text{const.}$ *во дводимензионалноџи* $(X-T)$ *реакџионен џлан*. На овие линии (операциони линии) би се читале вредности за брзината на реакџија како функција од степенот на конверџија. Со вакви податоци потоа, согласно со изразите (44), (45) или (46), би се цртале криви соод-

ветни на равенките за дизајн (34) или (37/38)! Површините под овие криви, во границите на интегралот од равенката за дизајн, ќе претставуваат количник на времето на реакцијата со почетната количина или почетната молска концентрација, соодветно.

Еве, како би изгледал комплетниот графички дизајн на шаржен реактор со фиксен или со променлив волумен за ендотермна реверзибилна реакција во гасна фаза:

1) Реакционен план, сл. 18 (како сл. 3 од првиот дел):



Сл. 18. Реакционен план за ендотермна реверзибилна реакција.
Операциона линија

2) Ја избираме температурата T за изотермна работа на реакторот и операционата линија за $T = \text{const.}$ ја цртаме во графикот на сликата 18 како што е покажано.

3) По должината на операционата линија, почнувајќи од $X = 0$ (за почеток со чисти реактанти!) до $X \rightarrow X_{\text{рамн.}}$, се читаат вредностите за брзината на реакцијата и се составува табела (првата и втората колона во табелата).

4) Следниот чекор е табелата да се дополни со реципрочната вредност за брзината на реакцијата (трета колона) што ќе

биде соодветно за графичко претставување на равенката за дизајн (34). Ако пак ја претставуваме равенката за дизајн (37/38), тогаш треба да се формира четврта колона со примена на изразите (45) или (46). Комплетираната табела изгледа вака:

X	$(-r_A)$	$1/(-r_A)$	$1/[(-r_A)V]$	$1/[(-r_A)(1+\varepsilon X)]$
0	$(-r_A)_{X=0}$			
X_1	$(-r_A)_{X=X_1}$		изрази	
X_2	$(-r_A)_{X=X_2}$			
итн.		(44)	(45)	(46)
$X \rightarrow X_{\text{рамн.}}$	$(-r_A) \rightarrow 0$			

5) Под кривите претставени со третата, четвртата или петтата колона се оградува површина во границите на интегралот соодветни на применетата равенка за дизајн! Таа површина ќе го содржи во соодветна комбинација времето на реакцијата (како на сликата 17).

Намесџо заклучок: Графичкиот дизајн не мора да се прави за да се дизајнира реактор. Тоа можеме да го изведеме со примена на логичната структура: кога ќе стигнеме до седмото ниво, останува да ја решиме равенката за дизајн, да ја интегрираме, за што ќе се примени постапка каква таа ја наложува. И за графички дизајн всушност ја следиме логичната структура. Тоа што е различно е дека нема да ја примениме стехиометријата за да дојдеме до конечниот резултат, бидејќи податоците $(-r_A) = f(X)$ веќе ги имаме, ги читаме од реакциониот план. Но графичкиот дизајн, кога располагаме со податоци со кои ќе го изведеме, е препорачлив, бидејќи е многу податлив: во просторот за дизајн можеме да нацртаме многу различни операциони линии, да создадеме виртуелна слика за тоа што под дадени услови ќе се случува во реакторот и да ја процениме најповолната варијанта за која ќе го изведеме дизајнот.

3.2.6. Примери за дизајн на изотермни шаржни реактори

Пример 1

Реакцијата $A + B \rightarrow C$, во течна фаза, се изведува изотермно во шаржен реактор. Реакцијата е од прв ред во однос на секој реактант. Константата на брзина на реакцијата на 25°C има вредност $k_A = 9,92 \times 10^{-3} \text{ (l/mol)/s}$.

Да се определи потребниот волумен на шаржен реактор со кој ќе се остварува производство од 175 (mol C)/h , со 90% искористување на реактантот A . Почетните концентрации на реактантите се еднакви и изнесуваат по $0,15 \text{ mol/l}$. Времето на помошните операции е 30 min .

Решение:

За да го определиме волуменот на шаржен реактор кој ќе може да го обезбеди зададеното производство, прво треба да се пресмета времето на реакцијата за 90% конверзија на реактантот A , а бидејќи двата реактанта се со исти стехиометриски коефициенти и исти почетни концентрации, значи и 90% конверзија на двата реактанта. Сепак, пресметките што ќе ги покажеме, ќе бидат базирани на реактантот A .

Со решавање на равенката за дизајн на шаржен реактор се пресметува времето на реакција за зададена/сакана конверзија на реактантот. Бидејќи реакцијата е во течна фаза, волуменот на реакционата смеса, без разлика на изведбата на шаржниот реактор, нема да се менува со текот на изотермното одвивање на реакцијата.

Прв чекор: Тоа е почетокот, заедно со првото и второто ниво од алгоритмот за дизајн на изотермни шаржни реактори. Се дефинира равенката за дизајн:

$$n_{Ao} \frac{dX}{dt} = (-r_A)V. \quad (33)$$

Втор чекор: Тоа е третото ниво со прашањето дали го имаме брзинскиот израз. Да, брзинскиот израз за разгледуваната реакција го имаме и тој има облик:

$$(-r_A) = k_A C_A C_B,$$

$$k_A = 9,92 \times 10^{-3} \text{ (l/mol)/s.}$$

Треџ чекор: Овој чекор е примена на стехиометријата, четврто ниво, за да ги добиеме брзинскиот израз како зависност од степенот на конверзија, а исто така и равенката за дизајн како зависност на степенот на конверзија од времето.

Треба да се состави стехиометриска таблица за оваа реакџија и овој реактор или да се примени готова стехиометриска таблица за затворен систем со $V = \text{const.}$, а тоа е таблицата во таб. 4 од првиот дел. Но доволна е и логичната структура од сликата 16:

Молски концентрации (дефиниџија):

$$C_i = \frac{n_i(X)}{V}$$

Степен на конверзија:

$$X_A \equiv X = \frac{n_{Ao} - n_A}{n_{Ao}}$$

Општа стехиометриска корелација:

$$n_i = n_{io} + v_i \xi$$

$$n_A = n_{Ao} + v_A \xi$$

$$-v_A \xi = n_{Ao} X$$

Молски концентрации:

$$n_i(X) = n_{io} + v_i \left(\frac{n_{Ao}}{-v_A} \right) X$$

$$C_i(X) = \frac{n_i(X)}{V}$$

$$V = \text{const.}, T = \text{const.}: C_i(X) = C_{Ao} (\theta_i + v_{i/A} X)$$

$$\theta_i = \frac{C_{io}}{C_{Ao}}; v_{i/A} = \frac{v_i}{-v_A}$$

$$C_A = C_{Ao} (1 - X); C_B = C_{Ao} (\theta_B + v_{B/A} X) = C_{Ao} (1 - X)$$

Четврти чекор: Стигнуваме во петтото ниво, во кое се комбинираат стехиометријата и брзинскиот израз, и до шестото ниво, во кое се изведува равенката за дизајн:

Брзински израз:

$$(-r_A) = k_A C_A C_B = k_A C_{Ao}^2 (1-X)^2$$

Равенка за дизајн:

$$n_{Ao} \frac{dX}{dt} = (-r_A) V$$

$$V = \text{const.}; \quad n_{Ao} / V = C_{Ao}; \quad t=0; \quad X=0$$

$$t_r = C_{Ao} \int_{Xo}^X \frac{dX}{(-r_A)} = C_{Ao} \int_0^X \frac{dX}{k_A C_{Ao}^2 (1-X)^2}$$

Петти чекор: Тоа е седмото ниво, решавање на равенката за дизајн. Интегрирањето го изведуваме до $X = 0,9$. Овој интеграл може да се реши аналитички бидејќи функцијата под него е едноставна:

$$t_r = \frac{1}{k_A C_{Ao}} \frac{X}{(1-X)} = \frac{1}{9,92 \times 10^{-3} \times 0,15} \times \frac{0,9}{(1-0,9)} = 6050 \text{ s} = 1,68 \text{ h}.$$

Со резултатот за времето на реакција е комплетирана примената на алгоритмот за дизајн на изотермен шаржен реактор: дојдовме до *крајот*.

Последниот чекор е пресметување на потребниот волумен на реакторот со кој ќе се постигне зададеното производство: го користиме изразот (43):

$$V = \frac{(-v_A)}{v_C} \frac{Pr(C)}{C_{Ao} X} t_{\text{циклус}} \quad (43)$$

Сега ги заменуваме податоците за стехиометриските коефициенти, за производноста, за почетната концентрација на А, за степенот на конверзија ($X = 0,9$) и за времето на еден циклус, $t_{\text{циклус}} = t_r + t_{\text{пом.операции}} = (1,68 + 0,5) \text{ h}$. За волуменот на реакторот ќе ја добиеме следнава вредност:

$$V = \frac{1}{1} \frac{175}{0,15 \times 0,9} (1,68 + 0,5) = 2830 \text{ литри} = 2,83 \text{ m}^3.$$

Забелешка: Кога се решава некој проблем, мора да се води сметка за единиците на секој податок во овој или во кој било друг израз!

Резултатот е дека со еден шаржен реактор со волумен од $V = 2,83 \text{ m}^3$, со континуирана работа (без паузи помеѓу две шаржи), ќе се обезбеди производство од 175 (mol C)/h . Дали шаржен реактор со ваков волумен е голем или сепак може да се конструира и да обезбедува идеално мешање, е друго прашање. Понатаму, можеме да ја продолжиме дискусијата во таа смисла:

1) Ако имаме на располагање помали реактори, да речеме со волумен од 1 m^3 , тогаш саканото производство ќе мора да го обезбедуваме со 2,83 помали реактори?! Секако ќе се земе цел број, 3 би бил реален, но тогаш производноста ќе се зголеми! Сите три помали реактори, во оваа варијанта, би морале да работат истовремено и секој континуирано;

2) Проблемот може да биде поставен и на друг начин: на пример, колку реактори од 1 m^3 се потребни за да се обезбеди дневно производство од $175 \times 24 = 4200 \text{ mol C}$, при што искористувањето на реактантите би било 90%? Што и да се бара, како и да е поставен проблемот, прво се определува времето на реакцијата, а другите пресметки се обична алгебра: дали изразот (43) ќе се употреби за да се пресмета волуменот или производноста е сеедно!

Еве, уште една варијанта на релацијата производност–волумен на реакторите, ако имаме на располагање 3 реактори со волумен од 1 m^3 :

а) Се пресметува производноста на еден реактор согласно со изразот (42₁):

$$Pr(C) = \frac{[v_C / (-v_A)](C_{Ao}V)X}{t_{\text{циклус}}}. \quad (42_1)$$

б) Познати се следниве податоци:

$$\nu_C / (-\nu_A) = 1; \quad C_{A0} = 0,15 \text{ mol/l}; \quad X = 0,9;$$

$$V = 1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ литри}; \quad t_{\text{циклус}} = (1,68 + 0,5) = 2,18 \text{ h}.$$

в) Замена во изразот (42₁):

$$Pr(C) = \frac{1 \cdot 0,15 \cdot 0,9 \cdot 1000}{2,18} = 61,92 \text{ (mol C)/h}.$$

Значи, производноста на еден реактор од 1000 литри е 61,92 (mol C)/h.

г) Со три реактори од по 1000 литри би се добила производност:

$$3 \cdot 61,92 = 185,76 \text{ (mol C)/h}.$$

Овој резултат е нешто повеќе од зададената производност (175 (mol C/h)) за која беше потребен реактор со волумен од 2830 литри!

д) Производството што би се остварило на дневно ниво со континуирана работа на трите реактори е:

$$185,76 \cdot 24 = 4458,24 \text{ (mol C)/ден}.$$

ѓ) Секој реактор на дневно ниво ќе остварува:

$$24/2,18 = 11 \text{ континуирани шаржи!}$$

Забелешка: Во примериите што следат нема толку да се деталзира заради штедење на просторот!

Пример 2

Реакцијата $A \rightarrow B + C$, во гасна фаза, се изведува изотермно на 25 °C и на константен притисок во шаржен реактор со променлив волумен. Почетниот волумен на реакторот е 10 литри. Реакцијата е од втор ред во однос на реактантот A , со брзинска константа $k_A = 0,023 \text{ (l/mol)/s}$ на 25 °C.

Да се определи време потребно за да се конвертираат 75% од почетните 5 мола A .

Решение:

За да го пресметаме времето на реакцијата за $X = 75\%$, ќе ја избереме равенката за дизајн (38), бидејќи таа е изведена за услови на константни температура и притисок:

$$t_r = C_{Ao} \int_{X_o}^X \frac{dX}{(-r_A)(1 + \varepsilon X)}. \quad (38)$$

Во равенката (38) промената на волуменот со текот на реакцијата е веќе внесена, но треба и брзинскиот израз да се искаже преку степенот на конверзија. Треба да составиме стехиометриска таблица или пак да ги употребиме веќе изведените дефиниции за молска концентрација преку степенот на конверзија дадени во алгоритамот:

$$C_i = \frac{n_i(X)}{V(X)}$$

$$T = \text{const.}, \quad P = \text{const.}:$$

$$C_i = \frac{n_{Ao}(\theta_i + \nu_{i/A}X)}{V_o(1 + \varepsilon X)};$$

$$\theta_i = \frac{n_{io}}{n_{Ao}} = \frac{C_{io}}{C_{Ao}}; \quad \varepsilon = y_{Ao} \frac{\sum \nu_i}{(-\nu_A)} = 1 \times \frac{1}{1} = 1;$$

$$C_A = \frac{C_{Ao}(1 - X)}{(1 + X)}.$$

Брзинскиот израз како зависност од степенот на конверзија:

$$(-r_A) = k_A C_A^2 = k_A C_{Ao}^2 \frac{(1 - X)^2}{(1 + X)^2}.$$

Конечно, заменет во равенката за дизајн (38), ќе овозможи нејзино решавање. Границите на интегралот се: $t = 0, X = X_o = 0$; $t = t_r, X = 0,75$:

$$\begin{aligned}
 t_r &= C_{Ao} \int_{X_o}^X \frac{dX}{(-r_A)(1+\varepsilon X)} = C_{Ao} \int_0^{0,75} \frac{dX}{\frac{k_A C_{Ao}^2 (1-X)^2}{(1+X)^2} (1+X)} = \\
 &= \frac{1}{k_A C_{Ao}} \int_0^{0,75} \frac{(1+X)}{(1-X)^2} dX.
 \end{aligned}$$

Вредноста за брзинската константа е позната, додека почетната концентрација на A е: $C_{Ao} = n_{Ao} / V_o = 5/10 = 0,5 \text{ mol/l}$. Останува да се реши интегралот (метод? – според вкус и можности). Се добива: $t_r|_{X=0,75} = 400 \text{ s}$.

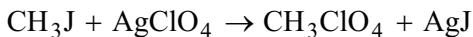
Пример 3

Замислете дека сте инженер технолог и дека имате сопствена лабораторија за мали производства. Замислете сега дека една вечер ви се прикрадува еден господин, на изглед чуден, кој со шепотење ве замолува да му направите одредена количина метилперхлорат. Нормално, го прашувате за неговите мотиви, бидејќи продуктот на реакцијата помеѓу цврстиот среброперхлорат и метилјодид е силно експлозивен (метилперхлорат). Тој ви одговара кажувајќи ја вистината: дека тој го знае легалниот пат, но неговите фондови се испразнети, а има добиено работа, па му треба евтин експлозив. Вам не ви е многу пријатно да се заплеткувате во таква работа, но времињата се тешки, ви требаат пари, а тоа што не ви треба е да ја уништите лабораторијата. Затоа се решавате да го направите експлозивот во раствор на бензен во вашиот 30-литарски шаржен реактор. Исто така, на чудниот господин му кажувате дека продуктот ќе му го предадете како раствор во бензен, но му давате и упатства како продуктот (експлозивот) да го одвои од растворот.

Во реакторот од 30 литри реактантите ги додавате како раствор во бензен со концентрации $0,7 \text{ M CH}_3\text{J}$ и $0,5 \text{ M AgClO}_4$.

Колку време ќе ви треба за да се конвертираат 98% од среброперхлоратот?

За реакцијата:



познати ви се и брзинскиот израз и нумеричката вредност за брзинската константа:

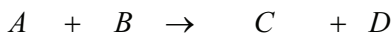
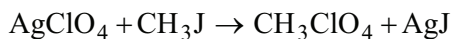
$$(-r_{\text{CH}_3\text{J}}) = k C_{\text{CH}_3\text{J}} C_{\text{AgClO}_4}^{3/2},$$

$$k = 0,00042 \text{ (dm}^3/\text{mol)}^{3/2}/\text{s}; T = 298 \text{ K}.$$

Значи, реакцијата ќе ја изведете во течна фаза, изотермно на 25 °C. Покрај одговорот на поставеното прашање, најнапред позанимавајте се малку со литературата, во смисла да се информирате за својствата на сите учесници во реакцијата: зошто се одбрани токму зададените концентрации на реактантите, за топлинските ефекти на реакцијата, за карактеристиките на производот и неговата примена, за тоа како ќе го одвоите продуктот од реакционата смеса по завршување на реакцијата, итн.

Решение:

Прво, согласно почетните концентрации на реактантите, очигледно е дека среброперхлоратот би бил избраниот реактант како база за пресметки, бидејќи тој е во стехиометриски кусок: впрочем, и прашањето е поставено во однос на неговата конверзија. Второ, иако брзинскиот израз е даден во однос на метилјодидот, поради исти стехиометриски коефициенти на двата реактанта, тој израз ќе биде валиден и кога се однесува на среброперхлоратот. Затоа стехиометријата на реакцијата ќе ја препишеме на следниов начин:



$$(-r_A) = (-r_B) = k C_B C_A^{3/2}.$$

Од стехиометријата ни се потребни следниве релации:

$$C_{Ao} = 0,5 \text{ mol/dm}^3; C_{Bo} = 0,7 \text{ mol/dm}^3;$$

$$\theta_B = \frac{C_{Bo}}{C_{Ao}} = \frac{0,7}{0,5} = 1,4;$$

$$C_A = C_{Ao}(1 - X) ; \quad C_B = C_{Ao}(\theta_B + \frac{\nu_B}{-\nu_A} X) = C_{Ao}(1,4 - X).$$

Комбинација на брзинскиот израз и стехиометријата:

$$(-r_A) = k C_A^{3/2} C_B = 0,00042 \cdot C_{Ao}^{3/2} (1 - X)^{3/2} \cdot C_{Ao} (1,4 - X)$$

Времето на реакција ќе го определиме со решавање на равенката за дизајн на шаржен реактор со фиксен волумен, равенката (34):

$$t_r = C_{Ao} \int_{X_o}^X \frac{dX}{(-r_A)} . \quad (34)$$

Комбинација на равенката за дизајн со кинетиката и стехиометријата:

$$t_r = C_{Ao} \int_{X_o}^X \frac{dX}{(-r_A)} = C_{Ao} \int_{X_o}^X \frac{dX}{k C_{Ao} (1,4 - X) \cdot C_{Ao}^{3/2} (1 - X)^{3/2}} .$$

Со интегрирање на равенката за дизајн во границите од $X = 0$ до $X = 0,98$ ќе се добие времето потребно да се произведе метилперхлорат со 98% искористување на среброперхлоратот:

$$t_r = \frac{1}{k C_{Ao}^{3/2}} \int_0^{0,98} \frac{dX}{(1,4 - X)(1 - X)^{3/2}} = 6734,4 \int_0^{0,98} \frac{dX}{(1,4 - X)(1 - X)^{3/2}}$$

$$t_r = 162531 \text{ s} = 45,15 \text{ h}$$

Значи, реакторот треба да работи непрекинато 45,15 часа!

И уште едно прашање: Колкава е количината на експлозивот (метилперхлорат) што ќе се добие за тоа време во реакторот од 30 литри?

$$\theta_C = \frac{C_{Co}}{C_{Ao}} = 0 \Rightarrow C_C = C_{Ao}(\theta_C + \frac{\nu_C}{-\nu_A} X) = C_{Ao}(0 + X) = C_{Ao} X$$

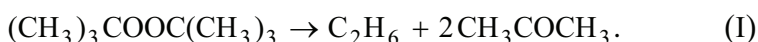
$$C_C|_{X=0,98} = 0,5 \cdot 0,98 = 0,49 \text{ mol/dm}^3$$

$$n_C|_{X=0,98} = 0,49 \cdot V = 0,49 \cdot 30 = 14,7 \text{ mol CH}_3\text{ClO}_4 \cong 1,7 \text{ kg}$$

Забелешка: Интегралот може да се определи со користење на соодветен софтвер, да се интегрира нумерички, итн. Изборот е ваш!

Пример 4

Да се определат редот на реакцијата и нумеричката вредност на брзинската константа за реакција на декомпозиција на терцијарен бутилпероксид до етан и пропиленоксид во гасна фаза:



Реакцијата се изведува изотермно на 170 °C во шаржен реактор со фиксен волумен. На почетокот во реакторот е додаден чист пероксид. Во текот на реакцијата е мерен вкупниот притисок. Добиени се следниве податоци:

Време, t (min)	0	2,5	5,0	10,0	15,0	20,0
Вкупен притисок, P (mm Hg)	7,5	10,5	12,5	15,8	17,9	19,4

Анализата на податоците време–притисок може да се изведе со единици на притисок по избор:

$$1 \text{ atm} = 1,103 \text{ bar} = 101,3 \text{ kPa} = 760 \text{ mmHg}.$$

Решение:

Во овој пример не се дизајнира шаржен реактор, туку тој е употребен за да се определи брзинскиот израз за разгледуваната реакција. Значи, не го знаеме обликот на брзинскиот израз. Според тоа, стартната точка за изведување на брзинскиот израз е тој да се претпостави и потоа со така претпоставениот облик да се тестираат експерименталните кинетички податоци. Бидејќи реакцијата се изведува изотермно и се карактеризира со еден и чист реактант, ќе претпоставиме дека зависноста на брзината од концентрациите ќе биде од n -ти ред во однос на реактантот и дека е иреверзибилна. Обележувајќи го терцијарниот бутилпероксид со A , се определуваме за следниов облик на брзинскиот израз:

$$(-r_A) = k C_A^n. \quad (\text{II})$$

Следниот чекор е да ги комбинираме брзинскиот израз и равенката за дизајн на шаржен реактор со фиксен волумен. Бидејќи брзинскиот израз ја содржи само концентрацијата на реактантот, а реакторот се карактеризира со фиксен волумен, за решавање на овој проблем можеме да го избереме специјалниот облик на равенката за дизајн на шаржен реактор, равенката (32₂) или (36):

$$-\frac{dC_A}{dt} = (-r_A) \quad (32_2)$$

или

$$t_r = - \int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{(-r_A)}. \quad (36)$$

Изборот на равенката за дизајн ќе зависи од изборот на методот со кој ќе се обработуваат експерименталните податоци: диференцијалниот или интегралниот метод.

Најнапред да ја изведеме диференцијалната равенка за промената на притисокот со времето:

Диференцијалната равенка за разгледуваната реакција е комбинација од равенката за дизајн и претпоставената кинетика:

$$-\frac{dC_A}{dt} = (-r_A) = k C_A^n. \quad (III)$$

Но бидејќи експерименталните податоци се релацијата $P-t$, равенката (III) треба да ја препишеме во изрази на мерената величина! Тоа значи да ја изведеме релацијата или изразот $C_A(P)$. За таа цел можеме да ја употребиме равенката (40) и изведбата која ѝ претходела:

$$\begin{aligned} C_{Ao} \frac{1}{\varepsilon P_o} \frac{dP}{dt} &= g(P) \equiv (-r_A) \\ y_{Ao} \frac{1}{\varepsilon RT} \frac{dP}{dt} &= g(P) \end{aligned} \quad (40)$$

или да ја повториме изведбата почнувајќи со равенката (III), сеедно.

Бидејќи реакцијата стартува со чист реактант, ќе важат следниве еднаквости:

$$y_{Ao} = 1,0, \quad p_{Ao} = P_o = 7,5 \text{ mmHg.}$$

За да ја добиеме зависноста $g(P)$, го бараме изразот за молската концентрација на A како зависност од вкупниот притисок. Од стехиометријата знаеме дека:

$$C_A = C_{Ao}(1 - X); \quad V = \text{const.}$$

Сега ги применуваме равенката на состојба, дефиницијата за степенот на конверзија и релацијата молска концентрација–парцијален притисок:

$$V = V_o \frac{P_o}{P}(1 + \varepsilon X); \quad T = \text{const.}$$

Изразот го преуредуваме во смисла $P(X)$ или $X(P)$, за $T = \text{const.}$ и $V = \text{const.}$:

$$\begin{aligned} P &= P_o(1 + \varepsilon X); \quad T = \text{const.}, \quad V = \text{const.} \\ X &= \frac{P - P_o}{\varepsilon P_o}; \quad T = \text{const.}, \quad V = \text{const.} \end{aligned} \quad (\text{IV})$$

Врската помеѓу молската концентрација, парцијалниот притисок и молскиот удел е следнава:

$$C_i = p_i / (RT) = y_i P / (RT).$$

Ги определуваме:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= y_{Ao} \frac{\sum \nu_i}{(-\nu_A)} = 1,0 \frac{1 + 2 - 1}{1} = 2 \\ C_{Ao} &= \frac{p_{Ao}}{RT} = \frac{P_o}{RT}, \\ C_A &= C_{Ao}(1 - X) = \frac{P_o}{RT} \left[1 - \left(\frac{P - P_o}{2 P_o} \right) \right] = \frac{3 P_o - P}{2 RT}. \end{aligned} \quad (\text{V})$$

Со замена на $C_A(P)$ во брзинскиот израз (II) се добива $g(P)$:

$$(-r_A) = k C_A^n = k \left(\frac{3P_o - P}{2RT} \right)^n \equiv g(P). \quad (\text{VI})$$

Диференцирањето на $C_A(P)$ во однос на времето (согласно со равенката V) ја дава релацијата:

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{1}{2RT} \frac{dP}{dt}. \quad (\text{VII})$$

Конечно, изразите (VI) и (VII) ги заменуваме во равенката (III), со што ја добиваме диференцијалната равенка што ќе се употреби за тестирање на експерименталните податоци:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2RT} \frac{dP}{dt} &= k \left(\frac{3P_o - P}{2RT} \right)^n, \\ k' &= k (2RT)^{1-n}, \\ \frac{dP}{dt} &= k' (3P_o - P)^n. \end{aligned} \quad (\text{VIII})$$

Попогоден за тестирање на експерименталните податоци би бил линеарниот облик на равенката (VIII):

$$\ln \frac{dP}{dt} = \ln k' + n \ln(3P_o - P). \quad (\text{IX})$$

Од друга страна, интегралниот облик на равенката (VIII) во основа ја има равенката (41):

$$t_r = \frac{C_{Ao}}{\varepsilon P_o} \int_{P_o}^P \frac{dP}{(-r_A)} \quad (41)$$

и е со следниов облик:

$$\begin{aligned} k' &= k (2RT)^{1-n}, \\ \frac{dP}{dt} &= k' (3P_o - P)^n, \\ t_r &= \frac{1}{k'} \int_{P_o}^P \frac{dP}{(3P_o - P)^n}. \end{aligned} \quad (\text{X})$$

Кој метод за тестирање на експерименталните податоци ќе се избере е прашање на вкус или софтверот кој е на располагање.

Ако се користи диференцијалниот метод, тогаш податоците се обработуваат со равенката (IX), нумерички или графички.

Ако се користи интегралниот метод, тогаш податоците се обработуваат со равенката (X), за што ќе биде потребна претпоставка за нумеричката вредност на редот на реакцијата. Процедурата е завршена кога експерименталните податоци ќе се сложат со пресметаните со претпоставениот ред на реакција. Тој ќе биде редот на реакцијата.

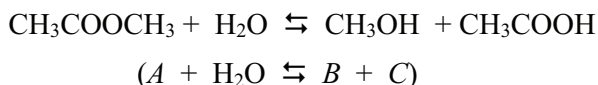
Кој метод ќе биде користен и неговото детално следење нема да биде покажано тука. Но резултатот што ќе се добие е следниот:

$$(-r_A) = k C_A = 0,08 C_A; \quad n = 1; \quad k = 0,08 \text{ min}^{-1}.$$

Проверето го!

Пример 5

Хидролизата на метилацетат до метанол и оцетна киселина е реверзибилен процес со следнава стехиометрија:



Реакцијата се одвива во течна фаза, изотермно, во шаржен реактор. На почетокот реакторот се полни со воден раствор на метилацетат со концентрација $C_{Ao} = 0,05 \text{ mol/l}$. Во овој раствор нема продукти! Реакцијата е изведувана сè додека степенот на конверзија не престане значително да се менува (практично до постигнување рамнотежа). Мерените податоци за временската промена на конверзијата на ацетатот се следните:

$t \text{ (s)}$	0	1350	3060	5340	7740	∞
X	0	0,21	0,43	0,60	0,73	0,9

а) Да се изведе брзинскиот израз со претпоставка дека концентрацијата на водата нема влијание врз брзината на реакцијата (голем вишок на вода).

б) Ако реакцијата стартува со концентрација на метилацетат од $C_{Ao} = 0,25 \text{ mol/l}$, да се определи времето потребно за доближување до рамнотежата.

Решение:

а) Определувањето на брзинскиот израз во овој пример (изотермна работа!) значи да се утврди зависноста на брзината на реакцијата од концентрациите на релевантните учесници, како и нумеричките вредности на брзинските константи. За таа цел е потребно да се претпостави форма на брзинскиот израз која потоа ќе се тестира со експерименталните податоци. Бидејќи реакцијата е реверзибилна, а водата е во вишок, може да се претпостави дека брзината на реакцијата ќе зависи само од концентрациите на метилацетатот (реактантот A) и метанолот и оцетната киселина како продукти на реакцијата (B и C). Со оглед на стехиометријата го избираме реактантот A како база за пресметки, а како почетна форма на брзинскиот израз го избираме следниов:

$$(-r_A) = k_1 C_A - k_2 C_B C_C. \quad (\text{I})$$

Следниот чекор е молските концентрации да ги изразиме преку единствена променлива, а тоа е степенот на конверзија што е и мерениот податок. Бидејќи стехиометријата е едноставна – еднакви стехиометриски коефициенти, сите единица, не мора да се составува стехиометриска таблица. Ќе ја примениме дефиницијата за степен на конверзија, изразот (35), (во овој случај течна фаза, а исто така и реактор со фиксен волумен), и со оглед на фактот дека на почетокот во реакторот се присутни само реактантите, ќе ги добиеме следниве изрази за молските концентрации:

$$\begin{aligned} C_A &= C_{Ao}(1 - X), \\ C_B &= C_C = C_{Ao}X. \end{aligned} \quad (\text{II})$$

Изразите (II) ги заменуваме во изразот (I) и по средувањето ќе ја имаме конечната форма за брзинскиот израз како функција од степенот на конверзија:

$$(-r_A) = k_1 C_{Ao} \left((1 - X) - \frac{C_{Ao} X^2}{K} \right). \quad (\text{III})$$

Рамнотежната константа во изразот (III) ќе ја изразиме, исто така, како зависност од степенот на конверзија, и тоа рамнотежниот степен на конверзија, на следниов начин:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{B,\text{рамн.}} C_{C,\text{рамн.}}}{C_{A,\text{рамн.}}} = \frac{C_{Ao} X_{\text{рамн.}}^2}{(1 - X_{\text{рамн.}})}. \quad (\text{IV})$$

Пред да се пристапи кон обработка на експерименталните податоци, од нив претходно ќе ја пресметаме вредноста на рамнотежната константа на температурата на која се случува хидролизата. Податокот за степенот на конверзија од 0,9 е рамнотежна конверзија, па за рамнотежната константа ќе добиеме:

$$K = \frac{0,05 \cdot 0,9}{(1 - 0,9)} = 0,405 \text{ mol/l}. \quad (\text{V})$$

Равенката за дизајн на шаржен реактор со фиксен волумен е равенката (32₂):

$$V = \text{const.}: \quad (-r_A) = -\frac{dC_A}{dt}. \quad (32_2)$$

Членот акумулација го изразуваме преку конверзијата, диференцирајќи го изразот (II):

$$-\frac{dC_A}{dt} = C_{Ao} \frac{dX}{dt}. \quad (\text{VI})$$

Комбиниравме кинетика со равенка за дизајн, односно изразите (III) и (VI) во (32₂), и се добива следната диференцијална равенка:

$$\frac{dX}{dt} = k_1 \left((1 - X) - \frac{C_{Ao}}{K} X^2 \right). \quad (\text{VII})$$

Со замена на нумеричките вредности за почетната концентрација и рамнотежната константа се добива формата на диференцијалната равенка (VII) подготвена за примена:

$$\frac{dX}{dt} = k_1 \left((1 - X) - 0,1235 \cdot X^2 \right). \quad (\text{VIII})$$

Кој метод ќе се примени за решавање на равенката (VIII) за да се определи нумеричката вредност на брзинската константа k_1 , е прашање на избор. Ако се избере диференцијалниот метод, тогаш појдовната табела треба да се дополни со изводите на конверзијата од времето согласно со добиените податоци. Во овој случај ќе се примени регресиона анализа. Ако пак се избере интегралниот метод, тогаш равенката (VIII) ќе ја напишеме во интегрален облик и со задавање вредности за брзинската константа ќе се изведуваат решенија кои ќе се споредуваат со мерените. Бараната ќе биде онаа избрана вредност за k_1 за која ќе се повторат експерименталните податоци. Секако, користењето со одветен софтвер ќе ја олесни пресметковната процедура. Ќе се добие следниов резултат:

$$k_1 = 1,82 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}.$$

Нумеричката вредност за брзинската константа на повратната реакција ќе ја пресметаме преку вредноста на рамнотежната константа (изразите (IV) и (V)):

$$k_2 = \frac{k_1}{K} = \frac{1,82 \cdot 10^{-4}}{0,405} = 4,49 \cdot 10^{-4} \text{ (l/mol)/s}.$$

б) Да се определи времето потребно за доближување до рамнотежата ако хидролизата стартува со почетен раствор на метилацетат со концентрација $C_{Ao} = 0,25 \text{ mol/l}$.

Ова значи да ја примениме равенката за дизајн (VII) со пресметаната вредност за брзинската константа k_1 и со нова вредност за почетната концентрација на метилацетатот, $C_{Ao} = 0,25 \text{ mol/l}$:

$$\frac{dX}{dt} = k_1 \left((1 - X) - \frac{C_{Ao}}{K} X^2 \right), \quad (\text{VII})$$

$$\frac{dX}{dt} = 1,82 \cdot 10^{-4} \left((1 - X) - 0,6175X^2 \right). \quad (\text{IX})$$

Равенката (IX) ја решаваме користејќи го почетниот услов $t = 0, X = 0$. Решението се изведува до $X \rightarrow 0,7$!. Не треба да сме изненадени што рамнотежната конверзија зависи од почетната концентрација на метилацетатот! Ако го примениме изразот (IV) со $C_{A0} = 0,25 \text{ mol/l}$, ќе добиеме:

$$K = 0,405 = \frac{0,25 \cdot X_{\text{рамн.}}^2}{(1 - X_{\text{рамн.}})}; \quad X_{\text{рамн.}} \approx 0,7.$$

За решавање на равенката (IX) се користи некој солвер за диференцијални равенки или пак нумеричко интегрирање. За времето на реакција се добива следниов резултат:

$$t_r = 12000 \text{ s}; \quad X = 0,683;$$

$$t_r = 20000 \text{ s}; \quad X = 0,697.$$

Може да се заклучи дека рационално решение е $t_r = 12000 \text{ s}$ (200 min), бидејќи доближувањето на конверзијата до рамнотежната вредност, $X \rightarrow X_{\text{рамн.}} = 0,7$, е многу бавно: потребни се повеќе од 60000 s!

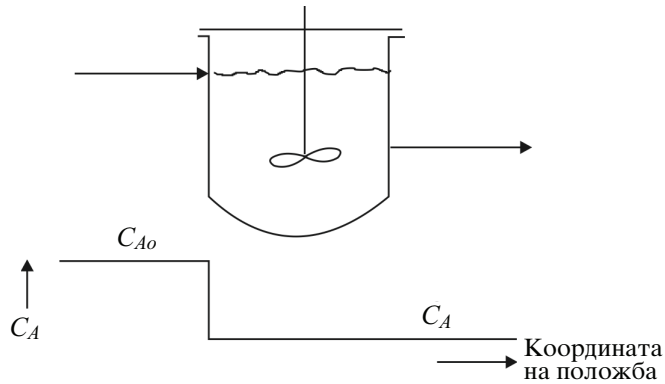
4. ИЗОТЕРМЕН КОНТИНУИРАН ИДЕАЛЕН РЕАКТОР ОД РЕЗЕРВОАРСКИ ТИП СО МЕШАЊЕ

Во ова поглавје вниманието е насочено кон дизајнот и анализата на перформансата на изотермен континуиран реактор од резервоарски тип со мешање (изотермен CSTR). Карактеристиките на овој тип реактори се дадени во поглавјето 1.4.2, додека за нивната примена станува збор во поглавјето 1.5. Овие поглавја треба да се интегрираат со ова што следи.

4.1. Карактеристики на CSTR

Најбитната карактеристика на идеалниот CSTR е *моделот на промешувањето*, или струењето: тоа е протекување со повратно мешање (backmix flow – BMF), што означува идеално или перфектно мешање на флуидот во садот, а кога е реактор во прашање, тоа е *идеално мешање на реакционата смеса во реакторот*. Ваков начин на мешање обезбедува *униформност на својствата на реакционата смеса во реакторот во кое било време*. Идеалното мешање (униформноста) исто така имплицира дека секој елемент од флуидот (реакционата смеса) внатре во реакторот во кој било момент има еднаква можност да го напушти реакторот. Како последица на тоа, *излезната струја од реакторот ќе ги има истите својства како и смесата присутна внатре во него*. И, бидејќи реакторот е проточен, тој ќе работи во стационарен режим, но и во нестационарен режим (пуштање и запирање на работата на реакторот). Во стационарниот режим на работа, како резултат на идеалното мешање и сите негови спомнати импликации, ќе се случува *стационарност (дисконинуирана) промена во однос на влезната точка на сите својства што ќе се менуваат од влезот до излезот*, при што ќе се обез-

бедува континуитет на однесувањето на својствата во реакторот и на неговиот излез. На сликата 19 е илустрирана степенеста промена на својството молска концентрација на реактантот A .



Сл. 19. Профил на молска концентрација на реактантот A (C_A) во идеален CSTR

Што се однесува до *времето на задржување на реакционата смеса* внатре во CSTR, треба да се потсетиме дека тоа е *средно време на задржување*. Тоа е така затоа што времето на задржување на елементите на реакционата смеса нема да биде исто за сите. Ова е последицата на идеалното мешање: како што секој елемент има еднаква можност да го напушти реакторот, така секој елемент има и еднаква можност тоа да го направи веднаш. Но има и друга крајност – да остане заробен со мешачот многу долго во реакторот. Значи, излезната струја од реакторот, како и таа внатре во него, ќе се состои од елементи со различно време на задржување. Распределбата на времето на задржување е континуирана функција и се опишува математички егзактно. И на крајот, иако постои распределба на времето на задржување, со идеалното мешање својствата на реакционата смеса во реакторот и во излезната струја се со средни вредности во однос на сите елементи. За изотермниот CSTR молската концентрација на секој учесник во реакционата смеса е средна вредност добиена од сите елементи кои имале различно време на задржување во реакторот. Тоа е како кога целиот флуид во реакторот би се

разбрал како еден голем елемент кој низ него поминал за време колку што е средното време на задржување.

Тоа што е многу важно за идеалниот CSTR е да се направи разлика помеѓу импликациите од степенестата промена на својствата на системот и од средното време на задржување. Степенестата промена подразбира дека *во влезната џочка се случува моменџално мешање џомеѓу влезната струја и она џиџо е веќе внатре во реакџорот. Но ова не значи дека реакџијата џиџо се одвива внатре во реакџорот се случува моменџално.* Времето што е потребно за составот на влезната струја да се промени до оној во излезната струја е колку што е средното време на задржување, а тоа може да биде и кратко и долго!

Другите карактеристики на идеалниот CSTR се опишани во поглавјето 1.4.2.

4.2. Примена, предности и недостатоци на CSTR

Индустриските CSTR природно се користат за реакции во течна фаза. Но во лабораториски услови и за експериментални цели можат да бидат користени и за реакции во хетероген систем цврсто–гас. Операцијата во реакторот нормално се одвива во стационарен режим. Нестационарен режим е пуштањето во работа или запирањето на работата на реакторот, или пак кога се случуваат прекини на работата.

Овој тип реактори работат како една единица или како систем од повеќе реактори поврзани паралелно или сериски. Оттука се поставува прашањето која е предноста на повеќестепените CSTR и како ја оправдуваат инвестицијата за повеќе реактори и поврзувањата меѓу нив. Одговорот ќе го најдеме во процесниот дизајн, но и во економската оптимизација.

Предностите на индустриските CSTR се: 1) релативно евтина конструкција; 2) лесна контрола на температурата и можноста за обезбедување голема површина на топлинска размена; 3) лесна адаптација за автоматска контрола; 4) лесно чистење и одржување; 5) за реакциони смеси со мал вискозитет и со ефи-

касно мешање моделот на овој реактор (протекување со идеално мешање) се постигнува и во практиката.

Но CSTR имаат и недостатоци од кои најголемиот е дека излезната струја е иста со содржината во реакторот. Ова имплицира дека целата реакција, која и да се одвива во овој тип реактор, ќе се случува при најниска концентрација на реактантот/реактантите помеѓу влезот и излезот (степенеста промена). За нормална кинетика, кога брзината на реакцијата опаѓа со опаѓањето на концентрацијата на реактантот/реактантите, ова ќе значи дека ќе биде потребен поголем волумен на реакторот за да се постигне саканата конверзија. Поголемиот волумен за ист проток значи подолго средно време на задржување, а со тоа и подолго време за реакција! Ова не е случај со автокаталитичките реакции, напротив! Но тие се само еден пример.

Да се потсетиме сега на равенките (8) кои произлегоа од примената на општиот молски биланс за овој тип реактор. Потоа ќе произведеме и ќе анализираме облици подготвени за дизајн на CSTR (процесниот дизајн на овој реактор подразбира определување на големината, односно волуменот на реакторот за постигнување специфицирана производност) или за анализа на перформансата на постоен реактор (да се определи што тој може да одработи под одредени услови за одредена реакција).

4.3. Равенка за дизајн на идеален CSTR

Равенката за дизајн на идеален CSTR се изведува преку молските биланси на учесниците во реакцијата. Таа ќе биде една и доволна и ќе се однесува на еден од учесниците во реакцијата, ако се работи за прост и еднофазен реакционен систем (стехиометријата на реакцијата се опишува со една стехиометриска равенка, додека брзината на реакцијата со еден кинетички израз). Промените на составот на реакционата смеса од влезот до излезот од реакторот, настанати поради случување на реакцијата во него, во однос на другите учесници ќе се добијат со комбинирање со стехиометријата. Равенката за дизајн, односно молскиот биланс нема да се комбинира со друга билансна равенка ако реакцијата се изведува изотермно, а падот на притисокот низ

реакторот се занемарува. Друго е прашањето како се изведува изотермната работа (за тоа во поглавјето за неизотермните реактори во третиот дел).

Кога беа изведени равенките (8), стартната равенка беше равенката (6), општ молски биланс, применета на волумен на систем колку што е волуменот на реакционата смеса во реакторот. Ова е така бидејќи идеалното мешање обезбедува униформност, односно не постојат просторни промени на својствата. Равенката (6) е применета на учесникот A_i , кој било, иако по правило и за прва изведба означува продукт на реакцијата. Заменувајќи ги моловите со молска концентрација (проточен систем!), добиени се равенките:

1) нестационарен режим на работа на реакторот:

$$F_{io} - F_i + r_i V = \frac{d(C_i V)}{dt}; \quad (8a)$$

2) стационарен режим на работа на реакторот:

$$F_{io} - F_i + r_i V = 0. \quad (8б)$$

Равенките (8) се равенките за дизајн на CSTR.

Равенкаџа за дизајн (8a) е диференцијална равенка и ќе биде користена за да се определи времето на транзициониот период на работа на реакторот, односно времето за постигнување стационарен режим или времето за запирање на работата на реакторот. За да се реши, потребно е: 1) да се трансформира во диференцијална равенка со една зависно променлива (на пример молската концентрација на учесникот во реакција на кој се однесува молскиот биланс) и една независно променлива (времето) и 2) да се дефинира еден услов, т.е. почетен услов. Стартот на работата може да биде со празен или со полн реактор, во однос на реактантот/реактантите. Крајот на решавањето е пресметано време за постигнување стационарна работа на реакторот.

Равенкаџа за дизајн (8б) ќе се применува за пресметки и анализи поврзани со овој тип реактор кога работи во стационарен режим. Впрочем, тоа е и најдолгиот период на работа на реакторот, па равенката (8б) ќе биде таа со која најмногу ќе се

дружи ме понатаму. Интересно и суштинско е да се забележи дека оваа равенка за дизајн е **алгебарска**. Математичкиот облик оваа равенка ја прави едноставна за примена, но тоа е само прв впечаток. И алгебрата може да биде доволно компликувана, а уште повеќе ако не е разбрано значењето на секој член во равенката (86).

Како ќе ги примениме равенките (8) за поставената цел: дизајн на изотермен CSTR или анализа на перформанса? Кај простите реакциони системи прво ќе треба да се определиме за кој учесник ќе се применува равенката: реактант или продукт! Потоа треба да направиме анализа на реакцијата што ќе се случува во реакторот: дали е иреверзибилна или реверзибилна, дали е во течна или во гасна фаза, стехиометриските комбинации итн. Од друга страна, билансната равенка, или равенката за дизајн, може да се појави во многу различни форми, било да се менува учесникот на кој се однесува или пак мерите земени за изразување на протоците, количините и концентрациите. Едноставно, алгоритмот или логичната структура за дизајн на изотермните реактори (сл. 15) треба да се примени и на изотермниот CSTR.

Во ова поглавје ќе ги развиеме и примениме само равенките кои ја опишуваат стационарната работа на CSTR.

4.3.1. Равенки за дизајн на изотермен стационарен CSTR за прости хомогени реакциони системи

(Реакции со елементарна и формално елементарна кинетика, неелементарни реакции и реверзибилни реакции)

Ако се потсетиме на логичната структура за дизајн на изотермни реактори (сл. 15), до изведувањето на равенките (8), а посебно на равенката (86), ние сме на второто ниво од структурата. Дотука и не беше важно на кој учесник во реакцијата се однесува молскиот биланс, бидејќи во таа форма е применлив на секој. Но, иако равенката за дизајн е алгебарска, таа не е готова за решавање. Равенката ги вклучува молските протоци на влезот и излезот од реакторот на учесникот на кој се однесува, волуменот на реакционата смеса во реакторот (или волуменот на реакторот за гасните реакциони системи!) и брзинскиот израз.

Брзинскиот израз е посебна приказна. За изотермна работа брзината на реакцијата нема да зависи од температурата, но ќе зависи од составот, односно од молските концентрации на релевантните учесници. Ова значи дека во брзинскиот израз, природно, ќе се појави молската концентрација на учесникот на кој се однесува билансната равенка, но можно е да се појават молските концентрации и на другите учесници. Произлегува дека во трите члена на алгебарската равенка (8б) можат да се појават повеќе непознати – повеќе концентрации! А со една алгебарска равенка може да се пресмета само една непозната! За позната реакција која треба изотермно да се случува во стационарен CSTR сè што е потребно за да се еволуира равенка со единствена непозната е да се комбинираат стехиометријата, кинетиката и равенката за дизајн, односно да ја проследиме логичната структура од третото до седмото ниво. Единствената непозната може да биде досегот на реакцијата или степенот на конверзија. Кога ќе ја обезбедиме равенката во овој облик, ќе можеме да ја решиме со цел да го определиме потребниот волумен на реакторот за да постигнеме сакана конверзија на реактантот/реактантите, да пресметаме каква конверзија се постигнува во реактор со познат волумен или да обработуваме експериментални кинетички податоци ако CSTR сме го употребиле за таква цел. Но претходно да видиме како ќе ја толкуваме равенката (8б) ако учесникот во реакцијата на кој се однесува е продукт (впрочем, општиот молски биланс подразбира продукт!) или пак ако е реактант:

1) $A_i \equiv A$ е продукт на реакцијата (P):

$$F_{Ao} - F_A + r_A V = 0 \quad \text{или} \quad F_A - F_{Ao} = r_A V. \quad (8б_P)$$

Во равенката (8б_P) двете страни се позитивни бидејќи A е продукт, а брзината на неговото формирање r_A е позитивна.

2) $A_i \equiv A$ е реактант (R):

$$F_{Ao} - F_A + r_A V = 0 \quad \text{или} \quad F_{Ao} - F_A = -r_A V. \quad (8б_R)$$

Во равенката (8б_R) двете страни се позитивни бидејќи A е реактант, а брзината на неговото формирање r_A е негативна.

Ако како единствена непозната која ги корелира сите молски концентрации и протоци во равенката за дизајн се избере степенот на конверзија, што е природно, тогаш изборот на учесникот на кој ќе се однесува молскиот биланс, односно равенката за дизајн, треба да биде реактант. Ако во реакцијата учествуваат повеќе реактанти, се избира лимитирачкиот. Реактантот секогаш го обележуваме со A . Ова значи дека равенката ($8b_R$) е стартна равенка во која секој член треба да се изрази преку степенот на конверзија. Можеби е добро да ја изведеме, затоа што на тој начин никогаш нема да го заборавиме значењето на нејзините членови:

За континуирана работа на CSTR равенката на општ молски биланс за реактантот A (избраниот реактант – учесник во реакцијата: $\nu_A A + \dots \rightarrow/\rightleftharpoons \nu_C C + \dots$), за волумен на систем дефиниран со волуменот на реакционата смеса во реакторот (макроскопски), се изразува вака:

$$\left(\begin{array}{c} \text{Проток на } A \\ \text{на влезот} \\ \text{во системот} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Проток на } A \\ \text{на излезот} \\ \text{од системот} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Брзина на} \\ \text{трошење на} \\ A \text{ со реакцијата} \\ \text{во системот} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Брзина на} \\ \text{акумулација} \\ \text{на } A \text{ во} \\ \text{системот} \end{array} \right)$$

За да се операционализира оваа равенка со зборови, можат да се изберат повеќе начини. Природниот начин е секој член да се изрази на молска база. Пред да го направиме тоа, да се потсетиме 1) дека брзината на трошење на реактантот A , $(-r_A)$, е позитивна и 2) дека се определевме за стационарен режим на работа на реакторот, поради што членот „брзина на акумулација на A во системот со макроскопски волумен“ ќе биде нула. Протоците на A на влезот и излезот од системот (реакторот) ќе бидат молските протоци F_{Ao} и $F_{A,\text{излез}} \equiv F_A$. Со овие замени ја добиваме равенката на општ молски биланс на реактантот A во стационарен CSTR:

$$F_{Ao} - F_A - (-r_A)_{\text{излез}} V = 0$$

односно

$$F_{Ao} - F_A = (-r_A)_{\text{излез}} V \equiv (-r_A) V. \quad (47)$$

Равенкаџа (47) е равенка за дизајн на сџационарен CSTR изведена во однос на избран учесник во прост реакџионен сисџем, а тоа е **реакџианџиоџ** A . Поради тоа, нејзината важност е веќе во извесна мера ограничена во однос на равенката за дизајн (86)! Равенката (47) и понатаму е алгебарска равенка и тоа што е карактеристично и не смее да се заборави при нејзината примена е следново:

1) F_{Ao} е молски проток на реактантот A на влезот во реакторот. Тоа е величина која главно е позната. Влезната струја во реакторот обично се дефинира преку волуменскиот проток, молските протоци и молските концентрации на реактантите. Притоа доволни се само две од нив бидејќи постои врската $\nu_o = F_{io} / C_{io}$, која за реактантот изгледа вака: $\nu_o = F_{Ao} / C_{Ao}$.

2) $F_A \equiv F_{A, \text{излез}}$ е молски проток на реактантот A на излезот од реакторот. Тоа е величина која се пресметува или се задава како поставена цел: што сакаме да одработи реакторот. Излезниот и влезниот молски проток на A се заедно во општата стехиометриска корелација за проточни системи, значи се корелираат преку досегот на реакџијата или преку степенот на конверџија.

3) $(-r_A)_{\text{излез}} \equiv (-r_A)$ е брзина на реакџија изразена како брзина на трошење на реактантот A . Таа во равенката (47) влегува со нумеричка вредност или како брзински израз во кој се вклучени молските концентрации на учесниците во разгледуваната реакџија од кои зависи нејзината брзина. Тоа џиџо е биџџно е дека вредносџа на брзинасџа на реакџија се однесува на средни вредносџи на конценџирациисџе, односно колку џиџо се нивниисџе вредносџи во реакџоросџи или на неџовиосџи излез. Ова е резултат на дисконџинуираната промена на својствата (во овој случај концентрациите) од влезот до она што се случува во реакторот и на неговиот излез (види ги поглавјата 1.4.2 и 4.1). Според тоа, $(-r_A)$ има единствена вредност при дадени влезни услови и на температурата избрана за изотермна работа на реакторот. Таа вредност ќе фигурира во равенката (47). Ако се променат овие услови, ќе се промени и нумеричката вредност на $(-r_A)$ и тогаш во равенката (47) ќе се појави со таа, новата, вредност.

Забелешка: Индексот „излез“ во натамошниот текст ќе биде изоставен заради упростување на изразите!

4) Равенката (47) спојува четири величини од кои секоја може да биде непознатата што треба да се определи. Но, бидејќи постои релација помеѓу молските протоци, молските концентрации и волуменскиот проток со степенот на конверзија, равенката (47) може да се претвори (за изотермна работа) во алгебарска равенка со две непознати (волуменот на реакторот и досегот на реакцијата, односно степенот на конверзија), од кои едната ќе се пресметува како функција од вредноста на другата. Во таква алгебарска равенка, се разбира, ќе се појават величини за кои однапред се познати или определени нумеричките вредности: тоа се брзинските константи, влезните концентрации и сл. Овие нумерички вредности во алгебарската равенка, гледано од математичка гледна точка, ќе се појават како константи.

5) Равенката (47) ќе се примени за секоја реакција за која е избран стационарен CSTR. Таа не зависи од тоа каква реакција ќе се случува во овој тип реактор, затоа и е равенка за дизајн на стационарен CSTR! Тоа што зависи од типот на реакцијата е дали ќе биде доволна една ваква равенка (во однос на избраниот учесник) или дали ќе бидат потребни равенки на молските биланси за сите учесници? Одговорот е поврзан со комплексноста на реакцијата. За простите реакциони системи овој одговор ќе зависи од нашиот избор – дали ќе ја користиме стехиометријата или не!

Изразување на равенката за дизајн (47) преку степенот на конверзија

За простите проточни реакциони системи досегот на реакцијата и потоа степенот на конверзијата се дефинираат преку молските протоци.

Имено, општата стехиометриска корелација за затворен систем, дадена со равенката (5) во првиот дел, за општа стехиометрија на реакција $\sum_{i=1}^N \nu_i A_i = 0$ ќе се трансформира во **општа**

стехиометриска корелација за проточен (отворен) систем, ако количините во молови се заменат со молски протоци:

$$\frac{dF_i}{v_i} = d\xi, \quad (48)$$

каде што ξ (досег на реакцијата) има мерни единици како и молскиот проток!

Интегралниот облик на равенката (48), за прост реакционен систем, ќе изгледа вака:

$$F_i = F_{i0} + v_i \xi. \quad (49)$$

Сега се потсетуваме на дефиницијата за **степеној на конверзија за** затворен систем (првиот дел, изразот (22)) и го применуваме на **проточен систем**, избирајќи го, исто така, реактантот $A_i \equiv A_1 \equiv A$ како база за дефиниции и пресметки:

$$X_A \equiv X = \frac{F_{A0} - F_A}{F_{A0}}. \quad (50)$$

Равенката (49) применета на реактантот A ќе изгледа вака:

$$F_A = F_{A0} + v_A \xi \quad (49_A)$$

и комбинирана со равенката (50) ќе ја даде релацијата помеѓу досегот на реакцијата и степенот на конверзија за проточен систем:

$$\xi = \frac{F_{A0}}{(-v_A)} X. \quad (51)$$

Релацијата (51) ќе биде употребена пред сè за да се состави стехиометриска таблица за разгледувана реакција во CSTR (види: прв дел, поглавјата 4.5.3 и 4.5.4), додека за изразување на равенката за дизајн (47) преку степенот на конверзија засега ќе биде потребен изразот (50). Со оваа комбинација се добива препознатлив облик на равенката за дизајн на стационарен CSTR:

$$F_{A0} - F_A = F_{A0} X = (-r_A) V,$$

односно

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{X}{(-r_A)}. \quad (52)$$

Бидејќи брзината на потрошувачка на реактантот A се изразува како зависност од температурата и молските концентрации на учесниците од кои зависи, сега е потребно да се дефинираат молските концентрации преку степенот на конверзија. За изотермна работа на избрана температура брзината на реакцијата ќе зависи само од составот, односно од молските концентрации. Ако тие се изразат преку степенот на конверзија, тогаш за изотермна работа брзинскиот израз ќе зависи само од степенот на конверзија, без разлика на тоа колку учесници со своите молски концентрации се содржале во брзинскиот израз. За проточните системи молската концентрација се изразува преку молскиот проток на учесникот и волуменскиот проток на смесата:

$$C_i = \frac{F_i}{v} \quad (141, \text{ прв дел})$$

За да се изрази молскиот проток на кој било учесник во реакцијата преку степенот на конверзија, се користат равенките (49) и (51):

$$F_i = F_{io} + v_i \xi; \quad F_A = F_{Ao} + v_A \xi,$$

$$F_i = F_{io} + \frac{v_i}{(-v_A)} F_{Ao} X,$$

$$\theta_i = \frac{F_{io}}{F_{Ao}}; \quad v_{i/A} = \frac{v_i}{(-v_A)},$$

$$F_i = F_i(X) = F_{io} + \frac{v_i}{(-v_A)} F_{Ao} X = F_{Ao} (\theta_i + v_{i/A} X). \quad (53)$$

Што се однесува до волуменскиот проток во изразот за молската концентрација, тој може да биде: 1) константен, односно еднаков на влезот и излезот од реакторот (зборуваме за системи со константна густина) или 2) променлив, т.е. да се разликува од влезот до излезот, што е случај со гасните реакциони системи. Кога температурата е константна, а промената на притисокот занемарлива, волуменскиот проток ќе се менува само како резултат на промената на вкупниот број молови со случувањето на реакцијата. Волуменскиот проток, во овој случај, се

изразува како функција од степенот на конверзија преку примена на равенката на сосотојба. Ваквите проточни системи се познати како системи со променлива густина.

Сега *молската концентрација во проточен систем* со изотермна работа ($T = \text{const.}$) и занемарлив пад на притисокот може да се изрази само *како зависност од степенот на конверзија* (види ги поглавјата 4.5.3 и 4.5.4, како и сликата 13 во првиот дел), и тоа:

1) За системи со константен волуменски проток (густина):

$$v = v_o; \quad C_i = C_i(X) = \frac{F_i(X)}{v_o} \quad (54_1)$$

(види: таб. 6 и сл. 13, прв дел).

2) За системи со променлив волуменски проток (густина):

$$\begin{aligned} v \neq v_o, \quad T = \text{const.}, \quad \Delta P \approx 0, \\ v = v(X) = v_o(1 + \varepsilon X) \\ C_i = C_i(X) = \frac{F_i(X)}{v(X)} \end{aligned} \quad (54_2)$$

(види: таб. 7 и сл. 13, прв дел).

Забелешки: 1) Како што тоа беше кажано при објаснување на равенката (47), така и во равенката (52), за брзината на трошење на реактантот A се заменува нумеричка вредност или изразување преку молските концентрации. Притоа тие се колку и нивните вредности (средни) во реакторот или на неговиот излез. 2) Експлицитно појавената вредност на степенот на конверзија во равенката (52) ја означува неговата единствена (и средна) вредност во реакторот односно на неговиот излез. 3) Молските концентрации во брзинскиот израз, со кои ќе се определи нумеричката вредност за $(-r_A)$, се изразуваат преку степенот на конверзија согласно со изразите (54). Со оваа постапка се обезбедува брзинскиот израз да се појави како зависност од степенот на конверзија, а со тоа *алгебарската равенка (52) конечно ќе се претвори во равенка во која само волуменот*

на реакторот и степенот на конверзија ќе бидат непознати величини. Ќе пресметуваме непознат волумен за позната/зададена излезна конверзија или обратно, во реактор со познат волумен ќе пресметуваме колкава конверзија може да се постигне. Крајниот облик на алгебарската равенка што ќе се решава може да биде обична линеарна равенка или пак нелинеарна од некој ред зависно од обликот на брзинскиот израз! 4) Равенката за дизајн (52), како впрочем и равенката (47), не прави никакво ограничување за нејзината примена во поглед на типот на реакцијата и условите под кои ќе се изведува. Дали волуменскиот проток е константен или променлив, што е секако во врска со типот на реакцијата, не се гледа во равенките за дизајн, ниту во равенката (47), ниту во равенката (52). 5) Затоа и конечно, сè што е потребно е да се внимава во изразувањето на молскиот концентрацијски брзински израз!

4.3.2. Равенката за дизајн на изотермен стационарен CSTR во корелација со средното време на заржување и концептот волуменско време

Уште на почетокот на ова поглавје, а претходно во поглавјето 1.4.2, е направен обид интуитивно да се процени времето на задржување на елементите од реакционата смеса во CSTR. Ова беше потребно поради наметнатата консеквенција од идеалното мешање, а тоа е дека елементите од реакционата смеса не се задржуваат исто време во реакторот: некои ќе го напуштат веднаш, додека други ќе престојуваат долго. Ова имплицира дека излезната струја е составена од елементи на реакциона смеса со различно време на задржување во реакторот. Кога времето на задржување на елементите не е исто, се воведува *концептот средно време на задржување*, и ние веќе го применивме. Тука само ќе ја покажеме дефиницијата за средно време на задржување во идеалниот CSTR и релацијата за неговото определување.

Најнапред дефиницијата за времето на задржување на елемент од флуидот/реакционата смеса: *Времето на задржување (t) на елемент од флуидот е она време колку што тој елемент престојува во садот – реакторот*. Во некои ситуации тоа е исто за сите елементи, додека во други е различно и е со опре-

делена распределба на времињата на задржување. Таа распределба за идеалното протекување (модел на протекување) егзактно се опишува, додека за неидеалното протекување се определува експериментално. *За идеалниот CSTR функцијата за распределба на времето на задржување претставува експоненцијална зависност, додека средното време на задржување ($\bar{t}$) е средната вредност од времињата на задржување на сите елементи на реакционата смеса во реакторот.* Ова време, независно од тоа каков е моделот на протекувањето, идеално или неидеално, секогаш ќе биде еднакво на времето потребно да се наполни реакторот со волуменски проток каков што е во излезната струја:

$$\bar{t} = \frac{V}{\nu}. \quad (55)$$

Изразот (дефиниција) (55) упатува на време определено од величини кои или се волумен (волумен на реакторот, V) или се дефинирани преку волумен (волуменски проток, ν). Сугестија е дека ова време може да се нарече и волуменско време! Но што ако волуменскиот проток се менува од влезот до излезот од реакторот? Што тогаш ќе дефинира изразот (55)? Затоа се воведува **концептот волуменско време (τ)**. Волуменско време е времето што е потребно волумен од влезната струја еднаков на волуменот на реакторот да протече низ него со брзина еднаква на протокот на влезната струја. Математичкото изразување на волуменското време според дефиницијата е следото:

$$\tau = \frac{V}{\nu_o}. \quad (56)$$

За CSTR изразот (56) ќе се примени и во ситуации на системи со константна густина (константен волуменски проток), но и на системи со променлива густина (променлив волуменски проток), бидејќи дефиницијата за волуменското време е стриктна – се однесува на услови на влезот во реакторот. Според тоа, волуменското време е проектна варијабла која може да се користи како перформанса на реакторот кога за неговиот дизајн се применува методот на зголемување. Но тогаш мора да биде испол-

нето барањето за еднакви услови на изведување на реакцијата. *Дојолнување:* Честопати како процесна варијабла се задава реципрочна вредност на волуменското време. Оваа величина се нарекува **волуменска брзина**, $S_V = (1/\tau)$, и таа, за разлика од волуменското време, се однесува стриктно на следниве услови: а) за гасните реакциони смеси на нормални температура и притисок (NTP) и б) за течните реакциони системи на 60 или 75 °F (15,5 или 24 °C).

Дали волуменското време ќе има физичко значење, т.е. дали ќе претставува и средно време на задржување, генерално и конкретно за идеалниот CSTR, ќе зависи од тоа дали волуменскиот проток на реакционата смеса ќе се менува од влезот до излезот на реакторот поради случувањето на реакцијата.

Сега да ги побараме формите за равенката за дизајн на идеален CSTR преку волуменското време τ и средното време на задржување $\bar{t}$:

1) *Системи со константен волуменски проток*, $v = v_o$

Потребните изрази се следните:

1. *Степен на конверзија:*

$$X_A \equiv X = \frac{F_{A0} - F_A}{F_{A0}}. \quad (50)$$

Молските протоци ги изразуваме преку молските концентрации и волуменските протоци:

$$F_{A0} = C_{A0}v_o; \quad F_A = C_A v. \quad (57)$$

Изразите (57) ги заменуваме во дефиницијата за степенот на конверзија (50):

$$X_A \equiv X = \frac{C_{A0}v_o - C_A v}{C_{A0}v_o}; \quad v = v_o,$$

$$X_A \equiv X = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}}. \quad (58)$$

Изразот (58) има ограничена важност за проточните реакциони системи само тогаш кога густината на притокој е константна!

2. *Молски концентрации:*

$$v = v_o; \quad C_i = C_i(X) = \frac{F_i(X)}{v_o}. \quad (54_1)$$

3. *Равенка за дизајн:*

Ако се тргне од равенката за дизајн (47),

$$F_{Ao} - F_A = (-r_A)V, \quad (47)$$

со замена на молските протоци преку молските концентрации (изразите (57)), ќе се добие следново:

$$\begin{aligned} C_{Ao}v_o - C_A v &= (-r_A)V \\ v &= v_o \\ v_o(C_{Ao} - C_A) &= (-r_A)V \end{aligned}$$

и со внесување на дефиницијата за волуменско време (изразот (56)) се добива нов облик на равенката за дизајн на CSTR:

$$\frac{V}{v_o} = \tau = \frac{(C_{Ao} - C_A)}{(-r_A)}. \quad (59)$$

Ако пак се тргне од равенката за дизајн (52),

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X}{(-r_A)}, \quad (52)$$

со замена на дефиницијата за степен на конверзија (изразот (58)) ќе се добие следново:

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{(C_{Ao} - C_A)}{C_{Ao}(-r_A)}.$$

Со префрлување на C_{Ao} на десната страна од равенката и со внесување на дефиницијата за волуменско време (изразот (56)) повторно ја добиваме равенката (59):

$$\frac{V}{v_o} = \tau = \frac{(C_{Ao} - C_A)}{(-r_A)}. \quad (59)$$

Или, ако равенката (52) ја помножиме со C_{A0} и ја примениме дефиницијата за волуменско време, ќе се добие:

$$\frac{V}{v_o} = \tau = \frac{C_{A0}X}{(-r_A)}. \quad (60)$$

Равенката (59) е специјален облик на равенката за дизајн на идеален CSTR, бидејќи е применлива само за реакциони системи со константен волуменски проток (густина). Такви се течните реакциони системи. Оваа равенка ќе биде применлива и за гасни реакциони системи во кои со текот на реакцијата не се менува вкупниот број молекули ($\sum \nu_i = 0$) и кога реакцијата се одвива изотермно. Равенката (60) е исто што и равенката (59), но таа не прави ограничувања, бидејќи при нејзиното изведување не се повикаваме на ниту еден елемент во врска со константен волуменски проток!!! Но при нејзината примена ќе мора да се води сметка и за тоа!

Важна консеквенција на равенката (59) и на дефинициите за средното време на задржување и волуменското време е релацијата:

$$v = v_o; \quad \frac{V}{v} = \frac{V}{v_o}; \quad \tau = \bar{t}. \quad (61)$$

Како што се гледа, **само за реакционите системи со константен волуменски проток (густина) во CSTR, волуменското време добива физичко значење: исто е со средното време на задржување!**

Да не се заборава: во равенките за дизајн (59) и (60) молската концентрација C_A и молските концентрации на оние учесници кои имаат влијание врз брзината на реакцијата и се содржани во брзинскиот израз, имаат вредности како тие во реакторот, односно во излезната струја, и се претставуваат како зависност од степенот на конверзија согласно со изразот (54₁)!

2) Системи со променлив волуменски проток, $v \neq v_o$

Потребните изрази се следните:

1. Системи на конверзија:

$$X_A \equiv X = \frac{F_{Ao} - F_A}{F_{Ao}}. \quad (50)$$

Молските протоџи ги изразуваме преку молските концен-трации и волуменските протоџи токму вака:

$$F_{Ao} = C_{Ao} \nu_o; \quad F_A = C_A \nu. \quad (57)$$

2. *Молски конценџрации:*

$$\begin{aligned} \nu \neq \nu_o, \quad T = \text{const.}, \quad \Delta P \approx 0, \\ \nu = \nu(X) = \nu_o (1 + \varepsilon X) \\ C_i = C_i(X) = \frac{F_i(X)}{\nu(X)}. \end{aligned} \quad (54)_2$$

3. *Равенка за дизајн:*

Ако се тргне од равенката за дизајн (47),

$$F_{Ao} - F_A = (-r_A)V, \quad (47)$$

со замена на молските протоџи преку молските концен-трации (изразите (57)) ќе се добие следново:

$$C_{Ao} \nu_o - C_A \nu = (-r_A)V, \quad (62)$$

и тоа е сѐ што можеме да направиме. Внесувањето на дефини-џијата за волуменско време (изразот (56)) во равенката (62) ќе резултира во:

$$\frac{V}{\nu_o} = \tau = \frac{\left(C_{Ao} - C_A \frac{\nu}{\nu_o} \right)}{(-r_A)} = \frac{C_{Ao} \left(1 - \frac{F_A}{F_{Ao}} \right)}{(-r_A)} \equiv \frac{C_{Ao} X}{(-r_A)}. \quad (60)$$

Ако пак се тргне од равенката за дизајн (52),

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X}{(-r_A)}, \quad (52)$$

со множење на двете страни од равенката со C_{Ao} и со внесување на дефиницијата за волуменско време (изразот (56)) повторно ја добиваме равенката (60):

$$\frac{V}{\nu_o} = \tau = \frac{C_{Ao}X}{(-r_A)}. \quad (60)$$

Значи, равенката за дизајн на CSTR во релација со волуменското време (равенката (60)), кога реакциониот систем е со променлив волуменски проток, сама по себе или експлицитно не го покажува тоа! *Две работи се бидејќи:* 1) Во системи со променлив волуменски проток (густина), а тоа се гасните реакциони системи во кои со текот на реакцијата се менува вкупниот број молови ($\Sigma \nu_i \neq 0$), волуменското време и средното време на задржување не се исти. Или, волуменското време за овие системи е само проектна варијабла без физичко значење. 2) За системите со променлив волуменски проток не смее да се заборави дека примената на равенката за дизајн мора да биде многу внимателна. Имено, изразувањето на молските концентрации преку степенот на конверзија се прави само преку изразот (54₂).

Равенката за дизајн на идеален CSTR која не прави ограничувања (дали е волуменскиот проток константен или не, дали е реакцијата во гасна или во течна фаза, дали експлицитно ќе го содржи степенот на конверзија и слични прашања) **е равенката (47)**, но и равенките (52) и (60). Сите овие равенки сепак се изведени за избран учесник во реакцијата, реактантот A . Сè што е важно за нивно користење понатаму е да се има брзински израз и замената на сите концентрации преку степенот на конверзија да биде направена коректно! Ова значи дека изборот на која било од овие равенки е секогаш поврзан со стехиометриските корелации, односно стехиометриските таблици. И да не забораваме, овој избор ќе биде валиден само за реакциите кои се опишуваат со една стехиометриска равенка и еден брзински израз!

На пример, да видиме како ќе изгледаат равенките за дизајн на изотермен CSTR за општи иреверзибилни реакции од прв и од втор ред:

1. Реакџија од џрв ред со брзински израз $(-r_A) = kC_A$

Равенката за дизајн (60) ќе ја примениме за две ситуации:

а) *Конџтанџен волуменски џроџок, $v_o = v$:*

$$\tau = \frac{C_{Ao}X}{(-r_A)} = \frac{C_{Ao}X}{kC_A}.$$

За C_A ќе го примениме изразот (54₁):

$$C_A = \frac{F_A(X)}{v_o} = \frac{F_{Ao}(1-X)}{v_o} = C_{Ao}(1-X).$$

Изразот за $C_A(X)$ го заменуваме во равенката за дизајн и со средување го добиваме обликот:

$$k\tau = \frac{X}{1-X} \equiv \frac{C_{Ao} - C_A}{C_A}. \quad (I)$$

Вториот дел од равенката (I) може да се добие директно од специјалниот облик на равенката за дизајн за системи со конџтантна густина (равенката (59)).

б) *Променлив волуменски џроџок, $v \neq v_o$:*

$$\tau = \frac{C_{Ao}X}{(-r_A)} = \frac{C_{Ao}X}{kC_A}.$$

За C_A ќе го примениме изразот (54₂):

$$C_A = \frac{F_A(X)}{v(X)} = \frac{F_{Ao}(1-X)}{v_o(1+\varepsilon X)} = C_{Ao} \frac{1-X}{1+\varepsilon X}.$$

Изразот за $C_A(X)$ го заменуваме во равенката за дизајн и со средување го добиваме обликот:

$$k\tau = \frac{X(1+\varepsilon X)}{(1-X)}. \quad (II)$$

Равенката (II) е валидна за секоја вредност на ε . Ако се заборави фактот за променлив волуменски проток, колкава ќе биде грешката? За факторот $(1+\varepsilon X)$?

Спореди ги равенките (I) и (II)!

2. Реакција од вториот ред со брзински израз $(-r_A)=kC_A^2$

Равенката за дизајн (60) ќе ја примениме за двете ситуации:

а) Константен волуменски проток, $v_o = v$:

$$\tau = \frac{C_{Ao}X}{(-r_A)} = \frac{C_{Ao}X}{kC_A^2}.$$

За C_A ќе го примениме изразот (54₁):

$$C_A = \frac{F_A(X)}{v_o} = \frac{F_{Ao}(1-X)}{v_o} = C_{Ao}(1-X).$$

Изразот за $C_A(X)$ го заменуваме во равенката за дизајн и со средување го добиваме обликот:

$$k\tau = \frac{X}{C_{Ao}(1-X)^2} \equiv \frac{C_{Ao}-C_A}{C_A^2}. \quad (\text{III})$$

Вториот дел од равенката (III) може да се добие директно од специјалниот облик на равенката за дизајн за системи со константна густина (равенката (59)).

Молската концентрација C_A од равенката (III) ќе ја пресметаме на следниов начин:

$$C_A = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4k\tau C_{Ao}}}{2k\tau}. \quad (\text{IV})$$

б) Променлив волуменски проток, $v \neq v_o$:

$$\tau = \frac{C_{Ao}X}{(-r_A)} = \frac{C_{Ao}X}{kC_A^2}.$$

За C_A ќе го примениме изразот (54₂):

$$C_A = \frac{F_A(X)}{v(X)} = \frac{F_{Ao}(1-X)}{v_o(1+\varepsilon X)} = C_{Ao} \frac{1-X}{1+\varepsilon X}.$$

Изразот за $C_A(X)$ го заменуваме во равенката за дизајн и со средување го добиваме обликот:

$$k\tau = \frac{X(1+\varepsilon X)^2}{C_{Ao}(1-X)^2}. \quad (V)$$

Равенката (V) е валидна за секоја вредност на ε . Ако се заборави фактот дека волуменскиот проток е променлив, колкава ќе биде грешката!? За факторот $(1+\varepsilon X)^2$?

Спореди ги равенките (III) и (V)!

4.3.3. Производност на изотермен CSTR

Производноста на проточните реактори, па според тоа и на CSTR, обично се изразува преку количината на продукт што се создава во единица време. Значи, се мери или задава преку излезниот проток на продуктот, на пример молскиот проток на продуктот C , F_C . Кога е зададена производноста, тогаш се пресметува колкав треба да биде волуменот на реакторот за да се постигне таа производност при зададени оперативни услови и со дефинирана вредност на излезниот степен на конверзија. Или пак пресметката ќе значи балансирање на релацијата волумен на реакторот (големина на реакторот) – влезни услови – можен/сакан степен на конверзија – производност. Оваа релација се воспоставува под дадени услови на изведување на реакцијата, на пример изотермно. Но и за изотермна работа на различни температури поединечно, релацијата ќе даде различни резултати било што да се пресметува и било што да се задава. Крајниот резултат на пресметката ќе биде секогаш задоволување на однапред поставен критериум за оцена на резултатот. Ако поставената цел е производноста, тогаш крајниот резултат за изотермна работа ќе се оценува преку два критериума: големина на реакто-

рот и излезниот ефект како функција од температурата на која изотермно ќе се изведува процесот.

Математички производноста ја дефинираме вака:

$$Pr(C) = F_C = v \cdot C_C,$$

$$Pr(C) = F_C = \frac{v_C}{(-v_A)} (F_{Ao} - F_A) = \frac{v_C}{(-v_A)} F_{Ao} X. \quad (63)$$

Од изразот (63) и равенката за дизајн (52):

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X}{(-r_A)}, \quad (52)$$

се гледа дека, ако е зададена одредена производност која треба да се постигне, тогаш се воспоставува релацијата помеѓу волуменот на реакторот и брзината на реакцијата пресметана на избраната температура за изотермна работа и со молските концентрации коишто ги вклучува брзинскиот израз во услови на излез. Сега концентрациите ги изразуваме преку степенот на конверзија, па следува:

$$V = \frac{F_{Ao} X_{\text{излез}}}{(-r_A)_{\text{излез}}} = \frac{\frac{(-v_A)}{v_C} Pr(C)}{f(X)_{\text{излез}}} = F(X, F_{Ao}). \quad (64)$$

Релацијата (64) е доволно индикативна: за зададена производност и изотермна работа на реакторот ќе се анализира релацијата помеѓу волуменот на реакторот, влезните услови (молскиот проток на реактантот) и излезниот ефект (степенот на конверзија). Ако се пресметува волуменот на реакторот, се прави избор на температурата во смисла на која температура ќе се постигне повисок излезен степен на конверзија со помал волумен на реакторот. Ако пак имаме реактор со познат волумен, а сепак сакаме да постигнеме одредена производност, тогаш останува да се определи температурата која ќе ја обезбеди таа производност. И во двете варијанти треба да се смета на влезниот молски проток на реактантот, кој може да биде поголем или

помал, зависно од тоа какви се ограничувањата од волуменот на реакторот и од температурата за изотермната работа.

Интересно е да се спореди производноста на CSTR и производноста на шаржниот реактор на континуирана основа. Да се потсетиме на изразот (42):

$$Pr(C) = \frac{v_C}{(-v_A)} \frac{n_{Ao} X}{t_{\text{циклус}}}. \quad (42)$$

Споредбата е сугерирана од конструкцијата на реакторот, таа е иста. Инаку, не е логично да се споредува дисконтинуиран (шаржен) со континуиран (проточен) реактор. Да земеме дека иста производност ќе се постигне со ист степен на конверзија на реактантот (единствен или избран од повеќе), и тоа на крајот на реакцијата во шаржниот реактор и на излезот од CSTR. Се разбира, и во двата реактора ќе се случува иста реакција и изотермно на иста температура. Што споредуваме или пресметуваме?

Ако се споредат изразите кои ја дефинираат производноста, (42) и (63), се добива следново:

$$Pr(C)_{CSTR} = Pr(C)_{BR},$$

$$F_{Ao} X = \frac{n_{Ao}}{t_{\text{циклус}}} X \left(= \frac{C_{Ao} V_{BR}}{t_{\text{циклус}}} X \right). \quad (65)$$

Значи, за да се постигне иста производност во двата реактора, шаржниот реактор треба да се полни со таква количина реактант што ќе го задоволи условот од изразот (65) и да работи со циклуси еднопруго, континуирано. Времето на еден циклус, да се потсетиме, е збирот од времето на реакција и времињата за помошни операции, изразот (27).

Но изразот (65) не покажува со какви волумени на реакторите ќе се постигне истиот ефект. Да видиме колкави треба да бидат реакторите! За разгледуваната реакција ја знаеме кинетиката и за избраната температура за изотермна работа ја знаеме брзинската константа/константи. Брзинските изрази во равен-

ките за дизајн, за секој реактор одделно, ги заменуваме како функција од степенот на конверзија. Со равенката за дизајн на шаржен реактор (равенката (33)) ќе се пресмета времето на реакција до постигнување на избраниот степен на конверзија. На ова време ќе се додатат времињата за помошните операции и ќе добиеме време на циклус. Да се потсетиме, од равенката за дизајн на шаржен реактор не се пресметува волумен, туку време на реакција. Ова е така затоа што времето на реакција не зависи од волуменот на реакторот, туку само од обезбедувањето на идеално мешање! Волуменот на шаржниот реактор за одредена производност ќе го пресметаме од изразот (43):

$$V_{BR} = \frac{(-v_A)}{v_C} \frac{Pr(C)}{C_{Ao} X_{\text{крај}}} t_{\text{циклус}}. \quad (43)$$

Волуменот на CSTR ќе го пресметаме од равенката за дизајн (52), во која брзината на реакцијата сме ја пресметале за избран степен на конверзија, односно од равенката (64):

$$V_{CSTR} = \frac{F_{Ao} X_{\text{излез}}}{(-r_A)_{\text{излез}}} = \frac{\frac{(-v_A)}{v_C} Pr(C)}{f(X)_{\text{излез}}}. \quad (64)$$

Ако ги поделиме равенките (43) и (64), ќе го добиеме односот на потребните волумени на еден шаржен реактор (со „континуирана работа“) и еден CSTR, кои ќе работат паралелно и ќе имаат иста производност со ист краен/излезен ефект:

$$X_{\text{крај}} = X_{\text{излез}},$$

$$\frac{V_{CSTR}}{V_{BR}} = \frac{C_{Ao} X_{\text{крај}}}{(-r_A)_{\text{излез}}} \frac{1}{t_{\text{циклус}}} = \frac{C_{Ao} X_{\text{крај}}}{f(X)_{\text{излез}}} \frac{1}{t_{\text{циклус}}}. \quad (66)$$

Дали односот на волумените ќе биде поголем или помал од единица, треба да се процени внимателно! А што ќе избереме? Реакторот за кој ќе добиеме помал волумен? Треба прво да се воспостави критериум за избор, а тој ќе зависи од типот на реакцијата и производноста! *На пример, за иреверзибилна реак-*

ција од прв ред во течна фаза, изведена изотермно и паралелно во двајта типича реактори, за иста производност и осигнувајќи со исти краен/излезен ефект се добива односот:

$$Pr(C)_{BR} = Pr(C)_{CSTR}; \quad T = \text{const.}; \quad X_{\text{крај}} = X_{\text{излез}} \equiv X;$$

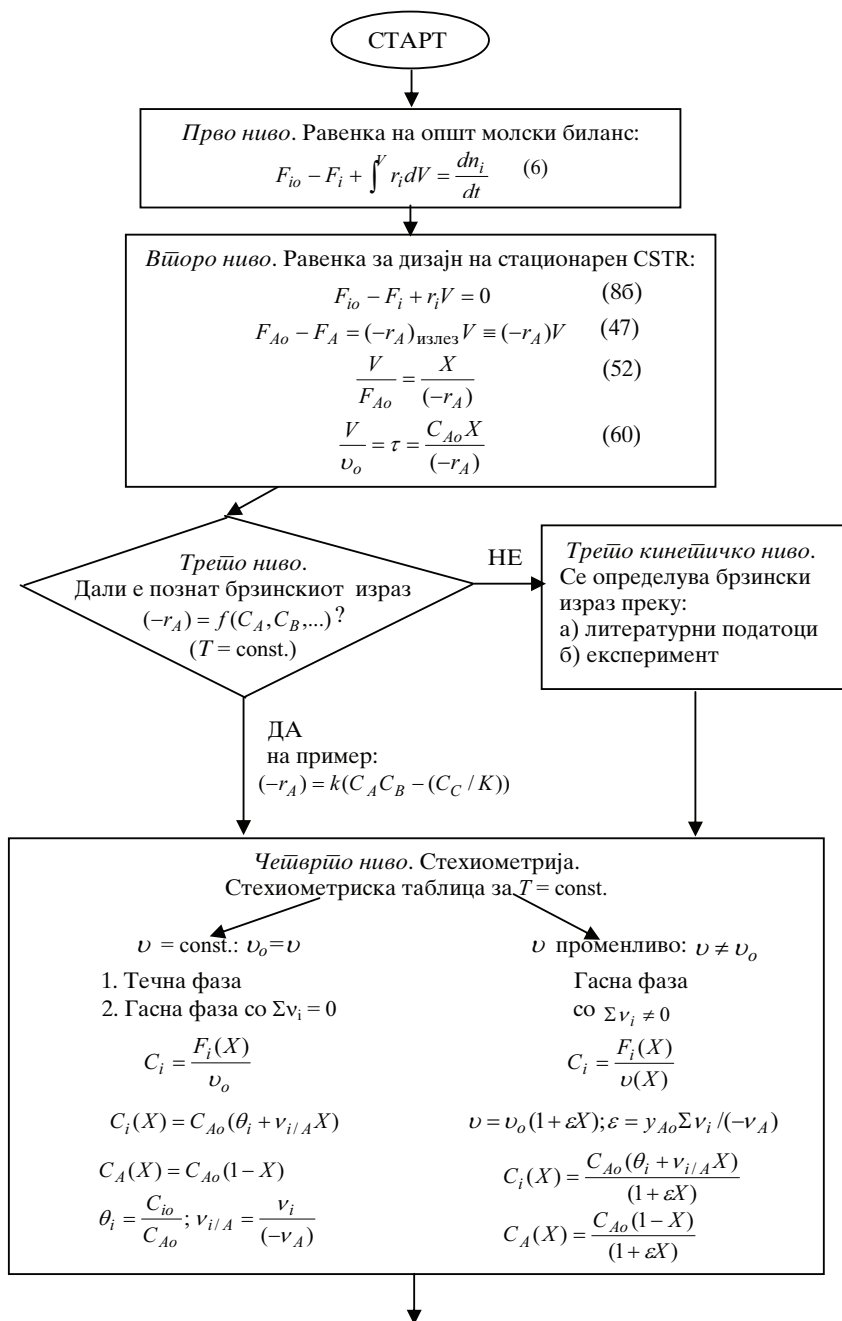
$$\frac{V_{CSTR}}{V_{BR}} = \frac{C_{Ao} X_{\text{крај}}}{(-r_A)_{\text{излез}}} \frac{1}{t_{\text{циклус}}} = \frac{C_{Ao} X_{\text{крај}}}{k C_{Ao} (1 - X_{\text{излез}})} \frac{1}{t_{\text{циклус}}} = \frac{X}{1 - X} \cdot \frac{1}{k t_{\text{циклус}}}.$$

Единствената проценка е дека за конверзии блиску до единица односот на волумените ќе биде поголем од единица, додека за ниски вредности на конверзијата овој однос ќе опаѓа и можеби ќе оди под единица! Производот од брзинската константа и времето на циклусот не би требало да има големо влијание, бидејќи овој производ го градат две со спротивни тенденции величини: колку е поголема вредноста на брзинската константа толку е пократко времето на реакцијата – брзи реакции и обратно. (Ќе видиме подоцна низ примерите!)

4.3.4. Алгоритам за дизајн на изотермен CSTR

На сликата 15 е претставена логичната структура за решавање проблеми од дизајн на изотермни реактори. Иако оваа структура се однесува на сите три типа идеални реактори, упатно и корисно е да се состават вакви алгоритми за секој реактор одделно. Сликата 16 ја покажува логичната структура со седумте полиња за изотермен шаржен реактор. Сега тоа ќе го направиме за идеален изотермен и стационарен CSTR (сл. 20). Иако CSTR е по конструкција ист со шаржниот реактор, математичкото прикажување е сосема различно. Сепак, некои полиња во логичната структура ќе бидат исти, а тоа се оние кои се однесуваат на кинетиката и стехиометријата.

Забелешка: За составување и следење на овој алгоритам се користат равенките за дизајн изведени во поглавјата 4.3.1 и 4.3.2 и релацијата стехиометрија–кинетика, заедно со стехиометриските таблици и сликата 13 од првиот дел.





Сл. 20. Логична структура за дизајн на изотермен CSTR

4.3.5. Графички дизајн на изотермен CSTR

Графичкиот дизајн на изотермен CSTR, впрочем како и на шаржен реактор, подразбира графичко претставување на равенката за дизајн. За да се изведе оваа операција, потребно е да се располага со брзински израз како зависност од температурата и составот во однос на оние учесници од кои зависи брзината на реакцијата. Брзинскиот израз можеме да го имаме како алгебарска равенка или пак за брзината на реакцијата да земаме податоци од реакционен план за разгледуваната реакција. Во првата варијанта и за изотермна работа на реакторот брзинскиот израз ќе го користиме само како зависност од составот, на пример преку конверзијата. Во втората варијанта, кога располагаме со реакционен план, вредностите за брзината на реакцијата за изотермна работа ќе ги прочитуваме само како функција од конверзијата по избраната изотерма.

Без да се определуваме за конкретна реакција, за секоја иреверзибилна или реверзибилна реакција со нормална кинетика и со вкупен ред $n > 0$, стартот на графичкиот дизајн започнува со оцена на зависноста на брзината на реакцијата ($-r_A$) од степенот на конверзија, без разлика на тоа која е избраната форма на равенката за дизајн. Така е бидејќи брзинскиот израз се содржи во секоја форма на равенката за дизајн. Кога станува збор за стационарен CSTR и за избор на равенка за дизајн (види го поглавјето 4.3.2), определбата би била помеѓу равенките (52) и (60), бидејќи еднакво се применуваат и за системи со константен и за системи со променлив волуменски проток (густина). Да се определиме за равенката (52):

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X}{(-r_A)}. \quad (52)$$

Графичкото претставување и интерпретација на равенката (52) се изведува преку цртање на зависноста на реципрочната вредност на брзината на реакцијата од степенот на конверзија:

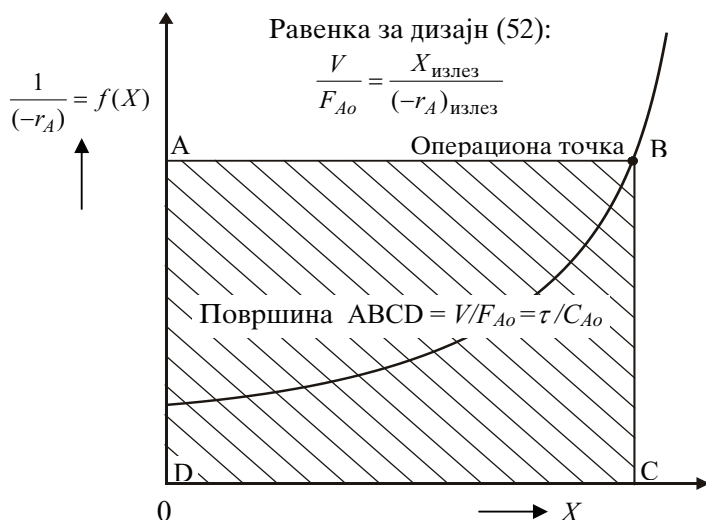
$$\frac{1}{(-r_A)} = f(X).$$

Секоја точка од оваа крива има координати $X - f(X)$, што значи дека секоја точка поединечно може да претставува вредност на степенот на конверзија во CSTR (и во неговата излезна струја) со соодветна брзина на реакција – нејзината реципрочна вредност. Според тоа, некоја точка на оваа крива ја претставува **стаационарната состојба во реакторот** и се нарекува „**операциона точка**“. На сликата 21 се претставени зависноста на реципрочната вредност на брзината на реакцијата од степенот на конверзија и интерпретацијата на равенката за дизајн (52).

Интерпретацијата на равенката (52) е следната: Ако влезната струја во реакторот претставува чист реактант или смеса од реактанти, тогаш влезните концентрации се најголеми, а степенот на конверзија е $X = 0$. Брзината на реакцијата за секоја нормална кинетика (брзината на реакција расте со зголемување на концентрацијата на реактантот/реактантите), пресметана за ваков услов, е најголема, додека нејзината реципрочна вредност е најниска. Во реакторот се случува моментална промена на составот, која изразена преку степенот на конверзија ќе биде некое X . Ова е вредност за X во реакторот и на неговиот излез, а брзината на реакцијата со ваква вредност на степенот на конверзија ќе биде пониска отколку пресметаната за влезни услови. Следува дека реципрочната вредност на брзината ќе биде повисока отколку пресметаната за $X = 0$. Избраната вредност на степенот на конверзија, која ќе ја претставува стационарната работа на CSTR, нека е, на пример, вредноста која на сликата 21 одговара на точката C, додека реципрочната вредност на брзината на реакцијата за оваа конверзија одговара на точката A. Овие вредности се координати на **операционата точка B**.

Производот на координатите на операционата точка, односно производот $(1/(-r_A)) \cdot X$ при операциони услови во реакторот, го претставува односот V/F_{Ao} за CSTR, согласно со равенката (52), и на сликата 21 одговара на површината ABCD.

Бидејќи секоја точка на кривата $f(X)$ на сликата 21 може да биде операциона точка на CSTR, за иреверзибилни и реверзибилни реакции со нормална кинетика ги имаме следниве интерпретации:



Сл. 21. Графичко претставување на зависноста на реципрочната вредност на брзината на реакцијата од степенот на конверзија. Интерпретација на равенката за дизајн (52)

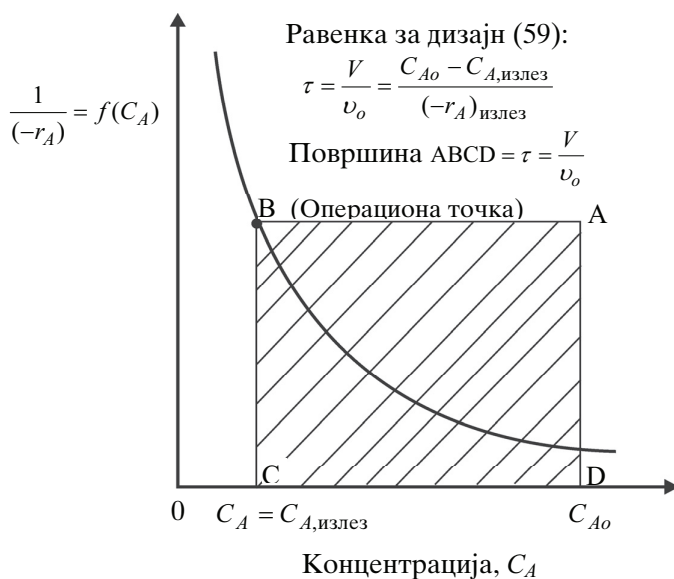
За *иреверзибилни* реакции при $T = \text{const.}$ брзината на реакцијата е најголема ако се пресмета на влезни услови во реакторот, кога концентрациите на реактантот/реактантите се најголеми. Потрошувачката на реактантот/реактантите значи намалување на брзината на реакцијата. Ако условите во реакторот се такви да се случува целосна потрошувачка на реактантот/реактантите, тогаш брзината на реакцијата паѓа на вредност нула. На сликата 21 кривата $f(X)$ подразбира обратно однесување: реципрочната вредност е најниска за влезни услови и со $X \rightarrow 1,0$ асимптотски ќе се доближува до бескрај $[1/(-r_A)] \rightarrow \infty$. Рационалниот дизајн на CSTR секако не би требало да се стреми кон гранични вредности на излезниот степен на конверзија, односно операционата точка не би требало да се стреми кон $X \rightarrow 1,0$. Од сликата 21 лесно може да се процени колку многу со мали промени на степенот на конверзија, доближувајќи се до $X \rightarrow 1,0$, ќе се зголемува површината ABCD. Ова за реакторот ќе значи нагло зголемување на потребниот волумен за секое наредно мало ΔX движејќи се кон $X \rightarrow 1,0$.

За реверзибилните реакции при $T = \text{const.}$ имаме слична анализа: брзината на реакцијата е најголема ако се пресмета на влезни услови во реакторот, кога концентрациите на реактантот/реактантите се најголеми. Потрошувачката на реактантот/реактантите значи намалување на брзината на реакцијата и, ако условите во реакторот се такви да се случува рамнотежа при избраната температура за изотермна работа, тогаш брзината на реакцијата паѓа на вредност нула. На сликата 21 кривата $f(X)$ почнува со најниската вредност на $X = 0$ и, со $X \rightarrow X_{\text{рамн.}}$, асимптотски ќе се доближува до бескрај, $[1/(-r_A)] \rightarrow \infty$. И за реверзибилните реакции рационалниот дизајн на CSTR не би требало да се стреми кон рамнотежна конверзија, односно операционата точка не би требало да биде во близина на $X \rightarrow X_{\text{рамн.}}$, бидејќи тоа би значело непотребно зголемување на волуменот на реакторот.

Графички интерпретации на равенката (52) можат да се направат за секоја конкретна реакција со нејзина специфична кинетика. Цртањето на кривата на реципрочната вредност на брзината на реакција може да се направи со примена на алгебарска форма на брзинскиот израз за разгледуваната реакција. Графичкиот дизајн ќе значи „да се застане“ на некоја точка на таа крива, која ќе ја претставува или која сакаме да ја претставува стационарната работа на реакторот. Ако пак за разгледуваната реакција немаме алгебарска форма за брзинскиот израз, а го имаме нејзиниот реакционен план, како, на пример, оној прикажан на сликата 18, тогаш ќе го користиме реакциониот план. Ова значи дека за изотермна работа во реакциониот план се црта линијата $T = \text{const.}$ и по таа линија ја определуваме операционата точка на CSTR. Информацијата што ја добиваме е прочитаната вредност за брзината на реакцијата и за степенот на конверзија на избраната температура. Овие податоци се заменуваат во равенката за дизајн и се пресметува потребниот волумен на реакторот за таква стационарна работа. Но ако се прави анализа на перформансата на постоен CSTR, тогаш со прочитаните податоци за брзината на реакцијата и за степенот на конверзија од реакциониот план се црта крива за зависноста на реципрочната вредност на брзината од конверзијата, како на сликата 21.

На оваа линија се определува операциона точка која ќе даде површина ABCD колку што е односот V/F_{Ao} на постојниот реактор.

На сликата 22 е претставена графичка интерпретација на специјален облик на равенката за дизајн на CSTR (равенката (59)), која се однесува само на системи со константна густина или константен волуменски проток.



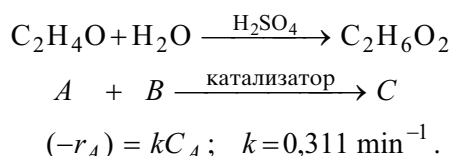
Сл. 22. Графичка итерпретација на равенката за дизајн (59)

Интересна е споредбата на сликите 17 и 21 за иста реакција: за ист краен ефект во шаржниот реактор и ист излезен ефект од CSTR (ист степен на конверзија) времето на реакција е помало од волуменското време! Би требало да е јасно: во шаржниот реактор промената на составот е континуирана со времето, така се менува и брзината на реакцијата, додека кај CSTR брзината на реакцијата се однесува на излезни услови, а тоа значи дека реакторот работи со најниската брзина. Нормално е волуменското време да биде поголемо од времето на реакција во шаржниот реактор.

4.3.6. Примери за дизајн на изотермни CSTR

Пример 1

Продукџијата на етиленгликол се одвива во течна фаза во изотермен стационарен CSTR. Реакџијата е катализирана со сулфурна киселина која во реакторот се додава како воден раствор заедно со воден раствор на етиленоксид. Стехиометријата на реакџијата и брзинскиот израз се како што следи:



Водниот раствор на етиленоксидот со концентраџија од 16,03 mol/l и водниот раствор на сулфурната киселина со концентраџија од 0,9 %w/w, со еднакви волуменски протоци, се мешаат пред да влезат во реакторот. Ако сакаме излезниот ефект од реакторот да биде 80% конверзија на етиленоксидот, да се пресмета колкав треба да биде волуменот на CSTR за да се постигне производност на етиленгликол од 2786,2 mol/min.

Решение:

За да го пресметаме потребниот волумен на реакторот кој ќе ја обезбедува зададената производност, и тоа со излезен ефект од 80% конверзија на етиленоксидот, ќе ја примениме равенката за дизајн (52) или изразот (64). Во секој случај треба да ја проследиме методологијата за дизајн на изотермен CSTR, која е дадена на сликата 20. До изборот на равенката за дизајн ние сме ги исполниле *џрвоџо* и *виџорџо* ниво:

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X_{\text{излез}}}{(-r_A)_{\text{излез}}}. \quad (52)$$

Во равенката (52) имаме четири величини од кои волуменот на реакторот е таа што се пресметува, значи е непознатата. Оттука следува дека другите три величини мора да се познати: влезниот молски проток на реактантот ќе го определиме преку

изразот за производност на реакторот (63); излезниот степен на конверзија е познат, додека брзината на реакцијата ќе ја изразиме преку степенот на конверзија и со тоа ќе биде позната и таа вредност. Молскиот проток на етиленоксидот на влезот во реакторот мора да биде таков да ја обезбедува зададената производност:

$$Pr(C) = F_C = \frac{v_C}{(-v_A)} F_{Ao} X = \frac{1}{-(-1)} F_{Ao} X \quad (63)$$

$$2786,2 \text{ mol/l} = F_{Ao} \cdot 0,8$$

$$F_{Ao} = 3482,75 \text{ mol/l}$$

Следниот чекор се однесува на *петто ниво* од алгоритмот: Дали го знаеме брзинскиот израз или треба да се определува? Бидејќи брзинскиот израз е познат, станува збор за линеарна кинетика, односно за брзина на реакција од прв ред (не е ни чудно, бидејќи реакцијата се одвива во воден раствор кога водата е еден од реактантите!), се оди на *четврто ниво* каде што се подготвува замена на *молската концентрација со степенот на конверзија*. Бидејќи е реакцијата во течна фаза, одиме по левата страна од четвртото ниво на алгоритмот и за молската концентрација на етиленоксидот ќе ја имаме релацијата:

$$v = v_o; \quad C_A = C_A(X) = C_{Ao}(1 - X).$$

Петто ниво е комбинација на кинетиката со стехиометријата, односно на третото и четвртото ниво:

$$(-r_A) = kC_A = kC_{Ao}(1 - X) \equiv f(X).$$

Шестто ниво е комбинацијата на равенката за дизајн (второто ниво) со брзинскиот израз од петтото ниво:

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X_{\text{излез}}}{(-r_A)_{\text{излез}}} = \frac{X_{\text{излез}}}{f(X_{\text{излез}})} = \frac{X_{\text{излез}}}{kC_{Ao}(1 - X_{\text{излез}})}.$$

Во последниов облик на равенката за дизајн се појавува влезната концентрација на реактантот *A* (етиленоксидот), а таа вредност не е директно позната. Или C_{Ao} го комбинираме со F_{Ao} и определуваме волуменски проток на влезот во реакторот (од

двете струи) или пак ја пресметуваме вредноста на C_{Ao} ! Сеедно. Ја знаеме концентрацијата на етиленоксидот во неговиот воден раствор:

$$C_{Aoi} = 16,03 \text{ mol/l},$$

а бидејќи овој воден раствор се меша со водниот раствор на сулфурната киселина пред реакторот, при што и двата раствора се додаваат со еднакви волуменски протоци, јасно е дека ќе се случи разредување на етиленоксидот, и тоа на половина:

$$C_{Ao} = \frac{C_{Aoi}}{2} = \frac{16,03}{2} = 8,015 \text{ mol/l}.$$

Ако сакаме да ги дознаеме вредностите за волуменските протоци на секој влезен воден раствор, како и на смесата пред реакторот, ќе ги направиме следниве пресметки:

$$\frac{F_{Ao}}{C_{Ao}} = v_o = \frac{3482,75 \text{ mol/min}}{8,015 \text{ mol/l}} = 434,5 \text{ l/min},$$

$$v_o = v_{Ao} + v_{Bo}; \quad v_{Ao} = v_{Bo} = 434,5 / 2 = 217,25 \text{ l/min}.$$

Седмото ниво е и последното: се решава равенката за дизајн и се пресметува потребниот волумен на реакторот. Одговорот е:

$$V = \frac{F_{Ao} X_{\text{излез}}}{k C_{Ao} (1 - X_{\text{излез}})} = \frac{3482,75 \text{ mol/min} \cdot 0,8}{0,311 \text{ min}^{-1} \cdot 8,1015 \text{ mol/l} \cdot (1 - 0,8)}$$

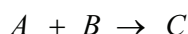
$$= 5590 \text{ литри} = 5,59 \text{ m}^3.$$

Реактор со дијаметар од 1,6 m и висина од 3 m би го задоволил овој услов: се добива волумен $V = 6 \text{ m}^3$? Да се потсетиме дека во равенката за дизајн волуменот се однесува на содржината во реакторот. Бидејќи се работи за реакција во течна фаза, тогаш волуменот на реакторот треба да биде нешто поголем од пресметаниот волумен на реакционата смеса во него. Во овој случај од $5,59 \text{ m}^3$!

Пример 2

Со овој пример намерата е реакцијата од примерот 1 од поглавјето 3.2.6 (шаржните реактори) да се изведе во стационарен CSTR! Притоа пресметката треба да се однесува на истата температура избрана за изотермна работа, со ист степен на конверзија на реактантот A и со иста производност.

Реакцијата за која станува збор е во течна фаза, со следната стехиометрија и кинетика:



$$(-r_A) = k_A C_A C_B; \quad k_A = 9,92 \cdot 10^{-3} \text{ (l/mol)/s}$$

Сега во CSTR влезната концентрација на реактантите е еднаква и треба да изнесува 0,15 mol/l; степенот на конверзија на излезот од реакторот треба да е 90%; производноста треба да биде 175 (mol C)/h. Колкав треба да биде волуменот на CSTR за тој да ја обезбеди бараната производност и да се спореди со волуменот на шаржниот реактор!

Решение:

Релацијата помеѓу производноста на CSTR и неговиот волумен е дадена со изразот (64):

$$V_{CSTR} = \frac{F_{Ao} X_{\text{излез}}}{(-r_A)_{\text{излез}}} = \frac{\frac{(-v_A)}{v_C} Pr(C)}{f(X)_{\text{излез}}}. \quad (64)$$

За да го употребиме овој израз, треба да го изразиме брзинскиот израз преку степенот на конверзија. Реакцијата е во течна фаза, така што за концентрациите на реактантите ќе ги имаме следниве релации со степенот на конверзија:

$$C_{Ao} = C_{Bo} = 0,15 \text{ mol/l},$$

$$C_A = C_B = C_{Ao} (1 - X).$$

Со замена на вака изразените концентрации во брзинскиот израз ќе се добие следново:

$$(-r_A)_{\text{излез}} = f(X)_{\text{излез}} = k_A C_A C_B = k_A C_A^2 = k_A C_{Ao}^2 (1 - X)^2.$$

Комбинирајќи со изразот (64), за волуменот на реакторот се добива:

$$V_{CSTR} = \frac{F_{Ao} X_{\text{излез}}}{(-r_A)_{\text{излез}}} = \frac{\frac{(-v_A)}{v_C} Pr(C)}{f(X)_{\text{излез}}} = \frac{\frac{1}{1} Pr(C)}{k_A C_{Ao}^2 (1-X)^2}$$

$$= \frac{(175 \text{ (mol C/h) / 3600) (mol C/s)}}{9,92 \cdot 10^{-3} \text{ ((l/mol)/s) } 0,15^2 (1-0,9)^2 \text{ (mol/l)}^2}$$

$$V_{CSTR} = 21778 \text{ литри} = 21,778 \text{ m}^3.$$

Сега да видиме колкави треба да бидат молскиот проток на реактантот A и волуменскиот проток на смесата на влезот во CSTR. Молскиот проток на реактантот можеме да го пресметаме преку дефиницијата за производност на овој реактор, изразот (63):

$$Pr(C) = F_C = v \cdot C_C = \frac{v_C}{(-v_A)} F_{Ao} X \quad (63)$$

или пак преку споредбата на двата реактора, релацијата (65):

$$Pr(C)_{CSTR} = Pr(C)_{BR}$$

$$F_{Ao} X = \frac{n_{Ao}}{t_{\text{циклус}}} X \left(= \frac{C_{Ao} V_{BR}}{t_{\text{циклус}}} X \right). \quad (65)$$

Ќе добиеме:

$$Pr(C) = F_C = \frac{v_C}{(-v_A)} F_{Ao} X = \frac{1}{1} F_{Ao} X,$$

$$F_{Ao} = \frac{Pr(C)}{X} = \frac{175}{0,9} = 194,44 \text{ mol/h.}$$

Истиот резултат се добива со релацијата (65), во која би ги замениле вредностите за волуменот на шаржниот реактор и времето на циклусот пресметани во примерот 1 за шаржните реактори (поглавјето 3.2.6):

$$F_{Ao}X = \frac{n_{Ao}}{t_{\text{циклус}}} X \left(= \frac{C_{Ao}V_{BR}}{t_{\text{циклус}}} X \right)$$

$$F_{Ao} = \frac{C_{Ao}V_{BR}}{t_{\text{циклус}}}$$

$$V_{BR} = 2830 \text{ литри} = 2,83 \text{ m}^3; t_{\text{циклус}} = (1,6 + 0,5) \text{ h}$$

$$F_{Ao} = \frac{0,15 \cdot 2830}{(1,68 + 0,5)} = 194,72 \text{ mol/h}$$

За волуменскиот проток на влезот во CSTR ќе пресметаме:

$$v_o = F_{Ao} / C_{Ao} = 194,44 / 0,15 = 1296,3 \text{ l/h} = 0,36 \text{ l/s.}$$

Конечно **да ѝ наїравиме сїоредбиїе:**

а) Волумените на двата реактора можеме да ги споредиме преку релацијата (66):

$$X_{\text{крај}} = X_{\text{излез}}$$

$$\frac{V_{CSTR}}{V_{BR}} = \frac{C_{Ao}X_{\text{крај}}}{(-r_A)_{\text{излез}}} \frac{1}{t_{\text{циклус}}} = \frac{C_{Ao}X_{\text{крај}}}{f(X)_{\text{излез}}} \frac{1}{t_{\text{циклус}}} \quad (66)$$

$$f(X)_{\text{излез}} = k_A C_{Ao}^2 (1 - X_{\text{излез}})^2$$

$$k_A = [9,92 \cdot 10^{-3} (\text{l/mol})/\text{s}] \cdot 3600 = 35,712 (\text{l/mol})/\text{h}$$

$$f(X)_{\text{излез}} = 35,712 (\text{l/mol})/\text{h} \cdot 0,15^2 (\text{mol/l})^2 (1 - 0,9)^2$$

$$= 8,03 \cdot 10^{-3} (\text{mol/l})/\text{h}$$

$$\frac{V_{CSTR}}{V_{BR}} = \frac{0,15 \cdot 0,9}{8,03 \cdot 10^{-3}} \frac{1}{(1,68 + 0,5)} = 7,7.$$

Или пак, односот на волумените на двата реактора едноставно ќе го добиеме ако ги поделиме волуменот на CSTR пресметан во овој пример со волуменот на шаржниот реактор пресметан во примерот 1 од поглавјето за шаржни реактори:

$$X_{\text{крај}} = X_{\text{излез}} \Rightarrow \frac{V_{\text{CSTR}}}{V_{\text{BR}}} = \frac{21778}{2830} = 7,7.$$

Произлегува дека, за да се обезбеди исто производство, проточниот реактор CSTR *џреба* да има 7,7 *џаџи џоџодем волумен од шаржниот реакџор* кој ќе работи континуирано (шаржите еднаподруго)!? Коментар?

б) Доколку се согласиме со ваков волумен на CSTR, да видиме што тоа значи на релацијата време на циклус/средно време на задржување:

Средното време на задржување во CSTR ќе биде колку и волуменското време (реакција во течна фаза):

$$\bar{t} \equiv \tau = V_{\text{CSTR}} / \nu_o = 21778 / 1296,3 = 16,8 \text{ h}.$$

Времето на реакција во шаржниот реактор за постигнување 90% конверзија е $t_r = 1,68 \text{ h}$, додека времето на еден циклус или шаржа е $1,68 + 0,5 = 2,18 \text{ h}$. Се добиваат следниве односи:

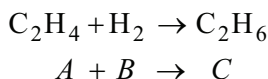
$$\frac{\tau}{t_{\text{циклус}}} = \frac{16,8}{2,18} = 7,7,$$

$$\frac{\tau}{t_r} = \frac{16,8}{1,68} = 10.$$

Зошто за оваа реакција би избирале CSTR кога еден шаржен реактор би бил со 7,7 пати помал волумен? Дали само големината на реакторот треба да одлучува при изборот? Дали има начин работата на CSTR да стане поефикасна (да се подигне нивото на брзината на реакцијата)? Еден обид со два CSTR поврзани во серија ќе покаже дека потребниот волумен се намалува на 6610 литри за истата производност и со сите други услови исти! Многу прашања, многу одговори! Сè на свое место – ние повторно ќе се навратиме на овој пример!

Пример 3

Реакцијата на хидрогенација на етилен се одвива во гасна фаза во изотермен стационарен CSTR:



Влезната струја во реакторот претставува смеса од 40 молски % етилен, 40 молски % водород и 20 молски % инерти, со вкупен молски проток од $F_{T0} = 1,5 \text{ mol/min}$ и волуменски проток од $v_o = 2,5 \text{ l/min}$. Реакцијата е иреверзибилна, од прв ред, и во однос на етиленот и во однос на водородот. На избраната температура за изотермна работа брзинската константа има вредност $k = 0,25 \text{ (l/mol)/min}$. Да се определи потребниот волумен на реакторот за да се добие излезна смеса со 60 молски % продукт, односно етан.

Решение:

Во овој пример имаме реакција во гасна фаза со променлив вкупен број молекули! Бидејќи реакцијата се изведува изотермно, а падот на притисокот низ реакторот е занемарлив, оваа промена ќе се одрази на волуменскиот проток односно густината: тие ќе се менуваат од влезот до излезот. За да го пресметаме потребниот волумен на реакторот, ќе ни треба равенка за дизајн на овој тип реактор. Согласно со алгоритмот за пресметка на изотермен стационарен CSTR, во второто ниво можеме да ја избираме равенката за дизајн. Обликот (52) се чини најпогоден. Но ако се пресметува волуменот на реакторот, тоа што ќе претходи е добивање брзински израз преку степенот на конверзија. Да одиме по логичната структура од сликата (20):

Второ ниво: равенка за дизајн,

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{X_{\text{излез}}}{(-r_A)_{\text{излез}}} = \frac{X_{\text{излез}}}{f(X_{\text{излез}})}.$$

Трето ниво: брзински израз (познат),

$$(-r_A)_{\text{излез}} = k_A C_A C_B.$$

Четврто ниво: стехиометрија,

$$v \neq v_o, \quad T = \text{const.}, \quad v = v(X) = v_o (1 + \varepsilon X),$$

$$C_i = C_i(X) = \frac{F_i(X)}{\nu(X)} = \frac{F_{Ao}(\theta_i + \nu_{i/A}X)}{\nu_o(1 + \varepsilon X)},$$

$$C_i(X) = \frac{C_{Ao}(\theta_i + \nu_{i/A}X)}{(1 + \varepsilon X)},$$

$$C_A(X) = \frac{C_{Ao}(1 - X)}{(1 + \varepsilon X)}.$$

Бидејќи составот на влезната струја е даден во молски проценти, тие се истовремено и молски удели, па за ε се добива:

$$\varepsilon = y_{Ao} \frac{\sum \nu_i}{-\nu_A} = 0,4 \frac{(1 - 1 - 1)}{1} = -0,4.$$

Сите наведени релации се земени од сликата 20. Можеме да избираме: да составиме стехиометриска таблица или веднаш да го употребиме изразот за $C_i(X)$. Сепак да составиме стехиометриска таблица:

	F_{io}	$F_i(\xi)$	$F_i(X)$	$C_i(X)$	$y_i(X)$
A	$F_{Ao} = 0,4 \cdot 1,5 = 0,6$	$F_A = F_{Ao} + \nu_A \xi = F_{Ao} - \xi$	$F_A = F_{Ao} - F_{Ao}X = F_{Ao}(1 - X)$	$C_A = \frac{F_{Ao}(1 - X)}{\nu_o(1 + \varepsilon X)} = \frac{C_{Ao}(1 - X)}{(1 - 0,4X)}$	$y_A = \frac{F_{Ao}(1 - X)}{F_{To}(1 - 0,4X)} = \frac{y_{Ao}(1 - X)}{(1 - 0,4X)}$
B	$F_{Bo} = 0,4 \cdot 1,5 = 0,6$	$F_B = F_{Bo} + \nu_B \xi = F_{Bo} - \xi$	$F_B = F_{Bo} - F_{Ao}X = F_{Ao}(1 - X)$	$C_B = \frac{F_{Ao}(1 - X)}{\nu_o(1 + \varepsilon X)} = \frac{C_{Ao}(1 - X)}{(1 - 0,4X)}$	$y_B = \frac{F_{Ao}(1 - X)}{F_{To}(1 - 0,4X)} = \frac{y_{Ao}(1 - X)}{(1 - 0,4X)}$
C	$F_{Co} = 0$	$F_C = F_{Co} + \nu_C \xi = \xi$	$F_C = F_{Ao}X$	$C_C = \frac{F_{Ao}X}{\nu_o(1 + \varepsilon X)} = \frac{C_{Ao}X}{(1 - 0,4X)}$	$y_C = \frac{F_{Ao}X}{F_{To}(1 - 0,4X)} = \frac{y_{Ao}X}{(1 - 0,4X)}$
I	$F_{Io} = 0,2 \cdot 1,5 = 0,3$	$F_I = F_{Io}$	$F_I = F_{Io}$	$C_I = \frac{F_{Io}}{\nu_o(1 + \varepsilon X)} = \frac{C_{Io}}{(1 - 0,4X)}$	$y_I = \frac{F_{Io}}{F_{To}(1 - 0,4X)} = \frac{y_{Io}}{(1 - 0,4X)}$
Σ	$\Sigma F_{io} = F_{To} = 2F_{Ao} + F_{Io} = 1,5$	$\Sigma F_i = F_T = F_{To} - \xi$	$F_T = F_{To} - F_{Ao}X = F_{To}(1 - y_{Ao}X) = F_{To}(1 - 0,4X)$	$C_T = \frac{F_{To} - F_{Ao}X}{\nu_o(1 + \varepsilon X)} = C_{To}$	$\Sigma y_i = 1,0$

каде што се:

- 1) $F_{io} = y_{io} F_{To}$;
- 2) $F_{Ao} = F_{Bo}$; $v_A = v_B \Rightarrow F_A = F_B$;
 $C_{Ao} = C_{Bo}$; $v_A = v_B \Rightarrow C_A = C_B$;
- 3) $X = (F_{Ao} - F_A) / F_{Ao}$; $F_{Ao} X = \xi$;
- 4) $v = v_o (1 + \varepsilon X) = v_o (1 - 0,4X)$;
- 5) $y_i = \frac{F_i(X)}{F_T(X)} = \frac{F_i(X)}{F_{To}(1 - y_{Ao} X)}$; $y_{Ao} = 0,4$.

Петтио ниво: кинетика+стехиометрија.

Податоците од стехиометриската таблица ги заменуваме во брзинскиот израз:

$$(-r_A)_{\text{излез}} = k_A C_A C_B = k_A \left[\frac{C_{Ao}(1-X)}{(1-0,4X)} \right]^2 = f(X_{\text{излез}}).$$

Шестто ниво: равенка за дизајн+кинетика+стехиометрија,

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X_{\text{излез}}}{f(X_{\text{излез}})} = \frac{X_{\text{излез}}(1-0,4X)^2}{k_A C_{Ao}^2 (1-X)^2}.$$

Седмо ниво: решавање на равенката за дизајн.

Очигледно, за да се реши равенката во смисла на пресметка на волуменот на реакторот, треба прво да ја пресметаме влезната концентрација на реактантите и да го знаеме излезниот степен на конверзија:

1) Влезна концентрација:

$$C_{Ao} = F_{Ao} / v_o = 0,6 (\text{mol/min}) / 2,5 (\text{l/min}) = 0,24 (\text{mol/l})$$

2) Излезната конверзија се пресметува од зададениот податок за излезниот молски удел на продуктот:

$$y_C = \frac{F_{Ao} X}{F_{To}(1-0,4X)} = \frac{y_{Ao} X}{(1-0,4X)};$$

$$y_C = 0,6 = \frac{0,4X}{(1-0,4X)} \Rightarrow X_{\text{излез}} = 0,9375.$$

Заменуваме во равенката за дизајн и го пресметуваме волуменот:

$$V = \frac{F_{Ao} X_{\text{излез}} (1 - 0,4X)^2}{k_A C_{Ao}^2 (1 - X)^2} = \frac{0,6 \cdot 0,9375 \cdot (1 - 0,4 \cdot 0,9375)^2}{0,25 \cdot 0,24^2 \cdot (1 - 0,9375)^2}$$

$$V = 3900 \text{ литри.}$$

Прашање: Што ќе се случеше ако се заборавеше фактот дека реакциониот систем е со променлив волуменски проток, односно со променлива густина? Еве вака:

$$C_A(X) = \frac{C_{Ao}(1 - X)}{(1 + \varepsilon X)} \Rightarrow C_{Ao}(1 - X);$$

$$f(X_{\text{излез}}) = \frac{k_A C_{Ao}^2 (1 - X)^2}{(1 - 0,4X)^2} \Rightarrow k_A C_{Ao}^2 (1 - X)^2;$$

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X_{\text{излез}}}{f(X_{\text{излез}})} = \frac{X_{\text{излез}}}{k_A C_{Ao}^2 (1 - X)^2}.$$

Излезниот степен на конверзија и во оваа варијанта е ист, 0,9375, нема причина да се промени. Впрочем можеме да провериме:

$$y_C = \frac{F_C}{F_T} = \frac{F_{Ao} X}{F_{To} - F_{Ao} X};$$

$$y_C = 0,6 = \frac{0,6X}{1,5 - 0,6X} \Rightarrow X_{\text{излез}} = 0,9375.$$

За волуменот на реакторот ќе добиеме:

$$V = \frac{F_{Ao} X_{\text{излез}}}{k_A C_{Ao}^2 (1 - X)^2} = \frac{0,6 \cdot 0,9375}{0,25 \cdot 0,24^2 (1 - 0,9375)^2}$$

$$V = 10000 \text{ литри.}$$

Коментар: Пресметавме поголем волумен затоа што се занемари фактот дека реакционата смеса се „собира“, со што

пак се смалува волуменскиот проток, а се зголемува времето на задржување. Значи, средното време на задржување е поголемо од волуменското време! Да ги направиме и овие дополнителни пресметки:

1) Волуменскиот проток на излезот од реакторот:

$$\begin{aligned} v &= v_o(1 - 0,4X) \\ &= 2,5(1 - 0,4 \cdot 0,9375) \\ &= 1,563 \text{ l/min.} \end{aligned}$$

Како што се гледа, волуменскиот проток се намалува на излезот од реакторот. Оваа промена е резултат само на промената на вкупниот број молекули. Бидејќи таа е негативна ($\sum \nu_i = -1$), густината на смесата и средното време на задржување ќе се зголемуваат!

2) Средното време на задржување во реакторот:

$$\bar{t} = V/v = 3900/1,563 = 2500 \text{ min}$$

3) Волуменското време:

$$\tau = V/v_o = 3900/2,5 = 1560 \text{ min}$$

4) Составот на излезната струја:

$$y_{A,\text{излез}} = \frac{y_{Ao}(1 - X)}{(1 - 0,4X)} = \frac{0,4(1 - 0,9375)}{(1 - 0,4 \cdot 0,9375)} = 0,04$$

$$y_{B,\text{излез}} = y_{A,\text{излез}} = 0,04$$

$$y_{C,\text{излез}} = 0,6$$

$$\begin{aligned} y_I &= \sum y_i - y_{A,\text{излез}} - y_{B,\text{излез}} - y_{C,\text{излез}} \\ &= 1 - 0,04 - 0,04 - 0,6 = 0,32 \quad (y_{Io} = 0,2 !) \end{aligned}$$

Количината на инерти не се променила, но секако се променил уделот на инертите.

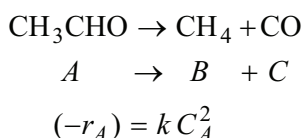
Пример 4

На високи температури декомпозицијата на ацеталдехид до метан и јаглеродмоноксид се случува во гасна фаза. Во такви

услови реакцијата е од втор ред во однос на алдехидот и, на некоја температура, има вредност од $k = 22,2 \text{ (l/mol)/min}$. Да се определи каков излезен степен на конверзија ќе се постигне во изотермен стационарен CSTR со волумен $V = 1500$ литри, ако влезниот масен проток на ацеталдехидот е $8,8 \text{ kg/min}$, а волуменскиот проток $2,5 \text{ m}^3/\text{min}$.

Решение:

Стехиометријата и кинетиката на реакцијата, во условите дефинирани со поставувањето на овој пример, се следните:



Сега треба да избереме равенка за дизајн во која сите величини кои се менуваат со случувањето на реакцијата ќе можат да се изразат преку степенот на конверзија. Ова е така бидејќи реакцијата е во гасна фаза со променлив вкупен број молекули. Го проследуваме алгоритмот за изотермен CSTR (сл. 20):

Второ ниво: равенка за дизајн,

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X_{\text{излез}}}{(-r_A)_{\text{излез}}} = \frac{X_{\text{излез}}}{f(X_{\text{излез}})}.$$

Трето ниво: брзински израз (познат),

$$(-r_A)_{\text{излез}} = k_A C_A^2.$$

Четврто ниво: стехиометрија,

$$\nu \neq \nu_o, \quad T = \text{const.}, \quad \nu = \nu(X) = \nu_o (1 + \varepsilon X),$$

$$C_i = C_i(X) = \frac{F_i(X)}{\nu(X)} = \frac{F_{Ao}(\theta_i + \nu_{i/A} X)}{\nu_o (1 + \varepsilon X)},$$

$$C_i(X) = \frac{C_{Ao}(\theta_i + \nu_{i/A} X)}{(1 + \varepsilon X)},$$

$$C_A(X) = \frac{C_{Ao}(1-X)}{(1+\varepsilon X)}.$$

Бидејќи влезната струја е чист и единствен реактант, неговиот молски удел е единица, па за ε се добива вредноста:

$$\varepsilon = y_{Ao} \frac{\sum \nu_i}{-\nu_A} = 1,0 \frac{1}{1} = 1,0.$$

Сите наведени релации се земени од сликата 20. Можеме да избираме: да составиме стехиометриска таблица или веднаш да го употребиме изразот за $C_A(X)$? Бидејќи во брзинскиот израз влегува само концентрацијата на реактантот A , ние можеме да го користиме искуството од примерот 3 и да се одлучиме за директна замена:

$$C_A(X) = \frac{C_{Ao}(1-X)}{(1+\varepsilon X)} = \frac{C_{Ao}(1-X)}{(1+X)}.$$

Петто ниво: кинетика+стехиометрија.

Молската концентрација $C_A(X)$ ја заменуваме во брзинскиот израз:

$$(-r_A)_{\text{излез}} = k C_{A,\text{излез}}^2 = k \left[\frac{C_{Ao}(1-X_{\text{излез}})}{(1+X_{\text{излез}})} \right]^2 = f(X_{\text{излез}}).$$

Шестто ниво: равенка за дизајн+кинетика+стехиометрија,

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X_{\text{излез}}}{f(X_{\text{излез}})} = \frac{X_{\text{излез}}(1+X_{\text{излез}})^2}{k C_{Ao}^2 (1-X_{\text{излез}})^2}.$$

Бидејќи се пресметува излезната конверзија, равенката за дизајн ќе ја преуредиме така да добиеме равенка во која конверзијата е единствената непозната. Ќе ја примениме и врската помеѓу волуменскиот и молскиот проток и, заради упростување, ќе ги изоставиме индексите „излез“:

$$X = \frac{V k C_{Ao}^2 (1-X)^2}{F_{Ao} (1+X)^2};$$

$$C_{Ao} = \frac{F_{Ao}}{v_o} \Rightarrow X = \frac{V k F_{Ao} (1-X)^2}{v_o^2 (1+X)^2};$$

$$K = \frac{V k F_{Ao}}{v_o^2} \Rightarrow X = K \frac{(1-X)^2}{(1+X)^2}.$$

Ја бараме нумеричката вредност на замената K :

$$F_{Ao} = \left(\frac{8,8 \text{ kg/min}}{44 \text{ kg/kmol}} 1000 \right) (\text{mol/min}) = 200 \text{ mol/min}$$

$$K = \frac{1500 (1) \cdot 22,2 (1/\text{mol})/\text{min} \cdot 200 \text{ mol/min}}{(2,5 \cdot 1000)^2 (1/\text{min})^2} = 1,066$$

Седмо ниво: решавање на равенката за дизајн.

Конечниот облик на равенката што ќе се решава е:

$$X^3 + (2-K)X^2 + (1+2K)X - K = 0$$

или

$$X^3 + 0,934 X^2 + 3,132 X - 1,066 = 0$$

За решавање на оваа полиномна кубна равенка најлесно е да се употреби некој солвер за алгебарски равенки, на пример од POLYMATH. Но може да се примени и методот „проба и грешка“, бидејќи непознатата, степенот на конверзија, може да има само позитивна вредност и тоа во рамките од 0 до 1,0. Но со овој метод нема да знаеме дали оваа равенка со нејзините коефициенти ќе има повеќе позитивни решенија. Ова упатува на повикување на некој метод за решавање полиномни равенки. Ако го користиме солверот за алгебарски равенки од POLYMATH, или кој било друг солвер, ќе добиеме одговор и за тоа колку позитивни решенија дава решаваната равенка. Во овој случај има само едно позитивно решение, и тоа е:

$$X_{\text{излез}} = 0,304.$$

Ако не ни се допаѓа решението, се прашуваме што би промениле за со постојниот реактор да добиеме повисок излезен

ефект, односно повисока конверзија. Кога се користи солвер, лесно се доаѓа до одговор: ќе менуваме што може да се менува и ќе добиваме нови решенија! Во овој случај кога не ги знаеме температурата ниту интервалот на температурата во кој ќе се случува реакцијата на начин кој е опишан со поставувањето на проблемот, а не ја знаеме ниту зависноста на брзинската константа од температурата, останува да се менуваат само влезните услови, и тоа оние кои се однесуваат на молскиот и волуменскиот проток. Со оваа промена би се променило волуменското време. Тоа што може да даде повисока конверзија е подолго време на задржување. За оваа реакција волуменското време и средното време на задржување не се исти бидејќи се менува вкупниот број молови, и тоа во позитивна смисла, $\sum \nu_i = 1,0$. За да го зголемиме средното време на задржување, треба да се намали излезниот проток. Но најнапред треба да ја видиме врската помеѓу волуменското и средното време на задржување, односно врската помеѓу волуменскиот проток на влезот и излезот од реакторот:

Волуменско време:

$$\tau = V / \nu_o = 1500 \text{ (l)} / 2500 \text{ (l/min)} = 0,6 \text{ min} .$$

Средно време на задржување:

$$\bar{t} = V / \nu$$

$$\nu = \nu_o (1 + \varepsilon X) = \nu_o (1 + X)$$

$$X = 0,304; \quad \nu = 2500(1 + 0,304) = 3260 \text{ (l/min)}$$

$$\bar{t} = 1500 \text{ (l)} / 3260 \text{ (l/min)} = 0,46 \text{ min} .$$

За да се зголеми средното време на задржување, треба да се намали вредноста на излезниот волуменски проток, а тоа можеме да го постигнеме со намалување на влезниот проток. Со примена на POLYMATH брзо и лесно би ги добиле следниве решенија:

$$1) \quad \nu_o = 2000 \text{ l/min} \Rightarrow X_{\text{излез}} = 0,333$$

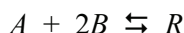
$$2) \quad \nu_o = 1000 \text{ l/min} \Rightarrow X_{\text{излез}} = 0,427$$

ИТН.

Добиените решенија се однесуваат на иста температура, односно иста вредност за количникот F_{Ao}/v_o (чист реактант).

Пример 5

Во изотермен стационарен CSTR со волумен $V = 6$ литри се одвива елементарна реверзибилна реакција во течна фаза со стехиометрија и кинетика:



$$(-r_A) = k_1 C_A C_B^2 - k_2 C_R \quad (\text{mol/l})/\text{min}$$

$$k_1 = 12,5 \text{ (l/mol)}^2 / \text{min}; \quad k_2 = 1,5 \text{ min}^{-1}$$

Реактантите се додаваат како две одвоени струи кои се мешаат на самиот влез во реакторот. Секоја струја е со ист волуменски проток, при што концентрацијата на реактантот во соодветната струја е $C_{Ao,i} = 2,8 \text{ mol/l}$ и $C_{Bo,i} = 1,6 \text{ mol/l}$. Ако се очекува излезна конверзија на лимитирачкиот реактант од 75%, каков мора да биде волуменскиот проток на влезните струи со реактантите?

Решение:

Најнапред да го определиме лимитирачкиот реактант:

1) Се определуваат нови влезни концентрации на двата реактанта добиени со мешањето на двете струи: тие едноставно ќе бидат половина од влезните концентрации на посебните струи (исти волуменски протоци):

$$C_{Ao} = 2,8 / 2 = 1,4 \text{ mol/l};$$

$$C_{Bo} = 1,6 / 2 = 0,8 \text{ mol/l};$$

$$C_{Ro} = 0$$

2) Од стехиометриската равенка и влезните концентрации во влезната реакциона смеса очигледен е кусок на реактантот B .

3) Произлегува дека лимитирачкиот реактант е реактантот B .

Следниот чекор е изборот на равенката за дизајн! Нормално е во овој пример да се однесува на лимитирачкиот реактант. Во првото ниво на логичната структура на сликата 20 равенката на молскиот биланс ја пишуваме во однос на реактантот B . За стационарен CSTR изведуваме равенка (86) и потоа равенката (52) во однос на B и стигнуваме на второто ниво.

Второ ниво: равенка за дизајн,

$$\frac{V}{F_{Bo}} = \frac{X_{B,\text{излез}}}{(-r_B)_{\text{излез}}} = \frac{X_{B,\text{излез}}}{f(X_{B,\text{излез}})}.$$

Трето ниво: брзински израз (познат),

$$(-r_A)_{\text{излез}} = k_1 C_A C_B^2 - k_2 C_R.$$

Брзинскиот израз во однос на лимитирачкиот реактант ќе го добиеме со примена на стехиометриската корелација за брзините:

$$\frac{r_i}{\nu_i} = R$$

$$\frac{r_A}{\nu_A} = \frac{r_B}{\nu_B} = \frac{r_R}{\nu_R}; \quad r_B = \frac{\nu_B}{\nu_A} r_A = \frac{-2}{-1} r_A$$

$$(-r_B) = 2(-r_A) = 2k_1 C_A C_B^2 - 2k_2 C_R$$

$$(-r_B) = 25C_A C_B^2 - 3C_R \text{ (mol/l)/min.}$$

Четврто ниво: стехиометрија.

Реакцијата се одвива во течна фаза, значи $\nu_o = \nu$, во кој случај молските концентрации се изразуваат како:

$$C_i(X) = \frac{F_i(X)}{\nu_o}.$$

Составуваме стехиометриска таблица:

	F_{io}	$F_i(\xi)$	$F_i(X_B)$	$C_i(X_B)$
A	F_{Ao}	$F_{Ao} - \xi$	$F_{Ao} - \frac{F_{Bo}}{2} X_B$	$C_A = C_{Ao} - \frac{C_{Bo}}{2} X_B = 1,4 - \frac{0,8}{2} 0,75 = 1,1$
B	F_{Bo}	$F_{Bo} - 2\xi$	$F_{Bo} - F_{Bo} X_B$	$C_B = C_{Bo} (1 - X_B) = 0,8 (1 - 0,75) = 0,2$
R	0	ξ	$\frac{F_{Bo}}{2} X_B$	$C_R = \frac{C_{Bo}}{2} X_B = \frac{0,8}{2} 0,75 = 0,3$

каде што:

$$1) X_B = (F_{Bo} - F_B) / F_{Bo}; \quad F_{Bo} X_B = 2\xi$$

$$2) C_i(X_B) = \frac{F_i(X_B)}{\nu_o}; \quad C_{io} = \frac{F_{io}}{\nu_o}$$

Петто ниво: кинетика+стехиометрија.

Податоците од стехиометриската таблица ги заменуваме во брзинскиот израз:

$$(-r_B)_{\text{излез}} = 25 C_{A,\text{излез}} C_{B,\text{излез}}^2 - 3 C_{R,\text{излез}} \quad (\text{mol/l}) / \text{min}$$

$$(-r_B)_{\text{излез}} = 25 \cdot 1,1 \cdot (0,2)^2 - 3 \cdot 0,3 = 0,2 \quad (\text{mol/l}) / \text{min}.$$

Шесто ниво: равенка за дизајн+кинетика+стехиометрија,

$$\frac{V}{F_{Bo}} = \frac{X_{B,\text{излез}}}{(-r_B)_{\text{излез}}} = \frac{0,75}{0,2} = 3,75$$

Седмо ниво: решавање на равенката за дизајн.

Овој чекор едноставно значи да го пресметаме F_{Bo} од шестото ниво и потоа да ги пресметаме волуменските протоци:

$$F_{Bo} = \frac{V}{3,75} = \frac{6}{3,75} = 1,6 \text{ mol}_B / \text{min};$$

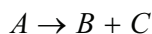
$$\nu_o = \frac{F_{Bo}}{C_{Bo}} = \frac{1,6}{0,8} = 2 \text{ (l/min)}; \quad \nu_{o,A} = \nu_{o,B} = \frac{\nu_o}{2} = 1 \text{ (l/min)}.$$

Значи, волуменските протоци на влезните струи со реактантите мора да бидат секој по 1 (l/min) ако сакаме да постигнеме 75% излезна конверзија на лимитирачкиот реактант.

Пример 6

Со овој пример ќе се анализира случувањето на една не-елементарна реакција во изотермен стационарен CSTR.

Станува збор за катализирана реакција во гасна фаза со стехиометрија:



и со кинетика која укажува дека брзината на реакцијата зависи и од други фактори покрај микрокинетичките (види за катализирани хетерогени реакции, четвртиот дел).

$$(-r_A) = \frac{k_1 C_A}{(1 + k_2 C_A)^2} \text{ (mol/m}^3\text{) / min;}$$

$$k_1 = 0,253 \text{ min}^{-1} ; k_2 = 0,429 \text{ m}^3/\text{mol}.$$

Волуменот на реакторот е $V = 60,64 \text{ m}^3$ и работи со влезна концентрација на реактантот $C_{Ao} = 68,7 \text{ mol/m}^3$ и влезен волуменски проток $\nu_o = 116,5 \text{ l/min}$. Да се определи каков е излезниот ефект од реакторот за изотермна работа на некоја температура T . Константите во брзинскиот израз се однесуваат на таа температура.

Решение:

Бидејќи кинетичкиот израз е комплексен, а реакцијата е во гасна фаза со променлив вкупен број молови, се очекува формулирањето на кинетичкиот израз преку степенот на конверзија да биде прилично комплексно. Затоа овој проблем можеме да го решиме на два начина:

а) Излезниот ефект да се пресметува директно како излезен степен на конверзија. Во оваа варијанта брзинскиот израз ќе треба да се трансформира во зависност од степенот на конверзија.

б) Излезниот ефект да се пресметува директно како излезна концентрација на реактантот. Во оваа варијанта брзинскиот израз би се користел како што е зададен.

Ќе ги направиме двете варијанти.

а) За да ја примениме равенката за дизајн (52),

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X_{\text{излез}}}{(-r_A)_{\text{излез}}} = \frac{X_{\text{излез}}}{f(X_{\text{излез}})},$$

најнапред треба брзинскиот израз да се трансформира во зависност од степенот на конверзија. Бидејќи стехиометријата на оваа реакција во гасна фаза со променлив вкупен број молекули и консеквентно со променлив волуменски проток е иста како во примерот 4, можеме без објаснување да го употребиме изразот за молска концентрација изведен таму:

$$C_A(X) = \frac{C_{Ao}(1-X)}{(1+\varepsilon X)}.$$

Бидејќи во реакторот се додава чист реактант, неговиот молски удел е единица, па следува:

$$y_{Ao} = 1,0; \quad \sum \nu_i = (1+1-1) = 1; \quad \varepsilon = y_{Ao} \frac{\sum \nu_i}{-\nu_A} = 1,0 \frac{1}{1} = 1,0.$$

Молската концентрација на реактантот A ќе биде:

$$C_A(X) = \frac{C_{Ao}(1-X)}{(1+\varepsilon X)} = \frac{C_{Ao}(1-X)}{(1+X)}.$$

Со замена на вака изразената концентрација во брзинскиот израз,

$$(-r_A) = \frac{k_1 C_A}{(1+k_2 C_A)^2} = \frac{k_1 \frac{C_{Ao}(1-X)}{(1+X)}}{\left(1+k_2 \frac{C_{Ao}(1-X)}{(1+X)}\right)^2},$$

и со внимателно средување до каде е изводливо ќе се добие следново:

$$(-r_A) = \frac{k_1 C_{Ao} (1 - X^2)}{(1 + X)^2 + 2k_2 C_{Ao} (1 - X^2) + k_2^2 C_{Ao}^2 (1 - X)^2} = f(X).$$

Сега брзинскиот израз како $f(X)$ го заменуваме во равенката за дизајн, при што ќе го изоставиме индексот „излез“, бидејќи и без него изразите се доволно комплексни:

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X}{f(X)},$$

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X}{\frac{k_1 C_{Ao} (1 - X^2)}{(1 + X)^2 + 2k_2 C_{Ao} (1 - X^2) + k_2^2 C_{Ao}^2 (1 - X)^2}}.$$

Тоа што треба понатаму да се направи е оваа алгебарска равенка внимателно да се среди и да се реши. Единствена непозната е степенот на конверзија. Се добива следнава полиномна кубна равенка:

$$aX^3 + bX^2 + cX - d = 0. \quad (I)$$

Коефициентите во равенката (I) се замена за следниве изрази:

$$\begin{aligned} a &= (1 - 2k_2 C_{Ao} + k_2^2 C_{Ao}^2) \\ b &= (2 - 2k_2^2 C_{Ao}^2 + Ak_1 C_{Ao}) \\ c &= (1 + 2k_2 C_{Ao} + k_2^2 C_{Ao}^2) \\ d &= Ak_1 C_{Ao} \\ A &= V / F_{Ao} \end{aligned}$$

Нумеричките вредности на коефициентите согласно со зададените податоци (условите на влезот во реакторот, волуменот на реакторот и избраната температура за изотермна работа), се:

$$C_{Ao} = 68,7 \text{ mol/m}^3$$

$$F_{Ao} = C_{Ao} v_o = 68,7 \cdot (116,5 \cdot 10^{-3}) = 8 \text{ mol/min}$$

$$A = V / F_{Ao} = 60,64 / 8 = 7,58$$

$$k_1 = 0,253 \text{ min}^{-1}$$

$$k_2 = 0,429 \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$a = 810,67$$

$$b = -1603,484$$

$$c = 928,56$$

$$d = 131,749$$

Следниот развој на равенката (I) го добиваме со замена на нумеричките вредности на коефициентите:

$$810,67 X^3 - 1603,484 X^2 + 928,56 X - 131,749 = 0. \quad (\text{II})$$

И конечно, равенката (II) ја делиме со коефициентот a ,

$$X^3 - 1,978 X^2 + 1,145 X - 0,1625 = 0. \quad (\text{III})$$

Решението на равенката (III) ќе го побараме со користење на солверот за алгебарски равенки од POLYMATH. Се добива следниов резултат, всушност 3 *позитивни корени за X*:

$$X_1 = 0,20989$$

$$X_2 = 0,79918$$

$$X_3 = 0,9689$$

Прашање: Кое е вистинското решение? Сите три! Па за-
рем не користевме равенка за стационарен CSTR?! Значи дека
реакторот CSTR има и своја посебност: *за изоџермна работа и*
за посебна кинетика можни се повеќе стационарни состојби.
Но значи ли тоа дека за време на континуирана работа на реак-
торот во еден момент ќе добиеме излезна конверзија од $\sim 0,2$, а
во следниот момент таа ќе скокне на $\sim 0,97$? Или обратно? Дали
не се поставува прашањето за нестабилна работа иако режимот
е стационарен?

6) Сега да ја разгледаме варијантата со молски концентрации наместо со степенот на конверзија: За да ја примениме равенката за дизајн (52),

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X_{\text{излез}}}{(-r_A)_{\text{излез}}} = \frac{X_{\text{излез}}}{f(X_{\text{излез}})}, \quad (52)$$

сè што е потребно е конверзијата да се изрази преку молската концентрација на реактантот.

Степенот на конверзија во системи со променлив волуменски проток (гасни реакциони системи со променлив вкупен број молекули) се изразува со равенката (50):

$$X_A \equiv X = \frac{F_{Ao} - F_A}{F_{Ao}}, \quad (50)$$

од која следува:

$$F_{Ao}X = F_{Ao} - F_A,$$

што ќе биде заменето во равенката (52). Понатаму молските протоци ги изразуваме преку концентрациите:

$$F_{Ao} = C_{Ao}v_o; \quad F_A = C_A v. \quad (57)$$

Со замена на изразите (57) во равенката за дизајн (52) се добива:

$$C_{Ao}v_o - C_A v = (-r_A)V. \quad (62)$$

Последниот чекор е да се најде израз за волуменски проток на излезот од реакторот преку познати величини (влезните услови) и величината што треба да биде единствена непозната, а тоа е концентрацијата на реактантот на излезот од реакторот. Исто така, во равенката (62) за брзината на реакцијата треба да се замени брзинскиот израз со молската концентрација на реактантот на излезот од реакторот.

Ако претпоставиме дека гасната реакциона смеса се однесува како идеален гас, дека падот на притисокот низ реакторот е занемарлив, тогаш за изотермна работа со примена на равенката на состојба ја добиваме релацијата:

$$\frac{\nu}{\nu_o} = \frac{F_T}{F_{To}}; \quad F_{To} \equiv F_{Ao}; \quad \nu = \nu_o \frac{F_T}{F_{Ao}}. \quad (\text{IV})$$

Вкупниот број молови на излезот од реакторот, F_T , се добива преку стехиометриската таблица:

	F_{io}	$F_i(\xi)$	$F_i(F_A)$
A	F_{Ao}	$F_A = F_{Ao} - \xi$ $\xi = F_{Ao} - F_A$	F_A
B	0	$F_B = \xi$	$F_{Ao} - F_A$
C	0	$F_C = \xi$	$F_{Ao} - F_A$
Σ	$F_{To} = F_{Ao}$	$F_T = F_{Ao} + \xi$	$F_T = 2F_{Ao} - F_A$

Ги комбинираме изразите (57), (IV) и стехиометриската таблица:

$$\nu = \nu_o \frac{2F_{Ao} - F_A}{F_{Ao}}; \quad \nu = \frac{F_A}{C_A} \Rightarrow F_A = \frac{2\nu_o C_A}{1 + \frac{C_A}{C_{Ao}}} \\ \nu = \frac{F_A}{C_A} = \frac{2\nu_o C_{Ao}}{C_{Ao} + C_A} = \frac{2F_{Ao}}{C_{Ao} + C_A}. \quad (\text{V})$$

Брзинскиот израз и изразот (V) ги заменуваме во равенката за дизајн (62):

$$C_{Ao}\nu_o - C_A\nu = (-r_A)V; \\ F_{Ao} - C_A \frac{2F_{Ao}}{(C_{Ao} + C_A)} = V \frac{k_1 C_A}{(1 + k_2 C_A)^2}. \quad (\text{VI})$$

Во равенката (VI) како непозната се појавува само излезната молска концентрација на реактантот. По средување се добива конечниот облик на полиномната кубна равенка:

$$k_2^2 C_A^3 + \left(\frac{k_1 V}{F_{Ao}} - k_2^2 C_{Ao} + 2k_2 \right) C_A^2 + \left(\frac{k_1 C_{Ao} V}{F_{Ao}} - 2k_2 C_{Ao} + 1 \right) C_A - C_{Ao} = 0,$$

односно со нумеричките вредности за k_1 , k_2 , V , C_{Ao} и F_{Ao} ,

$$C_A^3 - 53,6228 C_A^2 + 400,705 C_A - 373,288 = 0. \quad (\text{VII})$$

Решението на равенката (VII) ќе го побараме со користење на солверот за алгебарски равенки од POLYMATH. Се добива следниов резултат, всушност 3 џозиџивни корени за C_{Ao} :

$$C_{A1} = 1,086 \text{ mol/m}^3$$

$$C_{A2} = 7,657 \text{ mol/m}^3$$

$$C_{A3} = 44,88 \text{ mol/m}^3$$

Коментџар: За стационарниот режим на работа на разгледуваниот CSTR се добиени три решенија – 3 стационарни состојби. Во отсуство на термички ефекти, вакво решение може да биде резултат само на необична кинетика на реакџијата. Ако се анализира зависноста $(-r_A) = f(C_A)$, ќе се констатира дека: $(-r_A)$ започнува со вредност соодветна на концентраџијата C_{Ao} , потоа со смалување на C_A брзината расте до максимална вредност, па опаѓа до нула. Кај нормалните кинетики со смалување на концентраџијата на реактантот брзината само опаѓа! Од друга страна, концентраџијата на реактантот во реакторот, во стационарен режим на работа, може само да се намали. Оттука произлегува дека во CSTR се можни повеќе решенија, односно стационарни состојби. Не е можно само врз база на анализата на стационарниот режим на работа на реакторот да се определи која од стационарните состојби актуелно се одржува во реакторот. Анализата мора да биде базирана на равенката на молскиот биланс за нестационарна работа на реакторот, и тоа за различни почетни услови. Имено, не е сеедно со каква содржина ќе започне работата на реакторот: дали ќе биде наполнет со чист реактант (каква што е влезната струја во реакторот) или со некој инертен гас. За да се открие влијанието на составот на почетната смеша во реакторот врз стационарните состојби, потребно е да

се анализираат смеси со иницијални концентрации на реактантот во интервалот $C_{Ai} = 0$ до $C_{Ai} = C_{Ao} = 68,7 \text{ mol/m}^3$. За условите на работа на реакторот во овој пример ќе се потврдат како актуелни само стационарните состојби со најниската и највисоката конверзија, и тоа: 1) за иницијални концентрации на реактантот од $C_{Ai} < 5 \text{ mol/m}^3$ работата на реакторот брзо се стационарира со вредност за излезната концентрација од $C_{A,\text{излез}} = 1,086 \text{ mol/m}^3$ ($X_{\text{излез}} = 0,9689$) и 2) за иницијални концентрации $C_{Ai} > 10 \text{ mol/m}^3$, па сè до $68,7 \text{ mol/m}^3$, работата на реакторот бавно се стационарира со вредност за излезната концентрација од $C_{A,\text{излез}} = 44,88 \text{ mol/m}^3$ ($X_{\text{излез}} = 0,20989$). Бидејќи саканото решение е стабилна стационарна работа на реакторот со висока конверзија на реактантот, за актуелно да се одржува ваква состојба реакторот својата работа треба да ја започне со содржина со ниска концентрација на реактантот. Добро решение би било за почеток на работа реакторот да е исполнет само со инертен гас (види го примерот 3 во поглавјето 8.1).

Пример 7

Со овој пример ќе се анализираат кинетички податоци добиени во изотермен стационарен CSTR и ќе се изврши нивна обработка.

Чист реактант A , во гасна фаза и со концентрација $C_{Ao} = 100 \text{ milimol/l}$, се додава во лабораториски CSTR со волумен $V = 0,1$ литри, во кој се случува димеризација: $2A \rightarrow R$. Менуван е волуменскиот проток на влезот во реакторот и мерена е излезната концентрација на реактантот. Добиени се следниве експериментални резултати:

Број на експеримент	1	2	3	4
Влезен проток, ν_o (l/h)	10,0	3,0	1,2	0,5
$C_{A,\text{излез}}$ (milimol/l)	85,7	66,7	50	33,4

Со обработка на експерименталните кинетички податоци да се открие каков е брзинскиот израз за оваа димеризација!

Решение:

Бидејќи кинетичките податоци се добиени во CSTR, тоа значи дека за нивна обработка ќе ја примениме равенката за дизајн на овој тип реактор, равенката (52):

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X}{(-r_A)}.$$

Ова е второто ниво од алгоритмот за решавање изотермни CSTR (сл. 20). Во равенката степенот на конверзија и брзината на реакција се однесуваат на излезот од реакторот. Мерена е излезната концентрација на реактантот од која можеме да го изразиме излезниот степен на конверзија. Но одговорот на прашањето од третото ниво од алгоритмот, дали го знаеме брзинскиот израз, е: не го знаеме. Значи, одиме на третото кинетичко ниво и брзината на реакција ја определуваме од кинетичките податоци. Брзината на реакција ќе ја третираме како непозната во равенката за дизајн. За таа цел равенката ја препишуваме вака:

$$(-r_A) = \frac{F_{Ao}X}{V} = \frac{C_{Ao}v_oX}{V}. \quad (I)$$

Четвртото ниво, иако не го знаеме брзинскиот израз, значи дека сепак треба да го проследиме, а тоа е да ја употребиме стехиометријата за да го изразиме степенот на конверзија! Реакцијата е во гасна фаза со променлив вкупен број молови, па за изотермни услови релацијата помеѓу молската концентрација и степенот на конверзија е следната:

$$v \neq v_o, \quad T = \text{const.}, \quad v = v(X) = v_o(1 + \varepsilon X),$$

$$C_i = C_i(X) = \frac{F_i(X)}{v(X)},$$

$$\varepsilon = y_{Ao} \frac{\sum v_i}{(-v_A)}.$$

Молската концентрација на реактантот A ќе гласи вака:

$$C_A(X) = \frac{C_{Ao}(1-X)}{(1+\varepsilon X)}, \quad \varepsilon = y_{Ao} \frac{\sum v_i}{-v_A} = 1 \frac{1-2}{2} = -0,5,$$

$$C_A(X) = \frac{C_{Ao}(1-X)}{(1-0,5X)} \equiv C_A,$$

додека степенот на конверзија ќе биде:

$$X = \frac{C_{Ao} - C_A}{C_{Ao} - 0,5C_A}. \quad (\text{II})$$

Со изразот (II) ги пресметуваме сите X од мерените C_A , додека преку равенката (I) ги пресметуваме сите $(-r_A)$. Резултатите ги поместуваме во табела (табелата што следи со зададените, мерените и пресметаните вредности).

На пример, за првата мерена вредност:

$$v_o = 101/\text{h} \text{ и } C_{A,\text{излез}} = 85,7 \text{ milimol/l}$$

$$X = \frac{100 - 85,7}{100 - 0,5 \cdot 85,7} = 0,25$$

$$(-r_A) = \frac{C_{Ao} v_o X}{V} = \frac{100 \cdot 10 \cdot 0,25}{0,1} = 2500 \text{ (milimol/l)/h}$$

итн.

Имајќи ги паровите вредности C_A и $(-r_A)$, сега можеме да ги тестираме експерименталните податоци. За таа цел ќе мораме да претпоставиме кинетички израз. Притоа можеме постепено да одиме со претпоставките: прво да пробаме со кинетика од прв ред, па ако не се сложат кинетичките податоци, да претпоставиме кинетика од втор ред, итн., сè додека не добиеме брзински израз со кој се сложуваат експерименталните кинетички податоци. Но наместо тоа можеме веднаш да претпоставиме кинетика од n -ти ред (единствен е реактантот!):

$$(-r_A) = k \cdot C_A^n,$$

чиј линеарен облик изгледа вака:

$$\log(-r_A) = \log(k) + n \cdot \log(C_A). \quad (\text{III})$$

Понатаму ги пресметуваме двете последни колони во табелата и цртаме график од кој, ако се добие права линија низ точките, ќе ги пресметаме брзинската константа и редот на реакцијата по позната процедура.

Табела со зададени, мерени и пресметани вредности:

Број на експеримент	Мерени вредности		Пресметни вредности			
	ν_0	$C_{A, \text{излез}}$	X од (II)	$(-r_A)$ од (I)	$\log C_A$	$\log(-r_A)$
1	10,0	85,7	0,25	2500	1,933	3,398
2	3,0	66,7	0,50	1500	1,824	3,176
3	1,2	50,0	0,667	800	1,669	2,903
4	0,5	33,4	0,80	400	1,522	2,602

Експерименталните кинетички податоци претставени во графикот $\log(-r_A) = f(\log C_A)$ даваат сосема задоволителна права линија (графикот не е претставен тука). Редот на реакцијата можеме да го определиме по графички пат од наклонот на правата, но можеме и вака да го претставиме:

$$\text{наклон} = n = \frac{\Delta \log(-r_A)}{\Delta \log C_A} = \frac{3,398 - 2,602}{1,933 - 1,522} = 1,937.$$

За редот на реакцијата усвојуваме вредност $n \cong 2$. Понатаму, согласно со равенката (III), со оваа вредност за n и со податоците од секој ред во табелата се пресметуваат 4 вредности на брзинската константа. Нивната средна вредност е:

$$k = 0,34 \text{ (l/milimol)/h.}$$

На крајот, брзинскиот израз што го баравме е:

$$(-r_A) = 0,34 C_A^2 \text{ (milimol/l)/h.}$$

Коментари: Ако го игнорираме фактот дека волуменскиот проток се менува, односно дека се работи за систем со променлива густина, тогаш обработката би ја правеле со $\varepsilon = 0$ и $C_A = C_{A0}(1-X)$. Како резултат би добиле ред на реакција $n = 1,6$ и брзинска константа $k = 1,1 \text{ (l/milimol)/h}$. Провери што ќе се случи ако ваква кинетика се примени во равенката за дизајн!

5. ИЗОТЕРМЕН ИДЕАЛЕН ЦЕВЕН РЕАКТОР (PFR)

Карактеристиките на идеалниот цевен реактор се дадени во поглавјето 1.4.3, а за примената на цевните реактори станува збор во поглавјето 1.5. Ќе ги повториме битните карактеристики на идеалниот цевен реактор:

1) Моделот на протекувањето е клипно течење што се постигнува со протекување со релативно голема брзина (високи Reynolds-ови броеви, $Re > 10^4$).

2) Нема аксијално мешање, додека радијалното мешање по напречен пресек е комплетно.

3) Својствата на флуидот (реакционата смеса) за стационарен режим се менуваат континуирано само во аксијална насока, а се униформни по напречен пресек (на дадена аксијална положба).

4) Бидејќи секој елемент од флуидот при поминување низ реакторот се однесува како затворен систем (поради отсуството на аксијално мешање), сите елементи ќе имаат и исто време на задржување во реакторот.

5) Волуменот на елементот може да се менува и како последица на тоа брзината на струењето ќе се менува континуирано во аксијален правец. Ова е случај со гасните реакциони системи со променлив вкупен број молекули.

Цевните реактори за комерцијални цели се користат за големотонажни производства, но се применуваат и како лабораториски реактори или пилот-реактори за добивање податоци за дизајн, односно проектни податоци. За гасните реакциони системи овие реактори се првиот избор, но се користат и за реакции во течна фаза. Цевните реактори се, исто така, најчест избор за хетерогените реакции, особено за хетерогените каталитички процеси (со цврст катализатор).

Процесниот дизајн, типично, подразбира определување на големината на реакторот за постигнување специфициран капацитет со зададена брзина на производство. Под големина се подразбира волуменот на реакторот (хомогени реакциони системи), масата на катализаторот (каталитички реактори) и слично. Потоа од овој податок се определува дијаметарот и должината на цилиндричната цевка која го претставува реакторот или должината и бројот на цевките со даден дијаметар за повеќецевен реактор.

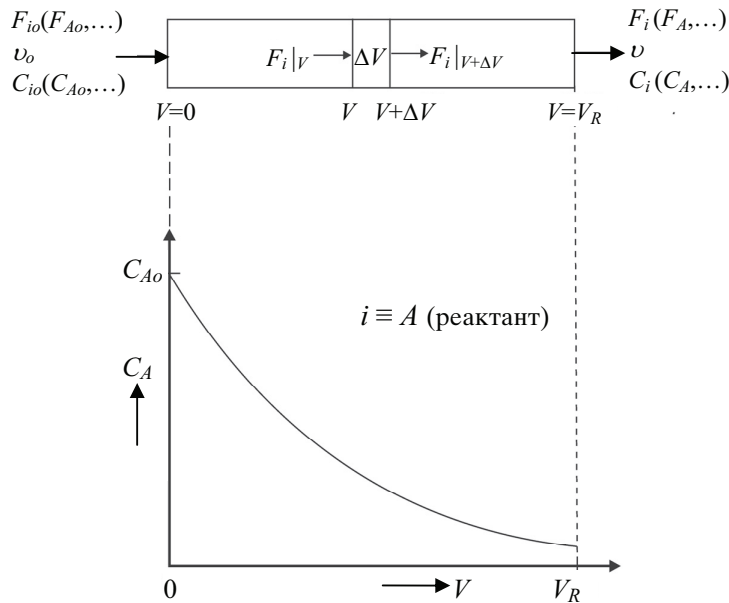
Кога падот на притисокот поради отпорите од триење кај цевните реактори е значителен, нивниот дизајн треба да ги вклучи и овие ефекти. За таа цел се применува билансна равенка за ентитетот количество движење. Падот на притисокот кај хомогените цевни реактори главно се занемарува, освен кога тие се со голема должина и со голема брзина на струењето (на пример реакторот за дехидрогенација на етан!). Падот на притисокот кај хетерогените цевни реактори не би требало да се занемарува, бидејќи е значителен во секој случај.

За да се дизајнира реактор од овој тип или да се анализира перформансата на постоен цевен реактор, потребна е равенка за дизајн. Во поглавјата што следат ќе се задржиме на идеалниот цевен реактор во стационарен режим на работа, бидејќи реакторот е проточен (континуиран) и тоа е неговиот најдолг период на работа. Исто така, за сите варијанти на примена на равенката за дизајн ќе се задржиме на простите хомогени реакциони системи, оние кои се опишуваат со една стехиометриска равенка и еден брзински израз. За реакторот ќе ја користиме кратенката PFR (Plug Flow Reactor).

5.1. Равенка за дизајн на PFR

Равенката за дизајн или равенката за перформанса на идеален цевен реактор се изведува од општ молски биланс (равенката (6)) применет на систем со диференцијален волумен (промените во овој тип реактор се континуирани во аксијална насока). Изведувањето на равенката за дизајн на идеален цевен реактор за нестационарен и стационарен режим на работа е пока-

жано во поглавјето 1.4.3, равенките (14) и (15). На ова место, како што веќе се определевме, ќе ја повториме изведбата само за *стационарен режим на работа на реакторот*, и тоа заменувајќи ја координатата z (должина) со координата V (волумен) (сл. 6). Значи, равенката (6) ја применуваме за диференцијален волумен на системот, односно на реакторот, ΔV . Овој диференцијален волумен е фиксен и гледаме што се случува со елемент од флуидот кој поминува низ него. Ваков диференцијален волумен може да се замисли или апроксимира како диференцијален CSTR лоциран на положба V во PFR, која е дефинирана во однос на фиксираниот координатен систем на влезот во реакторот, $z = 0$; $r = 0$ (PFR како бесконечна серија од диференцијални CSTR; Euler-ов приод, поглавјето 1.2). Понатаму, секое ΔV на одредена положба во реакторот ќе содржи флуид (реакциона смеса) со ист состав! Ако волуменот на реакторот е V_R , тогаш ΔV во реакторот е лоциран на положба која одговара на волумен V , како на сликата 23:



Сл. 23. Скица на PFR заедно со елементите потребни за изведување на равенката за дизајн. Концентрациски профил на реактантот A

Општиот молски биланс, равенката (6), е изведен за учесникот во реакцијата A_i , за прост реакционен систем и за стехиометрија на реакцијата како општата стехиометриска равенка, $\sum \nu_i A_i = 0$,

$$F_{io} - F_i + \int_V^V r_i dV = \frac{dn_i}{dt}. \quad (6)$$

Членовите во билансот, во однос на ΔV и за стационарен режим на работа на реакторот, се заменуваат со:

$F_{io} \equiv F_i|_V$ – молски проток на A_i на влезот во ΔV на позиција V ,

$F_i \equiv F_i|_{V+\Delta V}$ – молски проток на A_i на излезот од ΔV на позиција $(V+\Delta V)$;

$\int_V^V r_i dV \equiv \int_V^{V+\Delta V} r_i dV = r_i \Delta V$ – со реакцијата создадена количина A_i во ΔV ;

$\frac{dn_i}{dt} = 0$ – членот е 0 (стационарна работа на реакторот).

Со вака дефинирани членови, равенката (6) го добива следниов облик:

$$F_i|_V - F_i|_{V+\Delta V} + r_i \Delta V = 0.$$

Овој облик на билансна равенка се трансформира во диференцијална равенка на следниов начин:

– Најпрвин равенката се дели со ΔV и потоа ја преуредуваме за да сугерира дефиниција за прв извод:

$$-\left[\frac{F_i|_{V+\Delta V} - F_i|_V}{\Delta V} \right] + r_i = 0.$$

– На изразот во заградата ја применуваме дефиницијата за прв извод:

$$\lim_{\Delta V \rightarrow 0} \left[\frac{F_i|_{V+\Delta V} - F_i|_V}{\Delta V} \right] = \frac{dF_i}{dV}.$$

– На крајот ја добивме равенката (15):

$$-\frac{dF_i}{dV} + r_i = 0. \quad (15)$$

Важниот заклучок за равенката за дизајн на идеален цевен реактор беше дека напредувањето на реакцијата не зависи од обликот на реакторот (константен или променлив напречен пресек), туку само од неговиот вкупен волумен, а со оваа изведба тоа и се докажа (да се спореди со изведбата во поглавјето 1.4.3). Впрочем и не можеме да замислиме цевен реактор со стеснувања и проширувања, освен ако го дизајнирал некој скулптор!

На сликата 23 е претставен и концентрациски профил низ реакторот за учесникот во реакцијата A_i , претпоставен како да е реактантот A . Намерата е да се уочи континуираната промена на својството концентрација во аксијална насока. Бидејќи се работи за реактант, таа опаѓа континуирано за разлика од степенестата промена кај идеалниот и стационарен CSTR (сл. 19)!

Заклучок: Сџарџнаџа равенка за дизајн на сџационарен PFR во диференцијален облик е равенкаџа (15). Таа е применлива и доволна за дизајн на изоџермна работџа на реакџоройџ, за секој прост реакционен систем и за секоја конфигурација на реакторот. За да се примени и реши за одредена реакција или процес, треба да се знае кинетиката на реакцијата (брзинскиот израз) и потребно е да се дефинира еден граничен услов, обично тоа е влезот во реакторот. Ако се потсетиме на логичната структура за дизајн на изотермни реактори (сл. 15), со равенката (15) ние сме на второто ниво. За нивоата кои следат, од третото до седмото, бидејќи ќе се однесуваат на конкретен процес, ќе биде потребно равенката (15) да се финализира во таа смисла. Значи, тоа што следи е да се изведат облици на равенката за дизајн на двете основни ситуации кај PFR, а тоа се системи со константен и системи со променлив волуменски проток.

5.1.1. Равенка за дизајн на изотермен PFR во интегрален облик

Процесниойџ дизајн на PFR за хомогени реакции, веќе знаеме, подразбира определување потребен волумен на реакторот за постигнување зададена перформанса (на пример степен на

конверзија) или пак определување ефект (на пример степен на конверзија) што постоен реактор може да го постигне под одредени услови. За извршување на процедурата на дизајн за стационарен режим на работа ја имаме равенката (15). Но најнапред да ја анализираме оваа равенка: 1) *Брзинскиот израз* содржи концентрации на релевантните учесници во реакцијата, т.е. на оние кои имаат влијание врз брзината на реакцијата. Притоа секако е вклучена концентрацијата на учесникот во однос на кој е изведена равенката за дизајн, учесникот A_i . 2) *Тие концентрации ќе се менуваат континуирано низ реакторот* поради случувањето на реакција (сл. 23). 3) *Под знакот на диференцијал е молскиот проток на учесникот A_i , кој исто така ќе се менува низ реакторот*. 4) *Врската помеѓу молските притоци и молските концентрации за проточните системи се воспоставува преку стехиометријата*. 5) *Волуменот на реакторот, кој е исто така под знакот на диференцијал, е величина која е независно променлива*. Ако е познат, ќе ја анализираме перформансата на постојниот реактор, а ако не е познат, ќе се определува според ефектот што сакаме да го постигне со реакторот. 6) *Кога реакцијата е во гасна фаза и вкупниот број молови се менува поради нејзиното случување, ќе мора да се менува волуменскиот проток*, бидејќи волуменот на реакторот е фиксен и процесот е изотермен со занемарлив пад на притисокот. Оваа ситуација не може експлицитно да се види во равенката за дизајн! Според тоа, равенката (15) не прави ограничувања во таа смисла. 7) *Како резултат на оваа анализа треба да е јасно дека патот за решавање на диференцијалната равенка (15) е да се раздвојат променливите*. Затоа равенката ја препишуваме во следниот облик:

$$\int_0^V dV = \int_{F_{i0}}^{F_i} \frac{dF_i}{r_i}$$

и ја решаваме:

$$V = \int_{F_{i0}}^{F_i} \frac{dF_i}{r_i}. \quad (67)$$

Кога горните граници на интегралите се однесуваат на излезот од реакторот, тогаш $V = V_R$.

Равенкаџа (67) е оџиџ инџеџрален облик на равенкаџа за дизаџн на идеален џевен реакџор (PFR), со истите карактеристики како и равенката (15). Равенката (67) џе го изгуби општиот карактер кога џе се примени за даден процес и кога џе се проследи логичната структура за дизаџн на овој тип реактор. А логичната структура или решавањето на равенката за дизаџн подразбира претходна комбинаџија на стехиометрија и кинетика со џел равенката да се преуреди во релација на една зависно променлива и една независно променлива.

5.1.2. Врската на молските концентрации и молските протоџи со степенот на конверзија за проточен PFR

Ниту равенката (15) ниту равенката (67) не сугерираат, барем не на експлицитен начин, дека реакционите системи можат да бидат со константен или променлив волуменски проток. Други равенки немаме, според тоа, некаде внатре во нивната форма треба да се бара начинот тие промени, ако ги има, да се земат предвид. Од друга страна, да се проследи дизаџн на реакторот значи да се проследи покажаниот алгоритам за дизаџн на изотермни реактори, а тој во редоследот ги содржи кинетиката и стехиометријата. Според тоа, и молските протоџи и молските концентрации во брзинскиот израз се местата каде променливиот волуменски проток може да се појави на експлицитен начин.

Молските протоџи и молските концентрации на учесниците во реакџијата се во директна врска со волуменскиот проток. Да се потсетиме на првиот дел, молските концентрации во проточните системи се дефинираат преку молскиот и волуменскиот проток. Така, за молската концентраџија на учесникот A_i во проточен систем веќе го знаеме изразот:

$$C_i = \frac{F_i}{\nu}. \quad (141, \text{ прв дел})$$

Надолж реакторот континуирано џе се менуваат и молскиот проток и молската концентраџија на A_i , додека волуменскиот проток на реакционата смеша може и не мора да се менува. Сите овие промени се резултат на случувањето на реакџијата, при што

промената на молскиот проток F_i може да се изрази преку досегот на реакцијата или преку степенот на конверзија, додека промената на волуменскиот проток може да биде резултат и на промената на температурата и на промената на притисокот.

И во двете варијанти влезната концентрација на A_i ќе се комбинира со нејзиниот влезен молски проток F_{io} и со влезниот волуменски проток на смесата v_o :

$$C_{io} = \frac{F_{io}}{v_o}.$$

Од друга страна, актуелната концентрација или концентрацијата на некоја положба во реакторот сè до неговиот излез ќе зависи од тоа дали волуменскиот проток ќе се менува или не. Сепак, за двете ситуации, за изотермни услови и занемарлив пад на притисокот надолж реакторот, ќе важи изразот:

$$T = \text{const.}, \quad \Delta P \approx 0$$

$$C_i = \frac{F_i}{v}; \quad C_i(X) = \frac{F_i(X)}{v(X)}.$$

Изразувањето на молскиот проток преку степенот на конверзија се добива преку општата стехиометриска корелација применета на прост и проточен реакционен систем:

$$F_i = F_{io} + v_i \xi, \quad (49)$$

каде што досегот на реакцијата се заменува со степенот на конверзија откако релацијата (49) ќе се примени на реактантот A избран како база за пресметки (равенката (49_A)) и потоа ќе се примени дефиницијата за степенот на конверзија во проточни системи (изразот (50)):

$$F_A = F_{Ao} + v_A \xi; \quad \xi = \frac{F_{Ao} - F_A}{-v_A};$$

$$X_A \equiv X = \frac{F_{Ao} - F_A}{F_{Ao}}; \quad \xi = \frac{F_{Ao}}{-v_A} X.$$

Оттука, молскиот проток на кој било учесник на која било положба во реакторот ќе се изрази преку степенот на конверзија како што следи:

$$F_i = F_{io} + v_i \xi = F_{io} + \frac{v_i}{-v_A} F_{Ao} X;$$

$$F_i = F_i(X) = F_{Ao} (\theta_i + v_{i/A} X). \quad (53)$$

Изразот (53) не ги вклучува директно волуменскиот проток и условите во реакторот: молскиот проток на поединечен учесник или вкупниот молски проток на целата реакциона смеса зависат само од степенот на конверзија! А од што зависи степенот на конверзија? Тоа е релацијата што ја бараме, а тоа е равенката за дизајн! Но да се вратиме на молските концентрации.

1) Константен волуменски проток (густина), $v = v_o$:

$$v = v_o, \quad T = \text{const.}, \quad \Delta P \approx 0$$

$$C_i = \frac{F_i}{v}; \quad C_i(X) = \frac{F_i(X)}{v_o}. \quad (54_1)$$

Забелешка: За разлика од CSTR волуменскиот проток v кај цевниот PFR означува волуменски проток на одредена позиција во аксијална насока. Ако волуменскиот проток е константен, тоа значи дека ќе биде ист и на влезот во реакторот и на која било позиција во него, како и на неговиот излез.

Само за системите со константна густина или константен волуменски проток степенот на конверзија може да се изрази и преку молските концентрации (види го изразот (58)).

Изразите (49), (50)/(58), (51) и (53) ќе бидат стартни за дефинирање на молските концентрации согласно со изразот (54₁). (Види ја стехиометриската таблица за проточен систем со константна густина во првиот дел, табелата 6 и сликата 13 – изразување на молските концентрации.)

2) Променлив волуменски проток (густина), $v \neq v_o$:

Променливиот волуменски проток надолж цевниот реактор е карактеристика на гасните реакциони системи кои се одликуваат со променлив вкупен број молекули (заради случувањето на

реакцијата). Волуменскиот проток се менува континуирано во аксијална насока како што се одвива реакцијата, но тој може да се менува и со промена на температурата и/или притисокот. Волуменскиот проток се изразува како зависност од овие величини со користење на некој облик на равенката на состојба. Бидејќи разгледуваме изотермна работа на PFR и тоа засега за хомоген систем, падот на притисокот низ реакторот може да се занемари, па за волуменскиот проток и молската концентрација на некоја положба во реакторот ќе имаме:

$$\begin{aligned}v &= v(T, P, \xi) \Rightarrow v(T, P, X) \\T &= \text{const.}, \quad \Delta P \approx 0 \\v &= v(X) = v_o(1 + \varepsilon X) \\C_i(X) &= \frac{F_i(X)}{v(X)} = \frac{F_i(X)}{v_o(1 + \varepsilon X)}\end{aligned}\quad (54_2)$$

Изразите (49), (50), (51) и (53) ќе бидат стартни за дефинирање на молските концентрации согласно со изразот (54₂). (Види ја стехиометриската таблица за проточен систем со променлива густина во првиот дел, табелата 7 и сликата 13 – изразување на молските концентрации.)

Може да се заклучи дека волуменскиот проток не се појавува експлицитно во равенките за дизајн (15) или (67), но се појавува во дефинициите за молската концентрација. Затоа треба многу да се внимава како се дефинираат молските концентрации, односно да не се заборави промената на волуменскиот проток кога ја има!

5.1.3. Равенки за дизајн на изотермен стационарен PFR преку степенот на конверзија за прости хомогени реакциони системи (Реакции со елементарна и формално елементарна кинетика, неелементарни и реверзибилни реакции)

За да се добијат равенки за дизајн во изрази на степенот на конверзија, прво се избира реактант во однос на кој се изведува равенката (15). Тоа ќе биде единствениот реактант или, ако се повеќе, лимитирачкиот реактант. Избраниот реактант ќе биде

базата за сите пресметки. Во таква равенка за дизајн, изведена во однос на избраниот реактант, се применува дефиниџјата за степен на конверзија.

Диференџијалниот облик на равенката за дизајн на PFR, применета на реактантот A , ќе изгледа вака:

$$-\frac{dF_i}{dV} + r_i = 0, \quad (15)$$

за $A_i \equiv A$, реактант:

$$-\frac{dF_A}{dV} + r_A = 0; \quad \frac{dF_A}{dV} = r_A. \quad (15_A)$$

Да се потсетиме: равенката (15) е изведена од равенката на општ молски биланс (равенката (6)), која подразбира создавање на учесник со реакџијата! Применета на реактантот A (равенката (15_A)), ќе значи дека промената на молскиот проток на реактантот од влезот до излезот од реакторот ќе се случува во негативна смисла, односно изводот dF_A/dV ќе биде негативен, бидејќи „брзината на создавање“ на A , r_A , е негативна!

Од друга страна, брзината на трошење на A , $(-r_A)$, е позитивна, па равенката (15_A) ќе ја препишеме така да изразува потрошувачка на A :

$$-\frac{dF_A}{dV} = (-r_A). \quad (68)$$

Равенката (68) е аналогна на равенката (15) и ја опишува континуираната промена на молскиот проток на реактантот A поради случувањето на реакџијата: F_A ќе се намалува од влезот до излезот од реакторот!

Сега во равенката (68) треба да го внесеме степенот на конверзија на реактантот A . За таа цел изразот (50) ќе го диференџираме во однос на волуменот и ќе го замениме во равенката (68). Еве вака:

$$X_A \equiv X = \frac{F_{Ao} - F_A}{F_{Ao}}; \quad (50)$$

$$-\frac{dF_A}{dV} = F_{Ao} \frac{dX}{dV}. \quad (50_X)$$

Со замена на (50_X) во (68) се добива:

$$-\frac{dF_A}{dV} = F_{Ao} \frac{dX}{dV} = (-r_A);$$

$$F_{Ao} \frac{dX}{dV} = (-r_A). \quad (69)$$

Равенката (69) е диференцијален облик на равенката за дизајн на идеален цевен реактор, PFR, преку степенот на конверзија.

Бидејќи молските концентрации вклучени во брзинскиот израз можеме да ги изразиме преку степенот на конверзија, следува дека можеме да ги раздвоиме променливите во равенката (69) и да извршиме интегрирање со граничниот услов (влез во реакторот), $V=0$; $X=X_o(=0)$:

$$dV = F_{Ao} \frac{dX}{(-r_A)}; \quad \int_0^V dV = F_{Ao} \int_{X_o}^X \frac{dX}{(-r_A)};$$

$$V = F_{Ao} \int_{X_o(=0)}^X \frac{dX}{(-r_A)}. \quad (70)$$

Кога горните граници на интегралите се однесуваат на излезот од реакторот, тогаш $V = V_R$.

Ја добивме **равенката (70)** која го претставува **интегралниот облик на равенката за дизајн на идеален цевен реактор, PFR, преку степенот на конверзија**. Горната граница на интегралот, кога се определува волуменот на реакторот, е лимитирана: 1) за реверзибилните реакции ќе се приближува до рамнотежниот степен на конверзија на температурата што е избрана за изотермна работа на реакторот, додека 2) за иреверзибилните реакции ќе се доближува до 1,0, односно до целосна потрошувачка на реактантот.

Сите карактеристики на равенките (15) и (67) соодветно ќе се однесуваат и на равенките (69) и (70).

Со равенката (70), како што таа самата сугерира, се пресметува потребниот волумен на PFR за да се постигне специфи-

цирана конверзија, додека равенката (69) ќе биде секогаш стартна кога ќе се користат соодветни солвери за решавање диференцијални равенки. Двете равенки всушност се исти. Но ако се применат за определување перформанса на постоен реактор, т.е. ако се применат за определување на тоа што може да се постигне со изотермна работа со тој реактор, изборот на една од нив пак е прашање на околностите. Во секој случај, сè што е потребно за да бидат применети е да се проследи логичната структура за дизајн на изотермните реактори. Целиот проблем повторно се сведува на тоа дали брзинскиот израз е познат или не и потоа коректно да се комбинира кинетиката со стехиометријата, а тие со равенката за дизајн!

5.1.4. Равенката за дизајн на изотермен PFR во корелација со волуменското време и вкупното време на задржување

Согласно со карактеристиките на моделот на протекувањето во идеален цевен реактор, *секој елемент* од реакционата смеса (флуидот) *ќе пресвојува исто време во реакторот*, т.е. ќе му треба исто време за да помине низ него без разлика дали волуменот на тој елемент низ реакторот ќе се менува или нема да се менува. Ова е така поради отсуството на аксијално мешање. Сега се прашуваме: *Колкаво е тоа време, односно колкаво е вкупното време на задржување во реакторот?*

1) Системи со константен волуменски проток, $v = v_0$:

Волуменот на елементот нема да се менува низ реакторот за реакции во течна фаза, но и за реакции во гасна фаза со константен вкупен број молови, $\sum \nu_i = 0$. Како последица, брзината на струењето низ реакторот на секој елемент или на реакционата смеса како целина, $\bar{w}$, нема да се менува, ќе биде константна. Волуменскиот проток v исто така ќе биде константен, бидејќи тој едноставно е производ од брзината $\bar{w}$ и напречниот пресек на цилиндричниот реактор S :

$$w_z \equiv \bar{w} \equiv w = \text{const.}; \quad v = w \times S = \text{const.}; \quad v_0 = v_{\text{излез}} = v = \text{const.}$$

Вкупното време на задржување на секој елемент од реакционата смеса во реакторот, односно времето потребно секој

елемент да го помине реакторот, ќе зависи од брзината на струењето. Ќе може да се пресмета како однос на должината на реакторот (L) и брзината на струењето (w), или пак, бидејќи волуменскиот проток е константен, ќе се пресмета како однос на волуменот на реакторот и волуменскиот проток:

$$\begin{aligned} v &= v_o = \text{const.} \\ t_{\text{BK}} &= \frac{L}{w}; \quad t_{\text{BK}} = \frac{L}{w} \times \frac{S}{S} = \frac{V_R}{v} \equiv \frac{V}{v_o} \\ t_{\text{BK}} &= \frac{V}{v_o} \end{aligned} \quad (71)$$

Изразитѐ (71) го дефинираат вкујното време на задржување во стационарен PFR. Тие се со специјален карактер и се однесуваат само на случаи со $v = \text{const.}$ Ова е така бидејќи вкупното време на задржување е изразено преку волуменот на реакторот (макроскопска величина) и волуменскиот проток на влезот во реакторот! Значи, две величини кои не мора да се поврзуваат со актуелните услови во реакторот! Оттука, односот V/v_o самиот за себе не мора да се поврзува со тоа дали волуменскиот проток е константен или не! Тој однос едноставно можеме да го прочитаеме вака: Тоа е време на задржување во реакторот што би го имал секој елемент под услов волуменскиот проток да остане непроменет, и тоа на неговата оригинална влезна вредност v_o . Овој концепт, како веќе знаеме од идеалниот CSTR, е уште една дефиниција за време воведена специјално за проточните реактори и ја нарекуваме *волуменско време*, τ :

$$\tau = \frac{V}{v_o}. \quad (56)$$

Волуменското време е проектна варијабла или податок, бидејќи со дизајн на реакторите се пресметува волуменот за проектиран капацитет кој може да биде зададен и преку влезниот волуменски проток (и тоа точно при услови кои треба да ги има на влезот во реакторот!).

Заклучок: За стационарен PFR и само за случаиите со константен волуменски проток вкупното време на задржување и волуменското време се исти. И само тогаш волуменското време има физичко значење:

$$v = v_o = \text{const.}; \quad t_{\text{BK}} = \tau = \frac{V}{v_o}. \quad (72)$$

Равенката за дизајн на идеален цевен реактор во интегрален облик и во изрази на степенот на конверзија, равенката (70), во релација со концептите за вкупното време на задржување и волуменското време ќе изгледа како што следи:

Во равенката за дизајн

$$V = F_{Ao} \int_{X_o(=0)}^X \frac{dX}{(-r_A)} \quad (70)$$

ги внесуваме замените:

$$F_{Ao} = v_o C_{Ao}$$

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{V}{v_o} \frac{1}{C_{Ao}} = \tau \frac{1}{C_{Ao}} = \int_{X_o(=0)}^X \frac{dX}{(-r_A)}$$

и добиваме:

$$\tau = C_{Ao} \int_{X_o(=0)}^X \frac{dX}{(-r_A)}. \quad (73)$$

Примената на равенката за дизајн (70) или нејзиниот појдовен облик, равенката (67), не прави ограничувања во поглед на тоа дали волуменскиот проток е променлив или не. Последично, ниту примената на равенката (73) нема ограничувања во таа смисла, бидејќи не направивме ништо друго освен што ја воведовме дефиницијата за волуменско време! А волуменското време е дефинирано со величини кои не зависат од тоа што ќе се случи во реакторот! Според тоа, **равенката (73) е уште една општа равенка за дизајн во интегрален облик за стационарен PFR**. Равенката (73) ќе се примени за дизајн на изотермни реактори под истите услови како и равенката (70).

Бидејќи специфичноста на реакционите системи со константен волуменски проток е вкупното време на задржување и волуменското време да се исти, равенката (73) можеме да ја изразиме и преку вкупното време на задржување:

$$\tau \equiv t_{\text{вк}} = C_{A0} \int_{X_o(=0)}^X \frac{dX}{(-r_A)}. \quad (74)$$

Равенката (74) е специјална равенка за дизајн на стационарен PFR, бидејќи ќе може да се примени во целост само за изотермните системи со $v = \text{const}$. Со оваа равенка наместо да го пресметуваме потребниот волумен на реакторот со кој би се постигнала излезната конверзија X , ќе пресметуваме колку долго реакционата смеса, секој нејзин елемент, треба да се задржи во реакторот за да се постигне таа излезна конверзија! Зарем ова не нè потсетува на пресметката на потребното време на реакција во шаржниот реактор за постигнување крајна конверзија X ? Ако ја споредиме равенката (74) со равенката за дизајн на шаржен реактор со фиксен волумен, равенката (34):

$$t_r = C_{A0} \int_{X_o}^X \frac{dX}{(-r_A)}, \quad (34)$$

ќе констатираме дека се исти! Ова значи дека, ако овие равенки се применат за *иста реакција изведена до исти ситејен на конверзија и на истиа темпериатура и во шаржен реактор и во PFR, пресметаниите вредности за времето на реакција во шаржниот реактор и на вкупното време на задржување во цевниот реактор мора да бидат исти*. Ова е така бидејќи ние можеме елементите од реакционата смеса во PFR, концептуално, да ги разгледуваме како диференцијални шаржни реактори, а PFR како бесконечна низа од такви диференцијални шаржни реактори, која се движи низ него! Историјата состав – време на задржување на елементите е сосема иста како кога тие би биле во шаржен реактор во кој би допуштиле реакцијата да се одвива толку долго колку што е нивното време на задржување во PFR. *Разликајќи*

помеѓу овие два типича реактори (за системи во шаржен реактор со константен (фиксен) волумен, односно во PFR со константен волуменски проток) е дека промените на составот во шаржениот реактор се случуваат со времето, додека во PFR со положбата.

Уште една варијанта на равенката (74), карактеристична само за системите со константен волуменски проток, се добива кога во равенката:

$$\tau \equiv t_{\text{BK}} = C_{Ao} \int_{X_o (=0)}^X \frac{dX}{(-r_A)} \quad (74)$$

ќе ја примениме дефиницијата за степенот на конверзија, изразот (50):

$$X = \frac{F_{Ao} - F_A}{F_{Ao}} \Rightarrow X = \frac{C_{Ao}v_o - C_A v}{C_{Ao}v_o}.$$

Во услови на константен волуменски проток, за степенот на конверзија го добиваме изразот (58):

$$v = v_o = \text{const.} \Rightarrow X = \frac{C_{Ao} - C_A}{C_{Ao}}. \quad (58)$$

Сега го диференцираме изразот (58), а границите на интегралот од равенката (74) ги изразуваме преку молската концентрација на A:

$$dX = -\frac{dC_A}{C_{Ao}}$$

$$X = X_o (=0) \Rightarrow C_A = C_{Ao}; \quad X = X \Rightarrow C_A = C_A.$$

Со соодветните замени во (74) се добива равенката:

$$\tau \equiv t_{\text{BK}} = - \int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{(-r_A)}. \quad (75)$$

Равенката за дизајн (75) е специјален облик на равенката за дизајн на стационарен PFR. Таа е идентична со специјалниот облик на равенката за дизајн на шаржен реактор со фиксен волумен (равенката (36)).

Заклучоци за системите со константен волуменски приток: 1) Равенки за дизајн кои треба да бидат прв избор сепак се равенките со општ карактер: (69), (70) или (73). 2) Равенката (74) само покажува дека волуменското време и вкупното време на задржување се исти, додека нејзината примена е иста како и примената на равенката (73). 3) Изборот помеѓу равенките (70) и (73) или (74) и (75) зависи само од околностите. Изборот на равенката (75) има предност кога реакцијата е во течна фаза и кога брзинскиот израз претставува зависност само од концентрацијата C_A . 4) За изотермна работа која било равенка за дизајн во интегрален облик ќе биде решавана откако претходно брзинскиот израз се трансформира во зависност само од степенот на конверзија. Тоа значи молските концентрации присутни во брзинскиот израз да се заменат согласно со изразите (53) и (54₁). 5) Кога брзинските изрази се комплексни и аналитичкото решение на интегралот е тешко, тогаш се користат други методи за решавање на равенката за дизајн. Едно од тие решенија, и најпрепорачливо, е користењето на солвери за диференцијални равенки. Затоа ќе ги користиме равенките за дизајн во диференцијален облик, односно равенката (15) и сите форми што произлегуваат од неа. На пример, со диференцирање на равенката (73) и потоа средување ќе се добие диференцијален облик на кој ќе се примени некој солвер за диференцијални равенки:

$$\tau = C_{Ao} \int_{X_o(=0)}^X \frac{dX}{(-r_A)}, \quad (73)$$

$$d\tau = C_{Ao} \frac{dX}{(-r_A)},$$

$$C_{Ao} \frac{dX}{d\tau} = (-r_A). \quad (76)$$

Равенката за дизајн (76) е аналогна на равенката за дизајн (69), додека со диференцирање на равенката (75) ќе се добие уште една равенка за дизајн во диференцијален облик која има специјален карактер:

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = (-r_A). \quad (76_1)$$

Тоа што е битно е дека равенките (76) имаат смисла само за системите со константен волуменски проток! Зошто? Затоа што решенијата што ќе ги добиваме ќе ја покажуваат континуираната промена на степенот на конверзија со времето на задржување кое е исто со волуменското време.

2) Системи со џроменлив волуменски џроџок, $v \neq v_0$:

Сега да видиме што се случува кога волуменскиот џроџок се менува низ реакџорот, односно кога волуменот на елементот, и секој елемент од реакџоната смеса, се менува низ реакџорот.

Волуменот на елементите при поминувањето низ реакторот може да се промени главно од три причини: поради случувањето на реакџијата, поради промената на температурата или поради промената на притисокот (падот на притисокот низ реакторот). За реакџиите во течна фаза промената на волуменот на елементот од која било од овие причини ќе биде незначителна. Ако пак реакџијата е во гасна фаза, и тоа со променлив вкупен број молови, $\sum v_i \neq 0$, и ако ефектот од падот на притисокот врз промената на волуменот на елементите се занемари, тогаш за изоџермна работна на реакџорот џромената на волуменот на елементите од гасната реакџона смеса ќе биде резултат само на џроменливиот вкупен број молови со одвивањето на реакџијата. Оваа промена ќе мора да предизвика џромена на волуменскиот џроџок, бидејќи волуменот на реакторот е фиксен, а системот е проточен! Но и понатаму секој елемент од реакџоната смеса, било да се „шири“ или „собира“, реакторот ќе го поминува за исто време. Се прашуваме како ќе пресметаме колкаво е тоа време. Еве го одговорот: На елементите од флуидот кои во некоја положба во реакторот се движат со брзина w , за да поминат низ ΔV на реакторот на таа положба, им е потребно време Δt . Брзината е макроскопска, може да се менува во насоката на струењето, но ќе биде иста по напречен пресек (клипно течење) и секој елемент од флуидот на тој напречен пресек ќе ја има таа брзина. Оттука следува дека **Δt е времето на задржување на елементот од флуидот во ΔV на реакџорот:**

$$\Delta t = \frac{\Delta z}{w} = \frac{\Delta z \times S}{w \times S} = \frac{\Delta V}{v}. \quad (77)$$

За граничен случај, кога $\Delta V \rightarrow 0$, изразот (77) преминува во диференцијална форма:

$$dt = \frac{dV}{v}. \quad (78)$$

Ако сакаме да го определиме времето на задржување на елементот од влезот до излезот од реакторот, тогаш треба да извршиме сумирање на сите времиња на задржување во сите ΔV на реакторот, односно да ја интегрираме равенката (78):

$$t_{\text{БК}} = \int_0^V \frac{dV}{v}. \quad (79)$$

Со равенката (79) се пресметува **вкупното време на задржување на елементите во реакторот**, и тоа како бесконечна сума од различните диференцијални времиња! Притоа **секој елемент има исто вкупно време на задржување! Вкупното време на задржување има физичко значење.**

За да се изврши интегрирањето на равенката (79), ќе биде неопходно да се најде врската помеѓу волуменскиот проток и волуменот на реакторот, и тоа преку една иста променлива.

Изразот за променливиот волуменски проток го знаеме:

$$v = v(T, P, \xi) \Rightarrow v = v(T, P, X)$$

$$T = \text{const.}, \quad \Delta P \approx 0,$$

$$v = v_o(1 + \varepsilon X) = v(X); \quad v_o \neq v_{\text{излез}} \neq v.$$

Сега, за изразување на волуменот на реакторот во равенката (79), ќе ја примениме равенката за дизајн на PFR во диференцијален облик дадена преку степен на конверзија:

$$F_{Ao} \frac{dX}{dV} = (-r_A), \quad (69)$$

од каде добиваме:

$$dV = \frac{F_{Ao}}{(-r_A)} dX.$$

Најпосле равенката (79) ќе изгледа вака:

$$t_{BK} = \int_0^V \frac{dV}{v} = \int_0^X \frac{1}{v} \frac{F_{Ao}}{(-r_A)} dX.$$

$$T = \text{const}, \Delta P \approx 0: t_{BK} = \int_0^X \frac{F_{Ao} dX}{v_o (1 + \varepsilon X)(-r_A)},$$

$$t_{BK} = C_{Ao} \int_{X_o(=0)}^X \frac{dX}{(1 + \varepsilon X)(-r_A)}. \quad (80)$$

Со **равенкаџа (80)** ќе го пресметаме **вкyџноџо време на задржување** на секој елемент од реакционата смеша во реакторот во случаи кога волуменскиот проток се менува поради изотермното случување на реакџија во гасна фаза со променлив вкупен број молови.

Равенкаџа (80) не е равенка за дизајн на PFR!

Волуменскиџо време во сисџемииџе со џроменлив волуменски џроџок и џонаџиаму ќе се џресмеџува со равенкаџа (56)!

Се наметнува споредбата на **равенкаџа (80)** – **вкyџно време на задржување во сџационарен PFR**, и **равенкаџа (38)** – **времеџо на реакџија во шаржен реакџор**, и во двата случаја за иста реакџија со $\Sigma \nu_i \neq 0$ изведена изотермно во услови на занемарлив пад на притисок или константен притисок, соодветно! Двете равенки се исти! Можеме да го објасниме тоа, нели? **PFR**: волуменот на реакторот е фиксен, елементите се шират или собираат, течењето се забрзува или забавува – волуменскиот проток се менува со положбата. **Шаржен реакџор** со конструкџија која може да прифати промени на волуменот на реакционата смеша: елементите се шират или собираат, волуменот на реакционата смеша се зголемува или смалува со движењето на клипот – волуменот се менува со времето. **За исти досеџ на реакџија во дваџиа реакџора се добива дека вкyџноџо време на задржување ќе биде истиџо со времеџо на реакџијаџа.**

Ако сега се споредат *средното време на задржување во CSTR* и *вкупното време на задржување во PFR*, ќе ја имаме следнава ситуација: Средното време на задржување во CSTR е дефинирано со изразот (55):

$$\bar{t} = \frac{V}{v_{\text{излез}}}. \quad (55)$$

Ако се споредат изразите (79) и (55), јасно е дека за иста реакција изведена и во CSTR и во PFR, со исти волумени и со исти влезни волуменски протоци, вкупното време на задржување ќе се најде помеѓу волуменското време и средното време на задржување:

$$\begin{aligned} \varepsilon > 0: \quad \tau (= \frac{V}{v_o}) > t_{\text{вк}} (= \int_0^V \frac{dV}{v}) > \bar{t} (= \frac{V}{v_{\text{излез}}}), \\ \varepsilon < 0: \quad \tau (= \frac{V}{v_o}) < t_{\text{вк}} (= \int_0^V \frac{dV}{v}) < \bar{t} (= \frac{V}{v_{\text{излез}}}). \end{aligned} \quad (55)/(79)$$

Откако се изведени изразите за определување на вкупното време на задржување во цевниот реактор со променлив волуменски проток, општиот израз (79) и изразот за изотермна работа со хомоген систем (80), треба да ја побараме врската со равенките за дизајн. Ако тоа е возможно за системите со константен волуменски проток, бидејќи вкупното време на задржување и волуменското време се исти, за овие системи тоа е поинаку.

Со оглед на тоа дека волуменското време се дефинира преку влезните услови, *за системи со променлив волуменски проток во PFR е можна само форма на равенката за дизајн преку волуменското време, а тоа е равенката (73):*

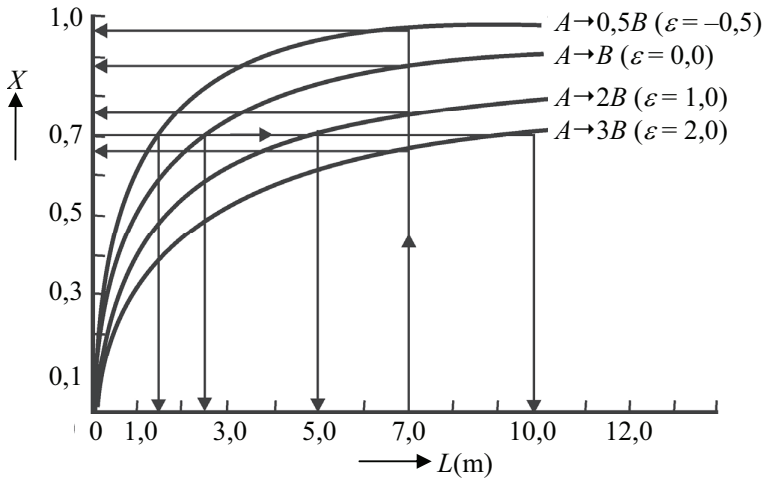
$$\tau = C_{A0} \int_{X_o(=0)}^X \frac{dX}{(-r_A)}. \quad (73)$$

Равенката за дизајн (73) не го содржи вкупното време на задржување, па според тоа *не прави ограничувања во смисла на тоа дали е волуменскиот проток променлив или не*. Оваа ра-

венка ќе биде стартна за дизајн на реакторот, т.е. за определување на неговата големина (волумен), слично како што би ја примениле равенката (70) или нејзиниот диференцијален облик (69). Но ако сакаме да го определиме и вкупното време на задржување, тогаш дополнително ќе ја решаваме равенката (79) или конкретната равенка за изотермна работа, равенката (80). Значи, *за системите со променлив волуменски проток во PFR паралелно ќе се решаваат равенките за дизајн (73) и равенките (79) односно (80). Равенките (73) и (79)/(80) дефинираат две сосема различни величини!*

Заклучоци за системите со променлив волуменски проток. 1) Равенки за дизајн кои треба да се прв избор сепак се равенките со општ карактер: диференцијалниот облик (68)/(69), интегралниот облик (70) или равенката за дизајн преку волуменското време (73). Волуменот на реакторот е содржан само во овие равенки, затоа и се равенки за дизајн. 2) Вкупното време на задржување се дефинира со равенката (79) или, за изотермна работа, со равенката (80). Со решавање на овие равенки се пресметува само вкупното време на задржување за постигнување зададен или сакан степен на конверзија на излезот од реакторот! 3) Ако треба да се определи волуменот на реакторот, мораме да се вратиме на равенките за дизајн, бидејќи равенките (79)/(80) не го содржат волуменот ни во каква било форма. Дополнително директна релација помеѓу волуменот на реакторот и вкупното време на задржување не може да се воспостави! Но од пресметаната зависност $X(V)$ – равенката (70), или $X(\tau)$ – равенката (73), и од пресметаната зависност $X(t_{BK})$ – равенката (80), потоа за исти вредности на степенот на конверзија, можат да се најдат соодветни парови вредности за волуменот на реакторот и вкупното време на задржување, $V - t_{BK}$, на која било позиција во реакторот. 4) За изотермна работа која било равенка за дизајн во диференцијален или интегрален облик, или пак равенката (80), ќе бидат решавани откако претходно брзинскиот израз ќе се трансформира во зависност само од степенот на конверзија. Тоа ќе мора многу внимателно да се направи. *За молските концентрации кои се содржат во брзинскиот израз, единствениот и правилен начин да се изразат преку степенот на конверзија се изразите (50) и (54₂)!* Колку е важна промената на волуменскиот проток

(со случувањето на реакцијата) во изразите за молските концентрации може да се види од графикот на сликата 24.



Сл. 24. Конверзија како функција од должината на реакторот

Како што се гледа, ако се заборави на промената на волуменскиот проток, односно ако се реши проблемот со $\varepsilon = 0$, иако е $\sum \nu_i \neq 0 \Rightarrow \varepsilon \neq 0$, би се добил погрешен резултат! Точно е кога:

а) за уочена конверзија ќе се пресмета поголем ($\varepsilon > 0$) или помал ($\varepsilon < 0$) потребен волумен, или **б)** за постоен реактор со познат волумен би се добила повисока ($\varepsilon < 0$) или пониска ($\varepsilon > 0$) излезна конверзија. Оваа анализа треба да се поврзе со времето на задржување: за ($\varepsilon > 0$) волуменскиот проток се забрзува и времето на задржување се намалува, додека за ($\varepsilon < 0$) волуменскиот проток се забавува и времето на задржување се зголемува. 5) Кога брзинските изрази се комплексни, исто така се комплексни и функциите под интегралите. Во вакви околности аналитичкото решавање на равенката за дизајн (70)/(73) или на равенката за вкупното време на задржување (80) е тешко или неизводливо. Тогаш се користат други начини за решавање на равенките. Најпрепорачливо е користењето на апликативни софтвери со солвери за диференцијални равенки. За таа цел равенките за

дизајн во интегрална форма ги заменуваме со диференцијалните облици. За изотермниот PFR и за систем со променлив волуменски проток единствена релација интегрален – диференцијален облик се равенките (70) во (69) или, едноставно, равенката (68). Според тоа, ќе се решава диференцијална равенка со сите забелешки како во претходните точки и како одговор ќе се добие континуираната промена на степенот на конверзија со волуменот на реакторот: или определуваме потребен волумен за зададена излезна конверзија или определуваме каква ќе биде излезната конверзија од постоен PFR. Ако равенката (80) ја диференцираме и ја средиме, ќе ја добиеме во диференцијален облик на кој ќе примениме некој солвер за диференцијални равенки:

$$t_{\text{BK}} = C_{Ao} \int_{X_o(=0)}^X \frac{dX}{(1 + \varepsilon X)(-r_A)}, \quad (80)$$

$$C_{Ao} \frac{dX}{dt} = (1 + \varepsilon X)(-r_A). \quad (81)$$

Во равенката (81) t е времето на задржување и со нејзино решавање се добива релацијата $X(t)$. Вкупното време на задржување во реакторот, t_{BK} , ќе се однесува на вредноста за излезната конверзија, $X_{\text{излез}}$.

Сега, поконкретно, да видиме, на пример, како ќе изгледаат равенките за дизајн на изотермен PFR во изрази на волуменското време и вкупното време на задржување и нивната релација за општи иреверзибилни реакции од прв и од втор ред:

1. Реакција од џрв ред со брзински израз $(-r_A) = kC_A$

Равенката за дизајн, која не ограничува во поглед на тоа дали се менува волуменскиот проток со одвивањето на реакцијата во изотермни услови, е равенката (73):

$$\tau = C_{Ao} \int_{X_o(=0)}^X \frac{dX}{(-r_A)}. \quad (73)$$

Оваа равенка ќе ја примениме за релацијата волуменско време (волумен на реакторот) наспроти излезниот степен на конверзија и кога волуменскиот проток е константен и кога е променлив.

а) *Константен волуменски проток*, $v = v_o$; $\varepsilon = 0$

За изразување на молската концентрација во брзинскиот израз ќе го примениме изразот (54₁) и со замена во равенката (73) се добива:

$$\tau = C_{Ao} \int_{X_o(=0)}^X \frac{dX}{(-r_A)} = C_{Ao} \int_0^X \frac{dX}{kC_{Ao}(1-X)},$$

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{(1-X)}. \quad (\text{I})$$

Волуменското време и вкупното време на задржување кај системите со константен волуменски проток се исти, изразот (74):

$$t_{\text{BK}} = \tau = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{(1-X)}. \quad (\text{II})$$

б) *Променлив волуменски проток*, $v \neq v_o$; $\varepsilon \neq 0$

За изразување на молската концентрација во брзинскиот израз ќе го примениме изразот (54₂) и со замена во равенката (73) се добива решението за волуменското време:

$$\tau = C_{Ao} \int_{X_o(=0)}^X \frac{dX}{(-r_A)} = C_{Ao} \int_0^X \frac{dX}{kC_{Ao} \frac{(1-X)}{(1+\varepsilon X)}} = \frac{1}{k} \int_0^X \frac{(1+\varepsilon X)}{(1-X)} dX,$$

$$\tau = \frac{1}{k} \left[(1+\varepsilon) \ln \frac{1}{(1-X)} - \varepsilon X \right]. \quad (\text{III})$$

Вкупното време на задржување ќе го определиме со примена на равенката (80):

$$t_{\text{BK}} = C_{Ao} \int_{X_o(=0)}^X \frac{dX}{(1+\varepsilon X)(-r_A)} = C_{Ao} \int_0^X \frac{dX}{(1+\varepsilon X)kC_{Ao} \frac{(1-X)}{(1+\varepsilon X)}},$$

$$t_{\text{BK}} = \frac{1}{k} \int_0^X \frac{dX}{(1-X)} = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{(1-X)}. \quad (\text{IV})$$

Добивме интересен резултат: Изразите (I), (II) и (IV) се исти! Дали ова значи дека за реакции од прв ред волуменско време и вкупно време на задржување се исти без разлика на тоа дали волуменскиот проток ќе се менува или нема да се менува? Не, не значи! 1) Истите волуменско и вкупно време на задржување кај реакциите со константен волуменски проток, изразите (I) и (II), се резултат на константен волуменски проток и двата израза значат и ист излезен степен на конверзија. 2) Различните волуменско време и вкупно време на задржување кај реакциите со променлив волуменски проток, изразите (III) и (IV), се резултат на променливиот волуменски проток. Излезниот степен на конверзија за зададено волуменско време се пресметува со изразот (III), па потоа, за тој степен на конверзија, вкупното време на задржување се пресметува со изразот (IV). 3) Во ист реактор и при исти влезни услови волуменското време останува исто во двата случаја, со константен и со променлив волуменски проток, но излезните конверзии ќе бидат различни кога ќе се пресметаат од изразите (I) и (III)! Колку различни ќе бидат ќе зависи од вредноста на ε : ако е позитивна, ќе се пресметаат пониски вредности, и обратно, ако е негативна, ќе се пресметаат повисоки вредности. Ова е во врска со зголемувањето односно со намалувањето на вкупното време на задржување во реакторот (види ја сл. 24).

2. Реакција од вториот ред со брзински израз $(-r_A) = k C_A^2$

И за оваа кинетика ќе ја примениме равенката за дизајн (73):

$$\tau = C_{A0} \int_{X_0(=0)}^X \frac{dX}{(-r_A)}. \quad (73)$$

Со оваа равенка ќе ја определуваме релацијата волуменско време (волумен на реакторот) наспроти излезниот степен на конверзија, и тоа и кога волуменскиот проток е константен и кога е променлив.

а) *Константен волуменски џроџок*, $v = v_o$; $\varepsilon = 0$

За изразување на молската концентраџија во брзинскиот израз ќе го примениме изразот (54₁) и со замена во равенката (73) добиваме:

$$\tau = C_{Ao} \int_{X_o(=0)}^X \frac{dX}{(-r_A)} = C_{Ao} \int_0^X \frac{dX}{kC_{Ao}^2(1-X)^2},$$

$$\tau = \frac{1}{kC_{Ao}} \frac{X}{(1-X)}. \quad (\text{V})$$

Волуменското време и вкупното време на задржување кај системите со константен волуменски проток, без оглед на редот на реакџијата, се исти. Тоа можеме да го покажеме ако ја примениме равенката (80) со замената $\varepsilon = 0$ или само релацијата (74):

$$t_{\text{BK}} = \tau = \frac{1}{kC_{Ao}} \frac{X}{(1-X)}. \quad (\text{VI})$$

б) *Променлив волуменски џроџок*, $v \neq v_o$; $\varepsilon \neq 0$

Со примена на изразот (54₂) за изразување на молската концентраџија во брзинскиот израз и со замена во равенката (73) се добива решението за волуменското време:

$$\tau = C_{Ao} \int_{X_o(=0)}^X \frac{dX}{(-r_A)} = C_{Ao} \int_0^X \frac{dX}{kC_{Ao}^2 \frac{(1-X)^2}{(1+\varepsilon X)^2}} = \frac{1}{kC_{Ao}} \int_0^X \frac{(1+\varepsilon X)^2}{(1-X)^2} dX,$$

$$\tau = \frac{1}{kC_{Ao}} \left[2\varepsilon(1+\varepsilon)\ln(1-X) + \varepsilon^2 X + \frac{(1+\varepsilon)^2 X}{(1-X)} \right]. \quad (\text{VII})$$

Вкупното време на задржување ќе го определиме со примена на равенката (80):

$$t_{\text{BK}} = C_{Ao} \int_{X_o(=0)}^X \frac{dX}{(1+\varepsilon X)(-r_A)} = C_{Ao} \int_0^X \frac{dX}{(1+\varepsilon X)kC_{Ao}^2 \frac{(1-X)^2}{(1+\varepsilon X)^2}},$$

$$t_{\text{BK}} = \frac{1}{kC_{Ao}} \int_0^X \frac{(1+\varepsilon X)}{(1-X)^2} dX = \frac{1}{kC_{Ao}} \left[\frac{(1-\varepsilon)X}{(1-X)} - \varepsilon \ln \frac{1}{(1-X)} \right]. \quad (\text{VIII})$$

Заклучоци за реакциите од виџор ред: 1) Изразите (V) и (VI) се исти, исти се волуменското и вкупното време на задржување бидејќи волуменскиот проток е константен. И двата изрази значат ист излезен степен на конверзија. 2) Различните изрази за волуменско време и вкупно време на задржување кај реакциите со променлив волуменски проток, изразите (VII) и (VIII), се резултат на променливиот волуменски проток. Излезниот степен на конверзија за зададено волуменско време се пресметува со изразот (VII), па потоа, за тој степен на конверзија, вкупното време на задржување се пресметува со изразот (VIII). 3) Во ист реактор и при исти влезни услови волуменското време останува исто во двата случаја, со константен и со променлив волуменски проток, но излезните конверзии ќе бидат различни кога ќе се пресметаат од изразите (V) и (VII). Колку различни ќе бидат ќе зависи од вредноста на ε .

Поисетиување: Да се анализира повторно сликата 24! Таа е конструирана со следниве нумерички вредности за кинетичките параметри и за влезните услови:

$$k=5,0 \text{ (l/mol)/s}; C_{Ao} = 0,2 \text{ mol/l}; \nu_o = 1 \text{ l/s}.$$

Упатна е самостојна вежба за евалуација на графикот од сликата 24 согласно со горната анализа. За таа цел да се земе дека напречниот пресек на реакторот е $S = 1,0 \text{ dm}^2$. За замена на должината на реакторот со неговиот волумен ќе се употреби формулата: $V = S \cdot L$.

5.1.5. Производност на изотермен PFR

Производноста на проточните реактори, како што веќе е покажано во поглавјето 4 за CSTR, обично се изразува преку количината на продукт што се создава во единица време. Значи, се мери или задава преку излезниот проток на продуктот, на пример преку молскиот проток на продуктот C, F_C . Кога е зада-

дена производноста, или 1) се пресметува колкав треба да биде волуменот на реакторот за да се постигне таа производност со дефинирана вредност на излезниот степен на конверзија или 2) се балансира релацијата волумен на реакторот–влезни услови–можен/сакан степен на конверзија–производносот. Оваа релација се воспоставува под дадени услови на изведување на реакцијата. За изотермна работа на различни температури поединечно релацијата ќе даде различни резултати што било да се пресметува и што било да се задава. Крајниот резултат на пресметката ќе биде секогаш задоволување на однапред поставен критериум за оцена на резултатот. Ако е тоа производноста, тогаш крајниот резултат за изотермна работа ќе се оценува преку критериумите: големина на реакторот и излезниот ефект како функција од температурата на која изотермно ќе се изведува процесот.

Математички, производноста кај проточните реактори ја дефинираме со изразот (63):

$$Pr(C) = F_C = v \cdot C_C = \frac{v_C}{(-v_A)} F_{Ao} X_{\text{излез}}. \quad (63)$$

Сега се прашуваме како ќе ја поврземе равенката за дизајн на изотермен PFR со изразот за неговата производност (63). Ја избираме равенката за дизајн на PFR во интегрален облик, равенката со најмалку ограничувања, (70):

$$V = F_{Ao} \int_{X_o(=0)}^X \frac{dX}{(-r_A)}. \quad (70)$$

Како што се гледа, од изразот (63) ќе пресметаме каков мора да биде влезниот проток на реактантот за да се добие саканата производност со зададен излезен степен на конверзија. Потоа со равенката (70) го пресметуваме потребниот волумен на реакторот. Обратно, ако реакторот постои, значи волуменот е познат, тогаш пресметуваме со каков излезен степен на конверзија ќе ја добиеме саканата производност итн., и слични пресметки и анализи. Со комбинација на равенките (63) и (70) се добива следново:

$$V_{PFR} = \frac{(-v_A)}{(v_C)} \frac{Pr(C)}{X_{\text{излез}}} \int_{X_o(=0)}^{X_{\text{излез}}} \frac{dX}{(-r_A)}. \quad (82)$$

Равенката (82) ги има сите карактеристики и својства како равенката (70). Се однесува на реакциони системи со константен и со променлив волуменски проток (поради случувањето на реакцијата). За да се реши, брзинскиот израз мора да се трансформира во зависност од степенот на конверзија и горната граница на интегралот може, но не мора, да биде зададена со задавањето на производноста.

Интересно е да се споредат волумените на изотермни и стационарни реактори од типот CSTR и PFR за иста производност со ист излезен степен на конверзија. Ги споредуваме равенките (64) и (82):

$$V_{CSTR} = \frac{F_{Ao} X_{\text{излез}}}{(-r_A)_{\text{излез}}} = \frac{\frac{(-v_A)}{v_C} Pr(C)}{f(X)_{\text{излез}}}. \quad (64)$$

Ако ги поделиме двете равенки, ќе добиеме:

$$\frac{V_{CSTR}}{V_{PFR}} = \frac{X_{\text{излез}}}{(-r_A)_{\text{излез}} \int_0^{X_{\text{излез}}} \frac{dX}{(-r_A)}} \geq 1. \quad (83)$$

Со внимателна анализа на изразот (83) ќе може да се објасни искажаната вредност на односот на волумените на двата континуирани реактора: освен за реакции од нулти ред (вредноста на односот е 1), за секој друг ред на реакција, $n > 0$, секогаш ќе биде потребен поголем волумен за CSTR отколку на PFR за да се постигне иста производност со ист излезен степен на конверзија.

Сега ќе ги споредиме волумените на изотермниот стационарен PFR и изотермниот шаржен реактор (со фиксен волумен, секако!), и тоа за иста производност со ист излезен, односно краен степен на конверзија. Ги споредуваме равенките (82) и (43):

$$V_{BR} = \frac{(-\nu_A)}{\nu_C} \frac{Pr(C)}{C_{Ao} X_{\text{крај}}} t_{\text{циклус}}. \quad (43)$$

Но сепак, за да се изврши споредбата, ќе треба времето на циклус да се изрази преку времето на реакција. Затоа засега да претпоставиме дека времето на еден циклус е еднакво на времето на реакција. Со оваа претпоставка изразот (43) ќе го добие следниов облик:

$$t_{\text{циклус}} \equiv t_r = C_{Ao} \int_{X_o(=0)}^{X_{\text{крај}}} \frac{dX}{(-r_A)}, \quad (34)$$

$$V_{BR} = \frac{(-\nu_A)}{\nu_C} \frac{Pr(C)}{X_{\text{крај}}} \int_{X_o(=0)}^{X_{\text{крај}}} \frac{dX}{(-r_A)}. \quad (84)$$

Како што се гледа, равенките (82) и (84) се идентични кога излезниот степен на конверзија во PFR и крајниот степен на конверзија во шаржниот реактор се исти. Заради претпоставката дека времето на циклус кај шаржниот реактор е еднакво на времето на реакција, да се обидеме да ја препишеме равенката (82) преку волуменското време и да ги споредиме двата реактора за систем со константен волумен, односно волуменски проток. Ги комбинираме равенките (82) и (73):

$$(73) \Rightarrow \int_{X_o(=0)}^{X_{\text{излез}}} \frac{dX}{(-r_A)} = \frac{\tau}{C_{Ao}} \Rightarrow (82):$$

$$V_{PFR} = \frac{(-\nu_A)}{(\nu_C)} \frac{Pr(C)}{X_{\text{излез}}} \frac{\tau}{C_{Ao}}. \quad (85)$$

Ако сега ги споредиме равенките (43) и (85), кои се очигледно со сосема иста форма, и тоа за иста производност и за $X_{\text{крај}} = X_{\text{излез}}$, се добива:

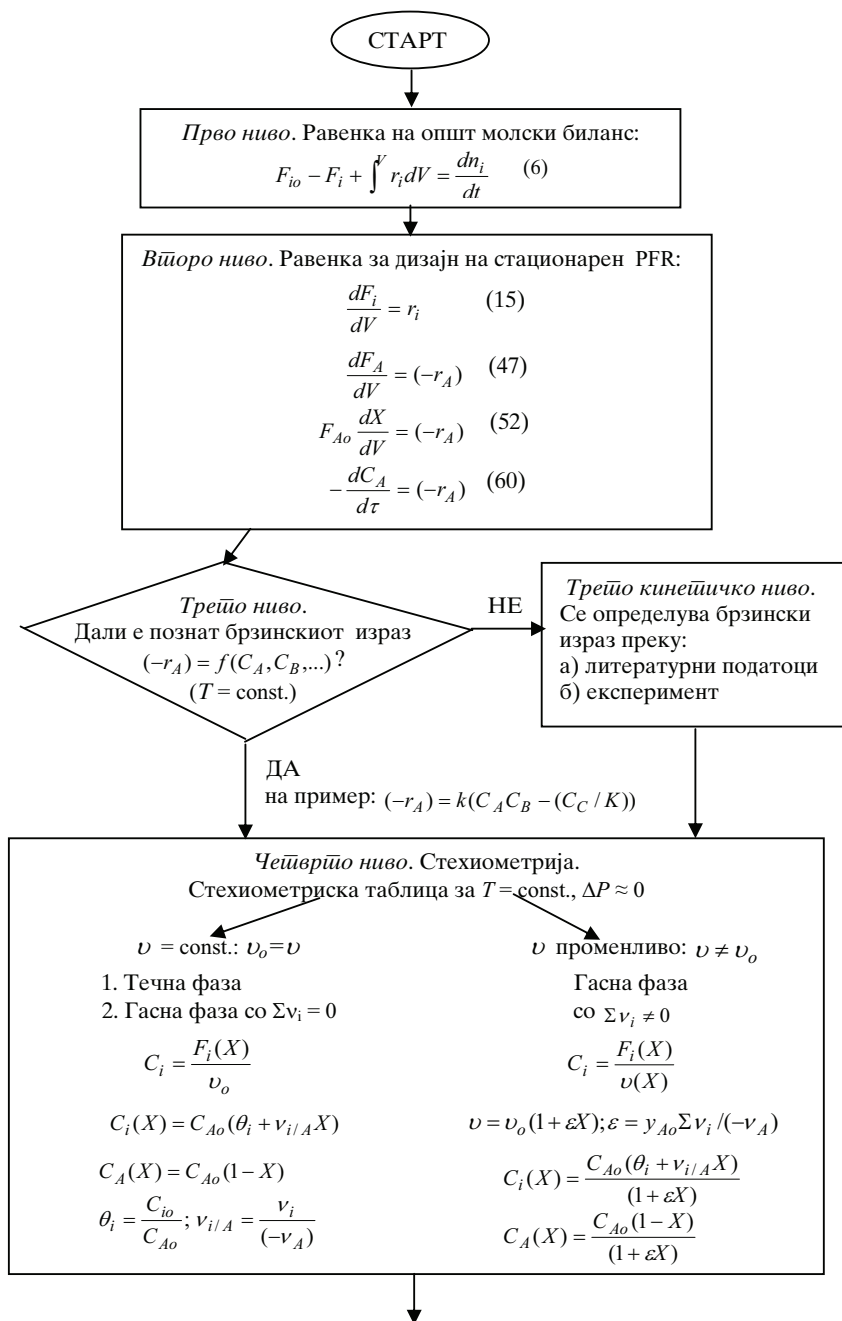
$$\frac{V_{BR}}{V_{PFR}} = \frac{t_{\text{циклус}}}{\tau}. \quad (86)$$

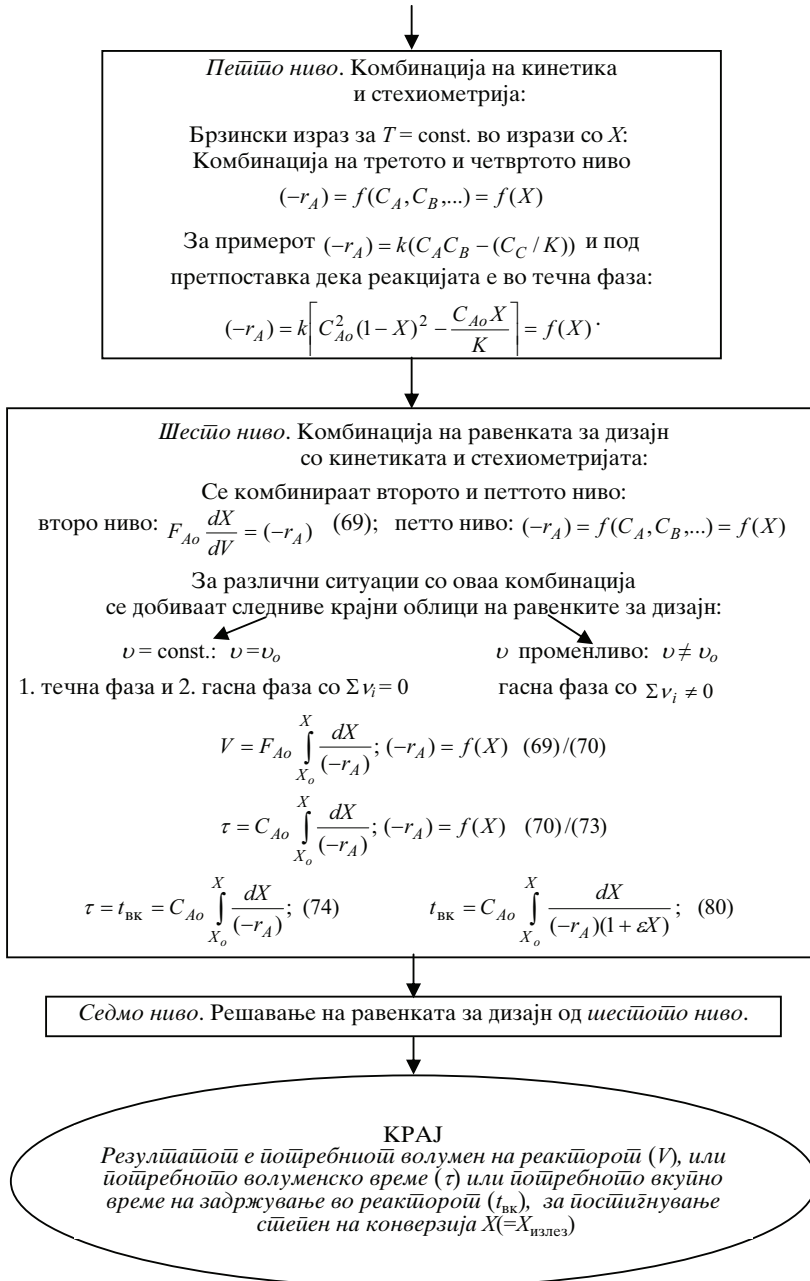
Волуменот на еден шаржен реактор во однос на волуменот на PFR ќе биде определен од односот на времето на реакцијата и времето за помошните операции. Ако времето на реакцијата во шаржниот реактор е многу поголемо од времето за помошните операции, тогаш претпоставката дадена со равенката (84) и применета на односот (86) повторно ќе покаже дека волумените на овие два реактора се исти. Целата оваа анализа подразбира континуирана работа на шаржниот реактор и реакциони системи со константен волумен (шаржен), односно константен волуменски проток (PFR). Кој тип на реактор ќе биде избран за истата реакција што треба да се случи изотермно, со оглед на оваа споредба, нема да одлучи големината на реакторот, бидејќи таа е иста и за шаржниот реактор и за PFR! Па зарем PFR не го апроксимиравме како низа од мали диференцијални шаржни реакторчиња?

5.2. Алгоритам за дизајн на изотермен PFR

Согласно со прикажаната процедура за составување логична структура за решавање проблеми од дизајн на изотермни реактори (сл. 15, поглавјето 2), сега на сликата 25 е изведен алгоритмот за дизајн на изотермен PFR. Овој реактор по својата конструкција е различен и од шаржниот реактор и од CSTR. Но со шаржниот реактор го поврзуваат истите облици на равенките за дизајн, додека со CSTR го поврзува начинот на работата: континуирана. Тоа што е исто за сите три типа реактори, кога се работи за иста реакција, се стехиометријата и кинетиката. На сликата 25 се претставени почетокот на алгоритмот, седумте полиња соодветни на секое ниво од логичната структура и крајот со величината која се пресметува. Третото, четвртото и петтото ниво се идентични со соодветните нивоа кај CSTR (види сл. 20).

Забелешка: За составување и следење на овој алгоритам се користат равенките за дизајн изведени во поглавјата 5.1.1 – 5.1.4, како и релацијата стехиометрија–кинетика заедно со стехиометриските таблици и сликата 13 од првиот дел.





Сл.25. Логична структура за дизајн на изотермен PFR

5.2.1. Графички дизајн на изотермен PFR

Графичкиот дизајн на изотермен стационарен PFR, како и графичкиот дизајн на изотермниот стационарен CSTR или изотермниот шаржен реактор, значи графичко претставување и решавање на некоја од формите на равенката за дизајн на PFR. Равенката за дизајн на цевниот реактор изворно е диференцијална равенка од која потоа произлегуваат формите во интегрален облик. Графичкиот дизајн ги подразбира интегралните облици. Ова е така бидејќи решавањето на диференцијалната равенка за дизајн значи нејзино интегрирање. И уште нешто, графичкиот дизајн на стационарен PFR е идентичен со графичкиот дизајн на шаржен реактор, бидејќи математичките форми на нивните равенки за дизајн се исти.

Равенката за дизајн во интегрален облик за стационарен PFR, која не прави ограничувања при нејзиното користење во поглед на променливоста на волуменскиот проток, а во исто време да е изразена преку степенот на конверзија за да можат подоцна да се користат реакционите планови (графиците $X-T$), е равенката (70) или (73). Ќе ја избереме равенката (73).

Графичкото претставување на равенката (73)

$$\tau = \frac{V}{\nu_o} = C_{Ao} \int_{X_o(=0)}^X \frac{dX}{(-r_A)} \quad (73)$$

подразбира:

1) да се нацрта крива која претставува зависност на реципрочната вредност на брзината на реакцијата од степенот на конверзија:

$$\frac{1}{(-r_A)} = f(X), \quad (44)$$

2) под кривата да се огради површина во границите на интегралот од равенката (73) и

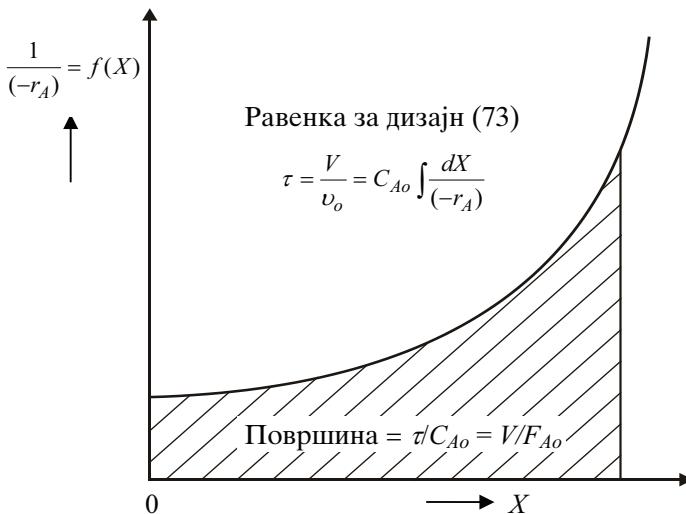
3) да се пресмета вредноста на оградената површина. Таа вредност го претставува интегралот и согласно со равенката (73) е еднаква на:

$$\text{површина} = \frac{\tau}{C_{Ao}} = \frac{V}{F_{Ao}} = \int_{X_o(=0)}^X \frac{dX}{(-r_A)}.$$

За да се нацрта зависноста (44), потребно е: 1) да се располага со мерени податоци за брзината на реакџијата на различни вредности на степенот на конверзија или пак 2) да се располага со кинетички израз во кој концентрациите би биле заменети со степенот на конверзија и од тој израз да се пресметуваат податоците за цртање на зависноста (44). Оваа зависност не зависи од џиџиџиџи на реакџорџиџи!

Цртањето на зависноста (44) е исполнување на третото, четвртото и петтото ниво од алгоритмот за дизајн на овие реакџори (сл. 25).

Гаџичкото претставување на равенката за дизајн (73), за изотермно изведување на најголемиот број реакџии со вкупен ред $n > 0$, е илустрирано на сликата 26.



Сл. 26. Гаџичко претставување на зависноста на реципрочната вредност на брзината на реакџијата од степенот на конверзија.
Интерпретација на равенката за дизајн (73)

Површината под кривата $\left[\frac{1}{(-r_A)} \right] = f(X)$ на сликата 26 го претставува односот $\tau/C_{Ao} = V/F_{Ao}$. Определувањето на вредноста на оваа површина е соодветно на шестото и седмото ниво од алгоритмот за дизајн на изотермни реактори (сл. 15) и алгоритмот за PFR (сл. 25).

Сите забелешки и интерпретации за границите на површината под кривата $\left[\frac{1}{(-r_A)} \right] = f(X)$, што се и границите на интегралот во равенката (73), се исти како за реакцијата изведена во шаржен реактор со фиксен волумен (сл. 17, поглавјето 3.2.5) или како за граничните операциони точки во стационарен CSTR (сл. 21, поглавјето 4.3.5):

– *За иреверзибилни реакции*, при $T = \text{const.}$, како што $X \rightarrow 1,0$ така кривата $\left[\frac{1}{(-r_A)} \right] = f(X)$ ќе се приближува асимптотски до бескрајна вредност. Според тоа, границата до која може да се одвива реакцијата во PFR мора да се најде на вредности за конверзијата $X < 1,0$.

– *За реверзибилни реакции*, при $T = \text{const.}$, како што $X \rightarrow X_{\text{рамн.}}$ така кривата $\left[\frac{1}{(-r_A)} \right] = f(X)$ ќе се приближува асимптотски до бескрајна вредност. Затоа границата до која може да се дозволи изведување на таква реакција во PFR мора да се најде на вредности за конверзијата $X < X_{\text{рамн.}}$.

Ограничувањето на степенот на конверзија до кој може да се дозволи изведување на реакцијата во PFR се прави од рационални причини: колку сме поблиску до $X = 1,0$ (иреверзибилни реакции) или $X = X_{\text{рамн.}}$ (реверзибилни реакции), толку побргу расте површината под кривата при сосема мали прирасти на X , а тоа значи дека потребниот волумен на реакторот станува неоправдано многу голем.

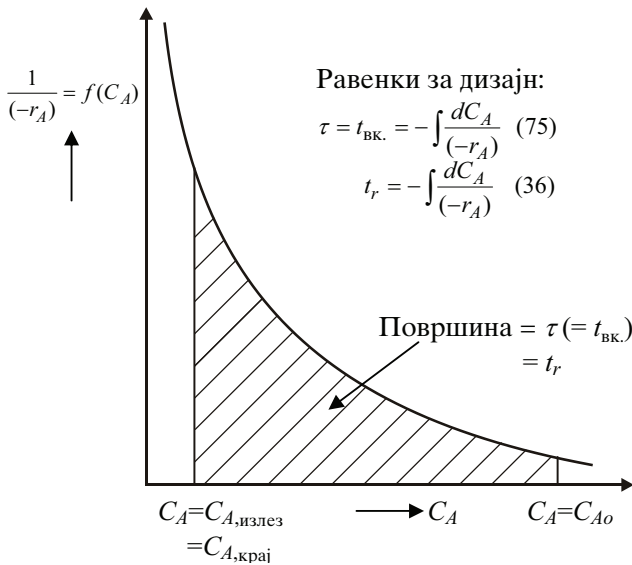
Бидејќи равенката (73) не е со ограничена важност во поглед на тоа дали волуменскиот проток ќе се менува или не, тоа значи дека *графикот прикажан на сликата 26* има општо

значење: ќе важи за секоја простија реакција било твора да е во течна фаза или пак да се работи за гасна реакциона смеса со променлив волуменски проток. Сè што е потребно за коректен графички дизајн, како што беше потребно и за решавање на равенките за дизајн воопшто, е брзинскиот израз да се претстави како функција од степенот на конверзија, внимателно и согласно со карактеристиките на волуменскиот проток.

На сликата 27 графички е претставен специјален облик на равенката за дизајн на изотермен PFR (равенката (75)):

$$\tau = \frac{V}{v_o} \equiv t_{\text{BK}} = - \int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{(-r_A)}. \quad (75)$$

Овој облик на равенката за дизајн на изотермен стационарен PFR е идентичен со равенката за дизајн (36) за шаржен реактор. И во двата случаја специјалните облици на равенките за дизајн се користат првенствено за реакции во течна фаза кога брзинскиот израз е зависност само од концентрацијата на реактантот A.



Сл. 27. Графичка презентација на равенките за дизајн (75) и (36)

Површината под кривата $\left[\frac{1}{(-r_A)} \right] = f(C_A)$ на графикот на сликата 27 за исти граници на интегралот во равенките (75) и (36), или иста излезна/крајна концентрација на реактантот, го претставува волуменското време = вкупното време на задржување во цевниот реактор, а во исто време таа површина ќе го претставува и времето на реакција во шаржниот реактор!

Забелешка: Само за системите со константна густина (шаржни реактори со фиксен волумен, односно PFR со $v = \text{const.}$), равенките за дизајн (36) и (75) се исти, односно се совпаѓаат. За системите со променлива густина (шаржни реактори со променлив волумен, односно PFR со променлив волуменски проток) нема директно совпаѓање на равенките за дизајн, па за секој посебен случај ќе мора да се користи соодветна и коректна равенка за дизајн.

Уште еден начин на целосен графички дизајн е кога за реципрочната вредност на брзината на реакцијата податоците се земаат од реакциониот план. Ова е случај кога немаме брзински израз! Во секој случај, реакциониот план за некоја реакција претставува зависност помеѓу степенот на конверзија, температурата и брзината на реакцијата, претставена во дводимензионален график ($X-T$). Кривите за брзината на реакцијата на овој график се параметарски. Ваков тип график се однесува на точно дефинирани почетни/влезни услови (состав и притисок кога е важно).

Просјорой за дизајн на *реакторой*, во дводимензионалниот график односно реакциониот план, секогаш е ограничен со линиите $X = 0$ и $X = 1,0$ (иреверзибилни реакции) или $X = 0$ и $X = X_{\text{рамн}}(T)$ (реверзибилни реакции). Другите две линии се вертикалите по $T = \text{const.}$ Колку ќе биде широк овој простор ќе зависи од типот на реакцијата. Внатре во реакциониот план ќе се најдат линиите по кои ќе се одвива реакцијата во цевниот реактор, слично како што беше покажано за шаржниот реактор. Тие линии се *операционите линии на реакторой*.

Така во графикот $X = f(T)$ со параметарските криви за брзината на реакцијата, од точката на апсцисата која ја претставува температурата избрана за изотермна работа, се обележува линијата $T = \text{const.}$ по која ќе се менува степенот на конверзија во

реакторот. Тоа ќе биде *операционалнa линија за стaционарен изоџермен PFR* на која ќе се читаат вредностите за $(-r_A)$ со чија реципрочна вредност ќе се црта график како на сликите 26 или 27. Потоа од површината под кривата $\left[\frac{1}{(-r_A)} \right] = f(X)$ (како сл. 26)

или $\left[\frac{1}{(-r_A)} \right] = f(C_A)$ (како сл. 27) ќе ги пресметуваме волуменот на

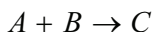
реакторот, волуменското време или вкупното време на задржување, зависно од тоа која равенка за дизајн се претставува графички. Останува уште прашањето до каде ќе се читаат вредностите за $(-r_A)$ по $T = \text{const.}$ Важат сите забелешки како при оградување на површините на сликите 26 и 27. Не би требало многу да се доближуваме до $X = 1,0$ (иреверзибилна реакција) или до $X = X_{\text{рамн.}}$ (реверзибилна реакција). На сликата 18 (поглавјето 3.2.5) се претставени реакциониот план и операционата линија за ендотермна реверзибилна реакција. Овој график, сега применет за изведување на таа реакција во цевен реактор, овозможува читање на податоците за брзината на реакцијата на операционата линија за изотермна работа на избраната температура. Со овие податоци потоа се црта график како на сликата 26 или 27. На крајот се определува површината под кривата за зависноста на реципрочната вредност на брзината на реакцијата од конверзијата, односно од C_A . Оваа површина во себе го вклучува волуменот на реакторот. На овој начин *дизајнон на реакџорон* е изведен целосно *преку графички податоци и графичко инџеџрирање на равенкалнa за дизајн на PFR.*

Интересна е *споредбалнa на графичкион дизајн на двата типа проточни реактори, изоџермнион и стaционарни CSTR и PFR.* За таа цел ќе ги споредиме сликата 26 за PFR и сликата 21 за CSTR, или сликите 27 и 22. Што се забележува? *За истa реакција изведена изоџермно, со исти влезни услови и до ист излезен стeен на конверзија, површината формирана, на пример, под кривата $\left[\frac{1}{(-r_A)} \right] = f(C_A)$ кај PFR и површината формирана со операционата точка кај CSTR се многу различни. За нормална кинетика на реакција CSTR секогаш ќе биде со погoлем волумен од PFR.*

5.2.2. Примери за дизајн на изотермни PFR

Пример 1

Со овој пример намерата е реакцијата од примерот 1 за шаржните реактори и примерот 2 за CSTR да се изведе во цевен реактор PFR. Пресметката треба да се однесува на иста температура избрана за изотермна работа, со ист степен на конверзија на реактантот A и иста производност. Стехиометријата и кинетиката на реакцијата во течна фаза се следните:



$$(-r_A) = k_A C_A C_B ; \quad k_A = 9,92 \cdot 10^{-3} \text{ (l/mol)/s.}$$

Концентрациите на реактантите на влезот во реакторот, излезната конверзија и производноста на PFR се исти како во шаржниот реактор, односно во CSTR:

$$C_A = C_B = 0,15 \text{ mol/l}; \quad X_A \equiv X = 90\%; \quad Pr(C) = 175 \text{ (mol C)/h.}$$

Да се пресмета колкав треба да биде волуменот на PFR за да се обезбеди бараната производност и да се спореди со волумените на шаржниот реактор и на CSTR.

Решение:

Релацијата помеѓу производноста и волуменот на PFR, изразот (82), беше добиена од равенката за дизајн на PFR (73) и од математичкото изразување на производноста на проточните реактори, изразот (63):

$$V_{PFR} = \frac{(-v_A)}{(v_C)} \frac{Pr(C)}{X_{\text{излез}}} \int_{X_o(=0)}^{X_{\text{излез}}} \frac{dX}{(-r_A)}. \quad (82)$$

Бидејќи стехиометриските коефициенти на сите учесници во реакцијата се исти, а излезниот степен на конверзија, во однос на било кој реактант е 90% (реактантите се со иста влезна концентрација!), изразот (82) го препишуваме вака:

$$V_{PFR} = \frac{Pr(C)}{0,9} \int_0^{0,9} \frac{dX}{(-r_A)}.$$

Брзината на реакцијата ја изразуваме преку конверзијата на следниот начин:

$$C_A = C_B = C_{Ao}(1 - X)$$

$$(-r_A) = k_A C_{Ao}^2 (1 - X)^2$$

Сега, со замена на брзинскиот израз (како функција од конверзијата) во равенката за дизајн и со внесување на нумеричките вредности за производноста, влезната концентрација и брзинската константа, се добива равенката што треба да се реши:

$$V_{PFR} = \frac{(175 / 3600) \text{ mol/s}}{0,9} \int_0^{0,9} \frac{dX}{9,92 \cdot 10^{-3} (0,15)^2 (1 - X)^2 (\text{mol/l})/\text{s}},$$

$$V_{PFR} = 242 \int_0^{0,9} \frac{dX}{(1 - X)^2} \text{ литри}.$$

Со аналитичка интеграција се добива:

$$V_{PFR} = 242 \left. \frac{1}{(1 - X)} \right|_0^X = 242 \frac{X}{1 - X} = 242 \frac{0,9}{1 - 0,9} = 2178 \text{ литри}.$$

Произлегува дека потребниот волумен на PFR, за да се постигне зададената производност со излезен степен на конверзија од 90%, треба да биде 2178 литри. За да можеме овој резултат да го споредиме со пресметаните волумени на шаржниот реактор и на CSTR за ист ефект, прво да ги пресметаме: влезниот волуменски проток, влезниот молски проток на реактантот и волуменското време, кое за разгледуваната реакција во течна фаза е и вкупното време на задржување. Влезниот молски проток на реактантот го пресметуваме од изразот за производност на проточните реактори, а потоа резултатот го комбинираме со влезната молска концентрација и го пресметуваме волуменскиот проток:

$$Pr(C) = F_C = \nu \cdot C_C = \frac{\nu_C}{(-\nu_A)} F_{Ao} X_{\text{излез}}, \quad (63)$$

$$F_{Ao} = \frac{(-\nu_A)}{\nu_C} \frac{Pr(C)}{X_{\text{излез}}} = \frac{(175/3600)}{0,9} = 0,054 \text{ mol/s},$$

$$\nu_o = F_{Ao} / C_{Ao} = 0,054 / 0,15 = 0,36 \text{ l/s}.$$

Волуменското време или вкупното време на задржување ќе бидат:

$$\tau \equiv t_{\text{BK}} = \frac{V}{\nu_o} = \frac{2178}{0,36} = 6048 \text{ s} = 1,68 \text{ h}.$$

Се доби исто време на задржување во PFR како и времето на реакџија во шаржниот реактор! Ова го очекувавме. Што се однесува до волумените, тие се разликуваат! Тоа е така бидејќи волуменот на шаржниот реактор е пресметан со времето на една шаржа (циклус) и изнесува 2830 литри. Согласно со релацијата (86) добиваме:

$$\frac{V_{BR}}{V_{PFR}} = \frac{2830}{2178} = 1,3 \equiv \frac{t_{\text{циклус}}}{\tau} = \frac{2,18}{1,68} = 1,3.$$

Оттука заклучокот е следниот: Колку ќе биде поголем волуменот на шаржниот реактор во однос на PFR ќе зависи од времето за помошните операции во однос на времето на една шаржа!

На крајот да ги споредиме волумените на проточните реактори. За CSTR добивме дека истиот ефект како со шаржен реактор ќе го постигнеме со волумен од 21778 литри. Оттука за односот на волумените на двата реактора ќе добиеме:

$$\frac{V_{CSTR}}{V_{PFR}} = \frac{21778}{2178} = 10.$$

Низ овој пример можеме да го докажеме тврдењето дадено со изразот (83):

$$\frac{V_{CSTR}}{V_{PFR}} = \frac{X_{\text{излез}}}{(-r_A)_{\text{излез}} \int \frac{dX}{(-r_A)}} \geq 1; \quad (83)$$

$$\begin{aligned} \frac{V_{CSTR}}{V_{PFR}} &= \frac{X_{\text{излез}}}{k_A C_{Ao}^2 (1 - X_{\text{излез}})^2 \int_0^{X_{\text{излез}}} \frac{dX}{k_A C_{Ao}^2 (1 - X)^2}} \\ &= \frac{X_{\text{излез}}}{(1 - X_{\text{излез}})^2 \int_0^{X_{\text{излез}}} \frac{dX}{(1 - X)^2}} \\ &= \frac{X_{\text{излез}}}{(1 - X_{\text{излез}})^2 \frac{X_{\text{излез}}}{(1 - X_{\text{излез}})}} = \frac{1}{(1 - X_{\text{излез}})} = 10. \end{aligned}$$

Примената на изразот (83) во овој пример покажа дека е потребен CSTR со волумен 10 пати поголем од волуменот на PFR! Реакцијата беше од втор ред! За секој друг ред на реакција, $n > 0$, секогаш ќе биде потребен поголем волумен на CSTR отколку на PFR и односот ќе се зголемува со зголемувањето на редот на реакцијата! На пример, ако разгледуваме реакции од прв ред или од половина ред, изведувани под истите услови како реакцијата во оваа анализа, ќе добиевме дека волуменот на CSTR треба да биде за 3,9 (реакција од прв ред) односно за 2,1 (реакција од половина ред) пати поголем од волуменот на PFR.

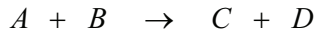
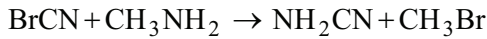
Пример 2

Реакцијата на двојна замена помеѓу бромцијанид и метиламин се одвива во течна фаза во PFR, изотермно на 10 °C и 101 kPa (занемарлив пад на притисокот низ реакторот). Реакцијата е од прв ред во однос на секој реактант. Брзинската константа на условите под кои се одвива реакцијата е 2,22 (l/mol)/s. Времето на задржување е исто со волуменското време (реакција во течна фаза!) и изнесува 4 s. Ако влезната концентрација на секој реак-

тант е 0,1 mol/l, да се определи концентрацијата на бромцијанидот на излезот од реакторот, односно излезниот степен на конверзија. Да се објасни улогата на волуменското време!

Решение:

Стехиометријата и кинетиката на реакцијата се:



$$(-r_A) = k C_A C_B \text{ (mol/l)/s; } k = 2,22 \text{ (l/mol)/s.}$$

Бидејќи реакцијата е во течна фаза, системот е со константна густина (волуменски проток). Исто така, бидејќи влезните концентрации на реактантите се исти, нивните концентрации ќе се менуваат на ист начин низ реакторот.

Сега го следиме алгоритмот за изотермен PFR (сл. 25).

Равенка за дизајн: специјална форма во диференцијален облик (76) или во интегрален облик (75) – второ и шесто ниво од алгоритмот. Да се определиме за интегралниот облик, бидејќи интегралот што треба да се реши е едноставен:

$$\tau \equiv t_{\text{BK}} = - \int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{(-r_A)}. \quad (75)$$

Третото и четвртото ниво се интересни кога се работи со степенот на конверзија. Затоа овие две нивоа, кои ги претставуваат *стехиометријата и кинетиката*, се сведуваат на замената:

$$C_{Ao} = C_{Bo} = 0,1 \text{ mol/l}$$

$$C_A = C_B$$

$$(-r_A) = k C_A^2$$

Комбинацијата на *брзинскиот израз и равенката за дизајн* (шесто ниво) ќе резултира во равенка што треба да се реши:

$$\tau = - \int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{(-r_A)} = - \int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{k C_A^2} = - \frac{1}{k} \int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2}.$$

Седмо ниво: решение на равенката:

$$k \tau = \frac{1}{C_{Ao}} - \frac{1}{C_A}.$$

За зададените нумерички вредности за k , τ и C_{Ao} се добива:

$$k = 2,22 \text{ (l/mol)/s}; \quad \tau = 4 \text{ s}; \quad C_{Ao} = 0,1 \text{ mol/l};$$

$$C_A = 0,053 \text{ mol/l};$$

$$X = \frac{C_{Ao} - C_A}{C_{Ao}} = \frac{0,1 - 0,053}{0,1} = 0,47 \text{ (47\%)}. \quad \cdot$$

Добиениот резултат значи дека искористувањето на реактантите ќе биде 47% ако реакцијата се случува под зададените услови и со однос на волуменот на реакторот и волуменскиот проток од $V/v_o = \tau = 4 \text{ s}$. Но нема да знаеме колкав е волуменот на реакторот или пак волуменскиот проток! Сè додека нивниот однос е 4 s, независно од тоа како ја обезбедуваме оваа вредност (со каков пар вредности на V и v_o), излезниот ефект под истите услови ќе биде ист!

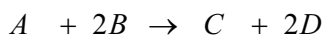
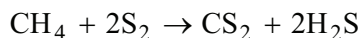
Со овој пример всушност се покажува дека *волуменското време* има улога на *проектна варијабла*, т.е. може да се употреби како *фактор за зголемување* при определувањето на големината на реакторот или неговиот капацитет. Ова значи дека, за да биде излезниот ефект ист и со поголем и со помал реактор, волуменскиот проток мора да биде таков да го задоволува условот за исто волуменско време. За системите со константна густина (волуменски проток), како во овој пример, истата улога ја игра и вкупното време на задржување. Но за системите со променлива густина (волуменски проток) како фактор за зголемување може да се користи само волуменското време!

Забелешка: Реакциите во првите два примера беа во течна фаза. Првиот пример беше повеќе за споредба на реакторите со иста производност, додека вториот пример се однесуваше на една конкретна реакција во течна фаза за која користевме специјална форма на равенката за дизајн на PFR. Тој пример овозможи да се согледа улогата на волуменското време при проекти-

рањето на реакторите. Инаку, цевните реактори се првиот избор за реакциите во гасна фаза, т.е. предоминантно се користат за гасни реакциони системи и особено за хетерогени реакции (каталички реакции пред сè). Примерите што следат се однесуваат на гасни реакциони системи со константен и променлив волуменски проток.

Пример 3

Реакцијата во гасна фаза помеѓу метан и сулфур се изведува изотермно на 600 °C и 101 kPa во PFR. Продукти на реакцијата се јаглородисулфид и сулфурводород. Реакцијата е од прв ред во однос на секој реактант. Влезните молски протоци на метанот и сулфурот се 23,8 и 47,6 mol/h, соодветно. Да се определи каков волумен треба да има реакторот за да се конвертираат 18% од сулфурот! Исто така, да се пресмета волуменското време, односно времето на задржување. Стехиометријата и кинетиката на реакцијата се следните:



$$(-r_B) = k_B C_A C_B \text{ (mol/m}^3\text{)/h}$$

$$k_B = 12 \text{ (m}^3\text{/mol)/h.}$$

Решение:

Иако оваа реакција се случува во гасна фаза, вкупниот број молови со текот на реакцијата нема да се менува бидејќи:

$$\sum \nu_i = 1 + 2 - 1 - 2 = 0.$$

Од друга страна, изотермното водење на процесот со занемарлив пад на притисокот обезбедува волуменскиот проток да не се менува ниту од овие причини. Затоа ниту молските концентрации не мораме да ги заменуваме со степенот на конверзија иако реакциониот систем е во гасна фаза. Според тоа, изборот на равенката за дизајн ќе биде прашање на вкус! Сепак, со оглед на тоа дека е зададен излезниот степен на конверзија, ќе се определиме за равенката за дизајн (70):

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \int_{X_o(=0)}^X \frac{dX}{(-r_A)}. \quad (70)$$

Молските протоци на реактантите се познати, според тоа сѐ што треба е да ја направиме врската стехиометрија–кинетика:

Сџехиометрија: Согласно со нумеричките вредности за молските протоци, влезната струја во реакторот е составена од реактанти со стехиометриски однос. Затоа сеедно е кој реактант ќе биде избран како база за пресметки. Нека тоа биде сулфурот, односно реактантот B , бидејќи брзинскиот израз и брзинската константа се дадени во однос на сулфурот. Во таа смисла треба да се препише и равенката (70):

$$\frac{V}{F_{Bo}} = \int_{X_o(=0)}^{X_B} \frac{dX_B}{(-r_B)}.$$

Тоа што е потребно од стехиометријата е изразувањето на концентрациите на реактантите во однос на степенот на конверзија:

$$X_B = \frac{F_{Bo} - F_B}{F_{Bo}} \equiv \frac{F_{Ao} - F_A}{F_{Ao}}.$$

Иако се очигледни релациите помеѓу концентрациите на реактантите, сепак ќе составиме стехиометриска таблица:

	F_{io}	$F_i(\xi)$	$F_i(X_B)$	$C_i(X_B) = F_i(X_B)/\nu_o$
A	$F_{Ao} = F_{Bo}/2$	$F_{Ao} - \xi$	$F_{Ao} - \frac{F_{Bo}}{2} X_B =$ $= \frac{F_{Bo}}{2} (1 - X_B)$	$C_A = \frac{C_{Bo}}{2} (1 - X_B) \equiv \frac{C_B}{2}$
B	F_{Bo}	$F_{Bo} - 2\xi$	$F_{Bo} - F_{Bo} X_B =$ $= F_{Bo} (1 - X_B)$	$C_B = C_{Bo} (1 - X_B)$
C	$F_{Co} = 0$	ξ	$\frac{F_{Bo}}{2} X_B$	$C_C = \frac{C_{Bo}}{2} X_B$
D	$F_{Do} = 0$	2ξ	$F_{Bo} X_B$	$C_D = C_{Bo} X_B$

Во таблицата: $X_B = \frac{F_{Bo} - F_B}{F_{Bo}}$; $F_B = F_{Bo} - 2\xi$; $2\xi = F_{Bo}X_B$.

Кинетика + стехиометрија: Од зададениот кинетички израз е очигледно дека станува збор за реакција со неелементарна кинетика! Во оваа фаза на решавање на проблемот ги заменуваме концентрациите на реактантите во брзинскиот израз согласно со стехиометриската таблица:

$$(-r_B) = k_B C_A C_B = k_B \frac{C_B^2}{2} = k_B \frac{C_{Bo}^2 (1 - X_B)^2}{2}.$$

Комбинација со равенката за дизајн:

$$\frac{V}{F_{Bo}} = \int_{X_o(=0)}^{X_B} \frac{dX_B}{(-r_B)} \Rightarrow V = F_{Bo} \int_0^{X_B} \frac{dX_B}{k_B \frac{C_{Bo}^2}{2} (1 - X_B)^2};$$

$$V = \frac{2F_{Bo}}{k_B C_{Bo}^2} \int_0^{X_B} \frac{dX_B}{(1 - X_B)^2} \equiv \frac{2v_o^2}{k_B F_{Bo}} \left(\frac{X_B}{1 - X_B} \right).$$

За да го добиеме конечниот одговор, треба да се пресмета влезната молска концентрација на реактантот B или влезниот волуменски проток, сеедно:

$$\begin{aligned} C_{Bo} &= \frac{y_{Bo}P}{RT} = \frac{F_{Bo}}{F_{Ao} + F_{Bo}} \frac{P}{RT} = \frac{47,6}{(23,8 + 47,6)} \frac{P}{RT} \\ &= 0,667 \frac{101}{8,314 \cdot 10^{-3} \cdot (600 + 273)} = 9,277 \text{ mol/m}^3. \end{aligned}$$

$$R = 8,314 \text{ (kPa} \cdot \text{l/mol)/K} = 8,314 \cdot 10^{-3} \text{ (kPa} \cdot \text{m}^3/\text{mol)/K}$$

Сега заменуваме во равенката за дизајн:

$$V = \frac{2F_{Bo}}{k_B C_{Bo}^2} \int_0^{X_B} \frac{dX_B}{(1 - X_B)^2} = \frac{2 \cdot 47,6}{12 \cdot (9,277)^2} \left(\frac{X_B}{1 - X_B} \right) = 0,0932 \left(\frac{X_B}{1 - X_B} \right).$$

За различни вредности на излезната конверзија, X_B , се пресметуваат соодветните на нив вредности за волуменот на реакторот.

За постигнување 18% конверзија на реактантот се добива дека е потребен реактор со волумен:

$$V = 0,0932 \frac{0,18}{1 - 0,18} = 0,0205 \text{ m}^3.$$

Времето на задржување на реакционата смеса во реакторот, во овој пример, е колку и волуменското време ($\sum v_i = 0$) и изнесува:

$$\tau = \frac{V}{v_o} \equiv t_{\text{BK}} = \frac{0,0205}{5,16} = 0,004 \text{ h} = 14,4 \text{ s},$$

$$v_o = F_{Bo} / C_{Bo} = 47,6 / 9,227 = 5,16 \text{ m}^3/\text{h}.$$

И за илустрација уште една пресметка за повисока конверзија:

$$X_B = 0,4 (=40\%)$$

$$V = 0,0932 \frac{0,4}{1 - 0,4} = 0,062 \text{ m}^3;$$

$$\tau = t_{\text{BK}} = \frac{0,062}{5,16} = 0,012 \text{ h} = 43,35 \text{ s}.$$

Забелешка: Кога податоците во поставувањето на некој проблем, заедно со резултатите што ќе се добијат, предизвикуваат прашања, тогаш е потребно да се консултира литература. Секако тоа е можно, како во овој пример, кога се работи за конкретна реакција. Може да збунува ниската конверзија во поставувањето на проблемот наспроти добиените резултати за волуменот и времето на задржување! Но овие анализи не можат да се прават без целосна слика, пред сè, за кинетичките податоци. Затоа е потребно да се располага со реакционен план како за оваа реакција така и за секоја друга која ни го свртува вниманието.

Пример 4

Производството на етилен со дехидрогенација на етан (пиролиза на етан) се одвива во гасна фаза во PFR. Реакторот работи изотермно на $T = 1000 \text{ K}$ и на константен притисок од 2 atm . Влезната струја е чист етан со проток од $33,33 \text{ mol/s}$. Реакцијата

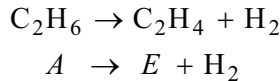
е иреверзибилна со елементарна кинетика со брзинска константа $k = 0,254 \text{ s}^{-1}$ при условите под кои се изведува пиролизата. Продукти на реакцијата се само етилен и водород. Гасната реакциона смеса се однесува како идеална гасна смеса.

а) Да се пресмета потребниот волумен на реакторот за излезен ефект од 40% конверзија на етанот.

б) Да се пресметаат и споредат волуменското време и вкупното време на задржување во реакторот.

Решение:

Стехиометријата и кинетиката на пиролизата на етан се следните:



$$(-r_A) = k C_A; \quad k = 0,254 \text{ s}^{-1}; \quad T = 1000 \text{ K}; \quad P = 2 \text{ atm}.$$

а) Волумен на реакторот:

Првиот чекор, согласно со алгоритмот за изотермен PFR даден на сликата 25, е да се избере равенката за дизајн. Со оглед на тоа дека со текот на реакцијата ќе се менува вкупниот број молекули – ќе се зголемува, ја избираме равенката (69) или еден од нејзините интегрални облици, (70) односно (73). Ако сакаме прво да го пресметаме волуменот на реакторот, веднаш ја избираме интегралната форма на равенката (69), т.е. равенката (70):

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \int_{X_o(=0)}^X \frac{dX}{(-r_A)}. \quad (70)$$

Следниот чекор е *треќиото ниво* од алгоритмот, *кинетиката*. Бидејќи брзинскиот израз е познат, реакцијата е иреверзибилна со кинетика од прв ред, одиме на *четвртото ниво*, *стехиометријата*.

Бидејќи реакторот работи изотермно и со константен притисок (занемарлив пад на притисокот низ реакторот) и реакцијата се одликува со $\sum \nu_i \neq 0$, ја следиме десната страна од алго-

ритамот. Без деталзирање, односно без да составуваме стехиометриска таблица, за молската концентрација на единствениот реактант во брзинскиот израз ќе имаме:

$$\nu \neq \nu_o; \quad T, P = \text{const.}; \quad \nu = \nu_o(1 + \varepsilon X);$$

$$C_A = C_{Ao} \frac{(1 - X)}{(1 + \varepsilon X)}.$$

За конкретната форма на изразот за молската концентрација на реактантот треба да го пресметаме ε . Во овој пример влезната струја е чист реактант, па следува,

$$\varepsilon = y_{Ao} \frac{\sum \nu_i}{(-\nu_A)} = 1 \frac{1 + 1 - 1}{1} = 1,$$

$$C_A = C_{Ao} \frac{(1 - X)}{(1 + X)}.$$

Сега одиме на *петтио* ниво, на комбинацијата *стехиометрија–кинетика*:

$$(-r_A) = k C_A = k C_{Ao} \frac{(1 - X)}{(1 + X)}. \quad (\text{I})$$

Шестто ниво е комбинација на стехиометријата и кинетиката со равенката за дизајн (70). Се добива конечен облик на равенката што треба да се решава:

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \int_{X_o(=0)}^X \frac{dX}{(-r_A)};$$

$$V = F_{Ao} \int_0^X \frac{dX}{k C_{Ao} \frac{(1 - X)}{(1 + X)}} = \frac{F_{Ao}}{k C_{Ao}} \int_0^X \frac{(1 + X)}{(1 - X)} dX.$$

Интегралот има едноставно аналитичко решение:

$$V = \frac{F_{Ao}}{k C_{Ao}} \left[2 \cdot \ln \frac{1}{(1 - X)} - X \right]. \quad (\text{II})$$

Пред да биде затворен алгоритамот, односно пред да се добие решението на равенката за дизајн во *седмојто ниво*, треба да ја пресметаме нумеричката вредност на влезната молска концентрација на реактантот и заедно со излезната конверзија да ги замениме во равенката (II).

Влезната молска концентрација на реактантот е:

$$C_{Ao} = \frac{P_{Ao}}{RT} \equiv \frac{P}{RT} = \frac{2 \text{ atm}}{0,082 (1 \cdot \text{atm/K})/\text{mol} \cdot 1000 \text{ K}} = 0,0244 \text{ mol/l}.$$

Влезниот молски проток и брзинската константа се:

$$F_{Ao} = 33,33 \text{ mol/s}; \quad k = 0,254 \text{ s}^{-1}.$$

И со замена на овие вредности во решението на равенката за дизајн, во равенката (II), го добиваме потребниот волумен на реакторот за постигнување 40% конверзија на етанот:

$$V = \frac{33,33}{0,254 \cdot 0,0244} \left[2 \cdot \ln \frac{1}{(1-0,4)} - 0,4 \right] = 3343 \text{ литри} = 3,343 \text{ m}^3.$$

б) Волуменско време/вкупно време на задржување:

Волуменскојто време ќе го пресметаме со примена на изразот (56), но претходно треба да го пресметаме влезниот волуменски проток:

$$\nu_o = \frac{F_{Ao}}{C_{Ao}} = \frac{33,33 \text{ mol/s}}{0,0244 \text{ mol/l}} = 1366 \text{ l/s};$$

$$\tau = \frac{V}{\nu_o} = \frac{3343}{1366} = 2,45 \text{ s}. \quad (56)$$

Ако сакаме решение на равенката за дизајн (70) подготвено за анализа и во однос на волуменот на реакторот и во однос на волуменското време, тогаш ќе ги комбинираме равенките (73) и (II):

$$\tau = \frac{V}{\nu_o} = C_{Ao} \int_{X_o(=0)}^X \frac{dX}{(-r_A)}, \quad (73)$$

$$V = \frac{F_{Ao}}{kC_{Ao}} \left[2 \cdot \ln \frac{1}{(1-X)} - X \right], \quad (\text{II})$$

$$\tau = \frac{V}{\nu_o} = \frac{1}{k} \left[2 \cdot \ln \frac{1}{(1-X)} - X \right], \quad (\text{III})$$

или

$$V = \frac{\nu_o}{k} \left[2 \cdot \ln \frac{1}{(1-X)} - X \right]. \quad (\text{IV})$$

За исти влезни услови и за $\nu_o = 1366$ l/s волуменот на реакторот и волуменското време ќе зависат само од излезниот степен на конверзија. Неколку пресметки со различни вредности на степенот на конверзија ќе ги дадат следниве резултати:

X	0,2	0,4	0,6	0,8
V (l)	1324	3343	6628	13000
τ (s)	0,97	2,45	4,85	9,5

Вкупното време на задржување ќе го пресметаме со равенката (80):

$$t_{\text{BK}} = C_{Ao} \int_{X_o(=0)}^X \frac{dX}{(1+\varepsilon X)(-r_A)}.$$

Комбинираме со брзинскиот израз (I) и со нумеричката вредност за ε :

$$t_{\text{BK}} = C_{Ao} \int_0^X \frac{dX}{(1+X) \cdot k C_{Ao} \frac{(1-X)}{(1+X)}} = \frac{1}{k} \int_0^X \frac{dX}{(1-X)} = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{(1-X)}. \quad (\text{V})$$

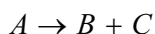
Со замена на неколку вредности за степенот на конверзија во решението (V), за $\nu_o = 1366$ l/s, ќе ги добиеме следниве резултати:

X	0,2	0,4	0,6	0,8
τ (s)	0,97	2,45	4,85	9,5
t_{BK} (s)	0,88	2,01	3,61	6,33
ν (l/s)	1640	1912	2186	2460

Волуменското време е различно (се зголемува), бидејќи со зголемување на излезната конверзија се зголемува потребниот волумен на реакторот. Во исто време, тоа е постојано поголемо од вкупното време на задржување. Волуменското време е базирано само на влезните услови и за системите со променлив вкупен број молови поради случувањето на реакцијата ќе има значење само како проектен податок. Меѓутоа, вкупното време на задржување е со физичко значење и во овој систем со променлив вкупен број молови во позитивна смисла ($\varepsilon = +1,0$) ќе биде покусо од волуменското време поради забрзувањето на струењето ($\nu > \nu_o$)!

Пример 5

Еве еден пример со мерени кинетички податоци добиени со лабораториски експеримент. Станува збор за некоја реакција на декомпозиција во гасна фаза во присуство на инерти:



Мерењата се изведени при изотермна декомпозиција на 422,2 K и вкупен и константен притисок од 1013 kPa (10 atm). Почетокот на реакцијата е со еквимоларна смеса од реактантот A и инерти. Добиените експериментални кинетички податоци ја покажуваат зависноста на брзината на реакцијата од степенот на конверзија (исто како да се прочитани по $T = \text{const.}$ во реакциониот план X – T за оваа реакција, на пример како на сликата 18).

X	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4
$(-r_A)$ (mol/dm ³)/s	0,0053	0,0052	0,0050	0,0045	0,0040
X	0,5	0,6	0,7	0,8	0,85
$(-r_A)$ (mol/dm ³)/s	0,0033	0,0025	0,0018	0,00125	0,0010

а) Ако реакцијата се изведува во изотермен PFR и под истите услови под кои се добиени кинетичките податоци, да се пресмета колкав треба да биде реакторот за да се постигнат 80% декомпозиција на реактантот. Влезниот волуменски проток на смесата од реактантот и инертите да биде $\nu_o = 6 \text{ dm}^3/\text{s}$.

б) Графички да се претстави зависноста, односно промената на конверзијата по должината на реакторот.

в) Да се направи обид да се изведе кинетички израз и да се повторат пресметките под а) и б).

Решение:

а) Бидејќи треба да се пресмета волуменот на реакторот за постигнување 80% конверзија, решението на равенката за дизајн го бараме во таа смисла. Согласно со алгоритмот за дизајн на изотермен PFR (сл. 25), равенката за дизајн ја избираме од второто ниво. Бидејќи реакцијата е во гасна фаза со променлив вкупен број молекули, $\sum \nu_i = 1 + 1 - 1 = 1$, а експерименталните резултати се дадени во однос на промената на конверзијата, ја избираме равенката за дизајн (69) односно (70):

$$V = F_{Ao} \int_{X=0}^X \frac{dX}{(-r_A)}. \quad (70)$$

Одиде на третото ниво и на прашањето *дали имаме брзински израз* одговорот е: *не, немаме брзински израз*. Ова значи да одиде на третото кинетичко ниво преку кое би требало да побараме готов брзински израз за оваа реакција од литературни податоци или пак тој да се евалуира од експериментални податоци. Во овој пример се дадени експериментални податоци од кои можеме да изведеме брзински израз или да се определиме за нумерички дизајн. Второво значи дека равенката за дизајн (70) треба да се претстави и да се реши на нумерички начин. Со ваква процедура се прескокнуваат четвртото, петтото и шестото ниво и веднаш се оди на седмото ниво: решавање на равенката односно интегралот.

За нумеричка евалуација на интегралите се користат неколку правила: 1) трапезно правило; 2) Simpson-ово еднотретин-

ско правило; 3) Simpson-ово 3/8 правило; 4) квадратурна формула со 5 точки, и други. Кое и да е избраното правило, сѐ што треба да се направи е внимателно да се проследи. Во секој случај, за да се реши интегралот од равенката (70), тој прво треба да се препише на следниов начин:

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \int_0^X \left(\frac{1}{(-r_A)} \right) dX .$$

Следниот чекор е да составиме табела со реципрочни вредности за брзината на реакцијата со соодветен степен на конверзија. Експерименталните податоци, дадени во поставувањето на проблемот, заедно со реципрочната вредност на брзината на реакцијата, ги сместуваме во следнава табела:

Бр.	Измерени податоци		Пресметани податоци	Нумеричка интеграција			
	X	$(-r_A)$	$1/(-r_A)$	$\left(\frac{1}{(-r_A)} \right)_{\text{средна}}$	ΔX	$\left(\frac{1}{(-r_A)} \right)_{\text{средна}} \Delta X$	$\sum_1^N \left(\frac{1}{(-r_A)} \right)_{\text{ср.}} \Delta X = \frac{V}{F_{Ao}}$
1	0,0	0,0053	189				
2	0,1	0,0052	192	190,5	0,1	19,05	19,05
3	0,2	0,0050	200	196,0	0,1	19,60	38,65
4	0,3	0,0045	222	211,0	0,1	21,10	59,75
5	0,4	0,0040	250	236,0	0,1	23,60	83,35
6	0,5	0,0033	303	276,5	0,1	27,65	111,00
7	0,6	0,0025	400	351,5	0,1	35,15	146,15
8	0,7	0,0018	556	478,0	0,1	47,80	193,95
9	0,8	0,00125	800	678,0	0,1	67,80	261,75
10	0,85	0,00100	1000	900,0	0,05	45,00	306,75

За нумеричка интеграција ги избираме:

1) Квадратурната формула со 5 точки:

$$\int_0^{X_4} f(X) dX = \frac{h}{3} (f(X_0) + 4f(X_1) + 2f(X_2) + 4f(X_3) + f(X_4)) .$$

$$\text{За } h = \frac{X_4 - X_o}{4} = \frac{0,8 - 0}{4} = 0,2 \text{ и } f(X) = \frac{1}{(-r_A)}, \text{ со примена}$$

на податоците од табелата ќе добиеме:

$$\begin{aligned} \frac{V}{F_{Ao}} &= \int_0^X \left(\frac{1}{(-r_A)} \right) dX = \\ &= \frac{0,2}{3} (189 + 4 \cdot 200 + 2 \cdot 250 + 4 \cdot 400 + 800) \\ &= 259,3 \text{ (s} \cdot \text{dm}^3\text{)/mol.} \end{aligned}$$

Конечно, волуменот на реакторот ќе го пресметаме откако претходно ќе го пресметаме молскиот проток на реактантот на влезот во реакторот:

$$F_{Ao} = C_{Ao} \nu_o = \frac{y_{Ao} P_o}{RT} \nu_o = \frac{0,5 \cdot 1013 \text{ kPa}}{8,314 \text{ (kPa} \cdot \text{dm}^3\text{/mol)/K} \cdot 422,2 \text{ K}} \nu_o$$

$$C_{Ao} = 0,144 \text{ mol/dm}^3; \quad \nu_o = 6 \text{ dm}^3/\text{s};$$

$$F_{Ao} = 0,144 \cdot 6 = 0,867 \text{ mol/s.}$$

За волумен на реакторот ќе добиеме:

$$\begin{aligned} V &= F_{Ao} (\text{mol/s}) \cdot 259,3 \text{ (s} \cdot \text{dm}^3\text{)/mol} \\ &= 0,867 \cdot 259,3 = 224,8 \text{ dm}^3. \end{aligned}$$

2) Интеграционата формула:

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \sum_1^N \left(\frac{1}{(-r_A)} \right)_{\text{средна}} \cdot \Delta X.$$

Пресметката со оваа интеграциона формула е покажана во вториот дел од табелата каде што $\left(\frac{1}{(-r_A)} \right)_{\text{средна}}$ се аритметички

средни вредности! Во последната колона од табелата се прикажани сумирањата согласно со формулата. Всушност, со сумирањето можеме да застанеме до кое сакаме X !

За $X = 0,8$ за интегралот се добива вредноста:

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \sum_1^8 \left(\frac{1}{(-r_A)} \right)_{\text{средна}} \cdot \Delta X = 261,75,$$

додека за волуменот на реакторот се добива вредноста:

$$V = F_{Ao} \cdot 261,75 = 0,867 \cdot 261,75 = 227 \text{ dm}^3.$$

Ако сумирањето го завршивме со последната измерена вредност за конверзијата и брзината на реакцијата, тоа би значело дека до излезната конверзија од $X = 0,85$ за волуменот на реакторот ќе пресметаме:

$$V = F_{Ao} \cdot 306,75 = 0,867 \cdot 306,75 = 266 \text{ dm}^3.$$

Значи, за прираст на конверзијата од само $\Delta X = 0,85 - 0,8 = 0,05$ волуменот на реакторот се зголемува за цели $266 - 227 = 39 \text{ dm}^3$. Тука почнуваат прашањата до која конверзија треба да се изведува дизајн на реакторот, односно колку треба да се доближуваме до $X \rightarrow 1,0$ (за иреверзибилните реакции) или $X \rightarrow X_{\text{рамн.}}$ (за реверзибилните реакции). Во овој пример не знаеме каква е реакцијата, иако измерените податоци упатуваат на иреверзибилна реакција!

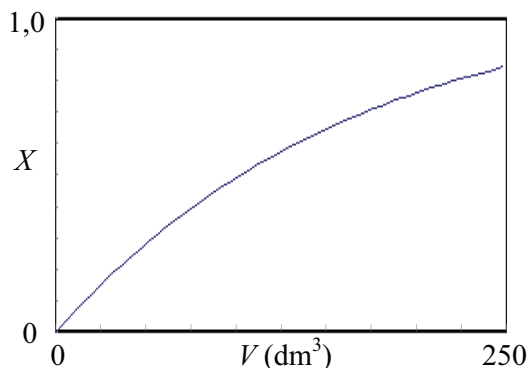
б) Графичкото претставување на промена на конверзијата по должината на реакторот се изведува на ист начин како што е пресметан волуменот на реакторот. Ова подразбира примена на правилата за нумеричка интеграција, сукцесивно за неколку вредности на конверзијата. За нумеричките интеграции да не бидат повторени неколку пати, ќе ги покажеме само резултатите:

X	0	0,2	0,4	0,6	0,8
V	0	33,4	71,6	126	224,8

Промената на конверзијата со волуменот на реакторот може да се добие директно од податоците од втората и осмата (последната) колона на табелата: до секое X имаме вредност за интегралот до тоа X и од таа вредност ќе го пресметуваме волуменот на реакторот, исто така до тоа X :

X	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
$\sum_1^N \left(\frac{1}{(-r_A)} \right)_{\text{cp.}} \Delta X = \frac{V}{F_{Ao}}$	19,05	38,65	59,75	83,35	111,00	146,15	193,95	261,75
$V = F_{Ao} \sum_1^N \left(\frac{1}{(-r_A)} \right)_{\text{cp.}} \Delta X$	$0,867 \cdot 19,05 = 16,52$	33,51	51,80	72,26	96,237	126,81	168,15	$226,94 = 227$

Промената на конверзијата по должината на реакторот графички се претставува на следниот начин:



в) Бидејќи располагаме со измерени кинетички податоци, сега ќе се обидеме да го изведеме брзинскиот израз од тие податоци и потоа да ги повториме пресметките за волуменот на реакторот.

Без разлика кој метод за обработка на кинетички податоци ќе се примени, мора да се претпостави математичка форма на брзинскиот израз. Оваа претпоставка ќе ја направиме врз база на зададените податоци и решенијата што ги добивме досега: 1) ја знаеме стехиометријата на реакцијата; 2) го знаеме почетниот состав: еквимоларни количини на реактантот и инертите; 3) реакцијата е во гасна фаза со променлив вкупен број молови; 4) се изведува изотермно и при константен притисок, па следува дека

5) молските концентрации ќе се изразат како функција само од степенот на конверзија земајќи дека волуменскиот проток ќе се менува согласно со $v = v_o(1 + \varepsilon X)$; 6) бидејќи е само еден реактант и ако претпоставиме дека реакцијата е иреверзибилна, брзинскиот израз ќе ја содржи само концентрацијата на реактантот, која ќе ја изразиме вака:

$$C_A = C_{Ao} \frac{(1 - X)}{(1 + \varepsilon X)},$$

и на крајот 7) ќе претпоставиме дека редот на реакцијата е n . Со тоа претпоставениот облик на брзинскиот израз со којшто ќе ги започнеме решенијата е следниов:

$$(-r_A) = k C_A^n = k \left(C_{Ao} \frac{(1 - X)}{(1 + \varepsilon X)} \right)^n.$$

Секако, не ги знаеме ниту нумеричките вредности на брзинската константа (на температурата на која се изведени мерењата, 422,2 K) ниту редот на реакцијата. Тие треба да се определат преку претпоставениот брзински израз и експерименталните кинетички податоци. Тоа што уште останува да се направи со брзинскиот израз е да се заменат вредностите за C_{Ao} и ε :

$$C_{Ao} = 0,144 \text{ mol/dm}^3;$$

$$\varepsilon = y_{Ao} \frac{\sum \nu_i}{(-\nu_A)} = 0,5 \frac{1+1-1}{1} = 0,5.$$

Конечно, брзинскиот израз што ќе се тестира има облик:

$$(-r_A) = k C_A^n = k C_{Ao}^n \left(\frac{(1 - X)}{(1 + 0,5X)} \right)^n. \quad (\text{МОДЕЛ})$$

Тестирањето на брзинскиот израз со податоците од табелата во поставувањето на проблемот најлесно ќе го изведеме со примена на некој софтвер со регресиона анализа. Ако се определиме, на пример, за софтверот POLYMATH, процедурата е следнава: 1) ги внесуваме табеларно мерените вредности за X и $(-r_A)$; 2) избираме опција за анализата, во овој случај нелинеарна

регресија; 3) задаваме модел на равенка како што е претпоставениот брзински израз, равенката (МОДЕЛ); 4) задаваме иницијални вредности за брзинската константа и редот на реакцијата; и на крајот 5) ја даваме наредбата „РЕШИ“! Резултатот кој дава најдобра усогласеност на експерименталните податоци со пресметаните вредности е:

$$n = 0,687; \quad k = 0,022 \text{ (mol/dm}^3\text{)}^{1-n} / \text{s}.$$

Значи, брзинскиот израз во овој пример има облик:

$$(-r_A) = k C_A^n = 0,022 C_{Ao}^{0,687} \left(\frac{(1-X)}{(1+0,5X)} \right)^{0,687} \text{ (mol/dm}^3\text{)/s}.$$

Забелешки: 1) Обидот со реакција од прв ред дава полоши резултати од тие со ред на реакција $n = 0,687$. 2) Обидот за реверзибилна реакција со елементарна кинетика:

$$(-r_A) = k_1 C_{Ao} \frac{(1-X)}{(1+0,5X)} - k_2 C_{Ao}^2 \frac{X^2}{(1+0,5X)}$$

не дава рационални резултати (какви што се очекуваат за овој тип реакции). Се добива полиномна равенка!

Откако го добивме брзинскиот израз, сега ќе го пресметаме волуменот на реакторот со користење на равенката за дизајн (70). Всушност одиме веднаш на шестото ниво од алгоритмот од сликата 25, бидејќи третото ниво значеше обработка на експериментални кинетички податоци за кои беа потребни и четвртото и петтото ниво (стехиометрија+кинетика), и тоа нивните десни страни (реакција во гасна фаза со променлив вкупен број молекули!). Шестото ниво е комбинација на стехиометријата, кинетиката и равенката за дизајн:

$$V = F_{Ao} \int_{X=0}^X \frac{dX}{(-r_A)} = F_{Ao} \int_0^X \frac{dX}{k C_{Ao}^n \left(\frac{(1-X)}{(1+0,5X)} \right)^n}$$

$$V = \frac{F_{Ao}}{k C_{Ao}^{0,687}} \int_0^{0,8} \frac{(1+0,5X)^{0,687}}{(1-X)^{0,687}} dX.$$

Сега сме на седмото ниво и имаме проблем како да ја решиме равенката, поточно како да дојдеме до вредноста на интегралот:

1) Можеме нумерички да интегрираме по процедура прикажана во овој пример во решението под а) (види ја табелата, пробај самостојно!).

2) Но можеме да одбереме солвер за диференцијални равенки и брзо да дојдеме до резултат!

Се определуваме за POLYMATH и равенката за дизајн ја пишуваме во диференцијален облик:

$$\frac{dX}{dV} = \frac{1}{F_{Ao}}(-r_A) = \frac{kC_{Ao}^{0,687}}{F_{Ao}} \frac{(1-X)^{0,687}}{(1+0,5X)^{0,687}},$$

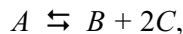
ги задаваме влезните услови $V = 0$ и $X = 0$ и го погодуваме волуменот за кој ќе се добие $X = 0,8$. Се добива следниов резултат:

$$X = 0,8 \Rightarrow V = 220 \text{ dm}^3.$$

Како што се гледа, за волуменот на реакторот добивме нешто малку пониска вредност од пресметаните со нумеричко интегрирање (225 или 227 dm³).

Пример 6

За гасните реакциони системи брзината на реакцијата многу често се изразува преку парцијалните притисоци. Така, на пример, брзинскиот израз за реакцијата во гасна фаза,



изгледа вака:

$$(-r_A) = k_1 p_A - k_2 p_B p_C^{0,5} \quad (\text{mol/m}^3)/\text{s},$$

додека брзинските константи на температурата избрана за изотермна работа имаат вредности:

$$k_1 = 50 \text{ (mol/m}^3\text{)/(s} \cdot \text{bar)}; \quad k_2 = 20 \text{ (mol/m}^3\text{)/(s} \cdot \text{bar}^{1,5}\text{)}.$$

Ако влезната струја е чист реактант со молски проток $F_{Ao} = 10 \text{ mol/s}$ на притисок од 20 bar, а реакцијата се изведува изотермно во PFR со занемарлив пад на притисокот, да се пресмета:

- а) рамнотежната конверзија,
- б) волуменот на реакторот за рационално приближување до $X_{\text{рамн.}}$.

Решение:

За кој било дел од решението што се бара, најнапред е потребно брзинскиот израз да се трансформира во зависност од степенот на конверзија. За таа цел ќе составиме стехиометриска таблица и ќе ги примениме релациите помеѓу различните дефиниции за концентрација:

- 1) досег на реакција/степен на конверзија:

$$F_A = F_{Ao} - \xi; \quad X = \frac{F_{Ao} - F_A}{F_{Ao}}; \quad \xi = F_{Ao} X,$$

- 2) молски удел: $y_i = \frac{p_i}{P_{\text{БК}}} = \frac{F_i}{F_T}; \quad F_T = \Sigma F_i,$

- 3) парцијален притисок: $p_i = y_i P_{\text{БК}} \equiv y_i P.$

Сега ќе ја составиме стехиометриската таблица:

	F_{io}	$F_i(\xi)$	$F_i(X_B)$	$y_i(X) = F_i(X)/F_T(X); p_i = y_i P$
A	F_{Ao}	$F_{Ao} - \xi$	$F_A = F_{Ao}(1 - X)$	$y_A = \frac{F_{Ao}(1 - X)}{F_{Ao}(1 + 2X)} = \frac{(1 - X)}{(1 + 2X)}$
B	$F_{Bo} = 0$	ξ	$F_B = F_{Ao} X$	$y_B = \frac{F_{Ao} X}{F_{Ao}(1 + 2X)} = \frac{X}{(1 + 2X)}$
C	$F_{Co} = 0$	2ξ	$F_C = 2F_{Ao} X$	$y_C = \frac{2F_{Ao} X}{F_{Ao}(1 + 2X)} = \frac{2X}{(1 + 2X)}$
Σ	$F_{To} = F_{Ao}$	$F_T = F_{Ao} + 2\xi$	$F_T = F_{Ao}(1 + 2X)$	$\Sigma y_i = \frac{(1 - X) + X + 2X}{(1 + 2X)} = 1$

Податоците од стехиометриската таблица ги заменуваме во брзинскиот израз, со што го трансформираме во зависност од конверзијата:

$$(-r_A) = k_1 p_A - k_2 p_B p_C^{0.5}$$

$$\begin{aligned}(-r_A) &= k_1 \frac{(1-X)}{(1+2X)} P - k_2 \frac{X}{(1+2X)} P \left[\frac{2X}{(1+2X)} P \right]^{0,5} \\ &= k_1 P \frac{(1-X)}{(1+2X)} - k_2 P^{1,5} 2^{0,5} \frac{X^{1,5}}{(1+2X)^{1,5}}.\end{aligned}$$

Со замена на брзинските константи и притисокот со нумерички вредности ја добиваме конечната форма на брзинскиот израз подготвена за примена и за пресметка на рамнотежниот состав и за дизајн на реакторот:

$$\begin{aligned}(-r_A) &= 50 \cdot 20 \frac{(1-X)}{(1+2X)} - 20 \cdot 20^{1,5} 2^{0,5} \frac{X^{1,5}}{(1+2X)^{1,5}} \\ &= 1000 \frac{(1-X)}{(1+2X)} - 2529,82 \frac{X^{1,5}}{(1+2X)^{1,5}} \text{ (mol/m}^3\text{)/s}.\end{aligned}$$

а) Рамнотежен состав

Системот е во рамнотежа кога брзината на реакцијата е нула:

$$\begin{aligned}(-r_A) &= 0 \quad \Rightarrow \quad X \equiv X_{\text{рамн.}} \\ (-r_A) &= 0 = 1000 \frac{(1-X_{\text{рамн.}})}{(1+2X_{\text{рамн.}})} - 2529,82 \frac{X_{\text{рамн.}}^{1,5}}{(1+2X_{\text{рамн.}})^{1,5}}\end{aligned}$$

Оваа равенка треба да се реши во однос на рамнотежниот степен на конверзија и потоа, користејќи ја стехиометриската таблица, ќе се пресметаат рамнотежните молски удели или парцијални притисоци. За најбрзо решавање на равенката ќе примениме солвер за нелинеарни алгебарски равенки, на пример од POLYMATH. Решението е следново:

$$y_{Ao} = 1,0; \quad P = 20 \text{ bar}, \quad X_{\text{рамн.}} = 0,4484.$$

Рамнотежниот состав преку молските удели и парцијалните притисоци:

$$X_{\text{рамн.}} \equiv X^*; \quad y_{i,\text{рамн.}} \equiv y_i^*$$

$$y_A^* = \frac{(1 - X^*)}{(1 + 2X^*)} = 0,292; \quad p_A^* = y_A^* P = 0,292 \cdot 20 = 5,84 \text{ bar},$$

$$y_B^* = \frac{X^*}{(1 + 2X^*)} = 0,236; \quad p_B^* = y_B^* P = 0,236 \cdot 20 = 4,72 \text{ bar},$$

$$y_C^* = \frac{2X^*}{(1 + 2X^*)} = 0,472; \quad p_C^* = y_C^* P = 0,472 \cdot 20 = 9,44 \text{ bar}.$$

6) Волумен на реакторот

Волуменот на реакторот ќе го пресметаме следејќи ја структурата за дизајн на изотермен PFR (сл. 25):

Равенка за дизајн: Ја избираме равенката (70):

$$V = F_{Ao} \int_{X=0}^X \frac{dX}{(-r_A)}.$$

Кинетика: Брзинскиот израз е познат:

$$(-r_A) = k_1 p_A - k_2 p_B p_C^{0,5} \text{ (mol/m}^3\text{)/s}.$$

Стехиометрија + кинетика:

$$(-r_A) = k_1 P \frac{(1 - X)}{(1 + 2X)} - k_2 P^{1,5} 2^{0,5} \frac{X^{1,5}}{(1 + 2X)^{1,5}}$$

Со нумерички вредности:

$$(-r_A) = 1000 \frac{(1 - X)}{(1 + 2X)} - 2529,82 \frac{X^{1,5}}{(1 + 2X)^{1,5}}$$

Равенка за дизајн + кинетика + стехиометрија:

$$V = F_{Ao} \int_{X=0}^X \frac{dX}{(-r_A)} = 10 \int_{X=0}^{X(=X_{\text{рамн.}})} \frac{dX}{1000 \frac{(1 - X)}{(1 + 2X)} - 2529,82 \frac{X^{1,5}}{(1 + 2X)^{1,5}}}.$$

Решението на интегралот ќе го побараме преку нумеричка интеграција или софтверско решение.

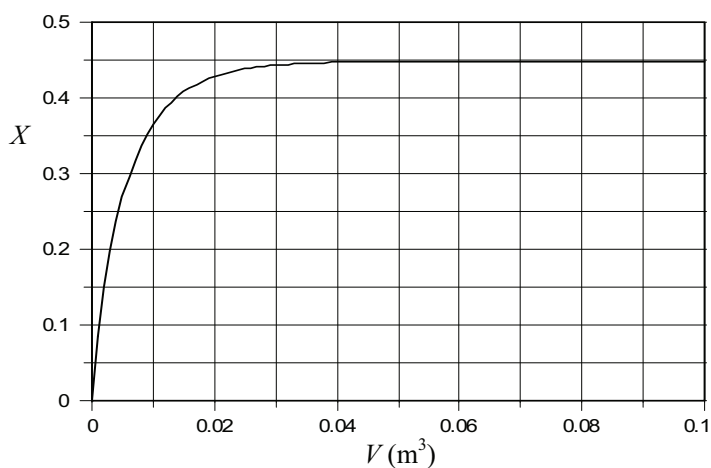
Во овој пример се определуваме за солверот за диференцијални равенки од POLYMATH. За таа цел равенката за дизајн (70) треба да ја препишеме во диференцијален облик или да ја примениме равенката (69):

$$\frac{dX}{dV} = \frac{1}{F_{Ao}}(-r_A),$$

$$\frac{dX}{dV} = 100 \frac{(1-X)}{(1+2X)} - 252,982 \frac{X^{1,5}}{(1+2X)^{1,5}}.$$

За влезни услови: $V = 0$ и $X = 0$, интегрирањето се одвива до $X \rightarrow X_{\text{рамн.}} (= 0,4484)$. Добиените резултати се прикажани во следнава табела и во графикот $X(V)$:

X	0,1	0,2	0,3	0,4	0,443	0,4484	0,448408
$V (\text{m}^3)$	0,0012	0,003	0,0062	0,0138	0,030	0,083	0,125



Рационален дизајн подразбира рационален волумен на реакторот, т.е. да се застане на оној излезен степен на конверзија по чија вредност зголемувањето на волуменот на реакторот оди многу побргу отколку зголемувањето на конверзијата. За реверзибилните реакции би требало да се стремиме кон рамнотежата. Согласно со условите во овој пример и според добиените резул-

тати (особено резултатите прикажани графички), изборот на рационално решение би бил:

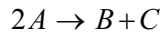
$$0,4 < X < 0,443$$

$$0,0138 < V < 0,03$$

$$X = 0,428; \quad V = 0,02 \text{ m}^3.$$

Пример 7

Со овој пример намерата е да се покаже каков е ефектот од падот на притисокот по должината на реакторот за реакција која се изведува изотермно во PFR. Избрана е иреверзибилна реакција во гасна фаза со константен вкупен број молови. Реакцијата е со кинетика од втор ред:



$$(-r_A) = k p_A^2 \text{ (mol/m}^3\text{)/s}$$

$$p_A \text{ (bar); } k = 6,7 \text{ (mol/m}^3\text{)/(s} \cdot \text{bar}^2\text{)}.$$

Влезната струја е чист реактант со молски проток $F_{Ao} = 1,2 \text{ mol/s}$. Притисокот на влезот во реакторот е $P_o = 1,4 \text{ bar}$, додека на излезот од реакторот паѓа на вредност $P_{\text{излез}} = 1,0 \text{ bar}$ ($\Delta P = 0,4 \text{ bar}$). Да се пресмета колкав треба да биде волуменот на реакторот за да се постигнат 90% конверзија на реактантот:

а) со пад на притисокот низ реакторот ($\Delta P = 0,4 \text{ bar}$), и

б) со занемарување на падот на притисокот ($\Delta P \approx 0$).

Решение:

Најнапред ќе го трансформираме брзинскиот израз како зависност од конверзијата, но и од притисокот. Ова всушност значи, парцијалниот притисок на реактантот да се изрази како зависност од конверзијата и притисокот:

$$p_A = y_A P_{\text{вк}} \equiv y_A P;$$

$$y_A = \frac{F_A}{F_T}; \quad F_T = F_A + F_B + F_C.$$

Следниот чекор е составувањето на стехиометриска таблица:

	F_{io}	$F_i(\xi)$	$F_i(X)$	$y_i(X) = F_i(X) / F_T(X); \quad p_i = y_i P$
A	F_{Ao}	$F_{Ao} - 2\xi$	$F_A = F_{Ao}(1 - X)$	$y_A = \frac{F_{Ao}(1 - X)}{F_{Ao}} = (1 - X); \quad p_A = (1 - X)P$
B	$F_{Bo} = 0$	ξ	$F_B = \frac{F_{Ao}X}{2}$	$y_B = \frac{F_{Ao}X}{2F_{Ao}} = \frac{X}{2}; \quad p_B = \frac{X}{2}P$
C	$F_{Co} = 0$	ξ	$F_C = \frac{F_{Ao}X}{2}$	$y_C = \frac{F_{Ao}X}{2F_{Ao}} = \frac{X}{2}; \quad p_C = \frac{X}{2}P$
Σ	$F_{To} = F_{Ao}$	$F_T = F_{Ao}$	$F_T = F_{Ao}$	$\Sigma y_i = (1 - X) + \frac{X}{2} + \frac{X}{2} = 1$ $\Sigma p_i = \left[(1 - X) + \frac{X}{2} + \frac{X}{2} \right] P = P$

а) Волумен на реакџорот со пад на притисокот:

Брзински израз:

$$(-r_A) = k p_A^2 = k(1 - X)^2 P^2.$$

Равенка за дизајн:

Бидејќи во брзинскиот израз се појавуваат две зависно променливи со положбата во реакторот, X и P , ќе ја избереме равенката за дизајн (69) за да можеме да побараме релација на притисокот со положбата:

$$F_{Ao} \frac{dX}{dV} = (-r_A) = k(1 - X)^2 P^2. \quad (69)/(I)$$

Диференцијалната равенка (I) ќе можеме да ја решиме со раздвојување на променливите само под услов променливиот притисок да се изрази како зависност од положбата или од конверзијата, или од двете?! Во условот на задачата е даден вкупниот пад на притисокот низ реакторот. Ако претпоставиме дека притисокот ќе се менува линеарно надолж реакторот, тогаш можеме да ја воспоставиме следнава релација:

$$-\frac{dP}{dV} = \text{const.} \equiv a \quad (II)$$

Во равенката (II) знакот минус (–) означува намалување на притисокот низ реакторот (напречниот пресек на реакторот е константен: PFR е цилиндрична цевка). Константата a ќе ја определиме од познатиот пад на притисокот од влезот до излезот од реакторот. За да ја определиме оваа константа и за да ја добиеме релацијата помеѓу притисокот во која било положба во реакторот како зависност од таа положба искажана преку волуменот, треба да ја интегрираме равенката (II):

$$-\int_{P_o}^P dP = a \int_0^V dV,$$

$$P = P_o - aV \equiv P(V), \quad (\text{III})$$

$$P = P_{\text{излез}}; \quad V = V_R \Rightarrow a = \frac{P_o - P_{\text{излез}}}{V_R} = \frac{1,4 - 1}{V_R} = \frac{0,4}{V_R}.$$

Во релациите (III) не ја знаеме вредноста на волуменот на реакторот, таа се определува. Но, за која било примена на овие релации V има значење на независна променлива!

Сега зависноста $P(V)$ ја внесуваме во равенката (I):

$$F_{Ao} \frac{dX}{dV} = (-r_A) = k(1 - X)^2 P^2,$$

$$F_{Ao} \frac{dX}{dV} = k(1 - X)^2 (P_o - aV)^2. \quad (\text{IV})$$

Како што се гледа, во диференцијалната равенка (IV) како промеливи се појавуваат само волуменот на реакторот (положба изразена преку волумен, независно променлива) и степенот на конверзија (зависно променлива). Ќе ги раздвоиме променливите, возможно е, потоа равенката ќе ја напишеме во интегрален облик и ќе ја интегрираме во границите на интегралите:

$$\int_0^{V_R} (P_o - aV)^2 dV = F_{Ao} \int_{X=0}^{X=0,9} \frac{dX}{k(1 - X)^2}. \quad (\text{V})$$

Решението на равенката (V) е следното:

$$\frac{1}{3a} \left[P_o^3 - (P_o - aV_R)^3 \right] = \frac{F_{Ao}}{k} \frac{X}{(1-X)},$$

$$\frac{1}{3 \cdot (0,4/V_R)} \left[(1,4)^3 - \left(1,4 - \frac{0,4}{V_R} V_R\right)^3 \right] = \frac{1,2}{6,7} \frac{0,9}{(1-0,9)},$$

$$1,4533 V_R = 1,61194 \Rightarrow V_R = 1,11 \text{ m}^3.$$

б) Волумен на реакџорот со занемарување на падот на притисокот:

Брзински израз:

$$(-r_A) = k p_A^2 = k(1-X)^2 P^2.$$

Обликот на брзинскиот израз секако нема да се промени, но во оваа варијанта усвојуваме дека притисокот ќе биде константен и нема да се менува низ реакторот. Ќе ја усвоиме вредноста како на влезот во реакторот: $P = \text{const.} \equiv P_o = 1,4 \text{ bar}$.

Равенка за дизајн:

Во оваа варијанта можеме веднаш да ја примениме равенката за дизајн (70). Го внесуваме брзинскиот израз и ја решаваме во границите на интегралот како во варијантата а):

$$V = F_{Ao} \int_{X=0}^X \frac{dX}{(-r_A)} = F_{Ao} \int_{X=0}^X \frac{dX}{k(1-X)^2 P_o^2} = \frac{F_{Ao}}{k P_o^2} \frac{X}{1-X},$$

$$V_R = \frac{1,2}{6,7 \cdot (1,4)^2} \frac{0,9}{(1-0,9)} = 0,822 \text{ m}^3.$$

Коментар: Ако не се земеше предвид падот на притисокот, ќе пресметавме помал реактор и ќе бевме изненадени од измерената конверзија на излезот од реакторот: би била $X < 0,9$! Ова е така бидејќи 1) со намалувањето на притисокот низ реакторот ($P_o > P_{\text{излез}}$) волуменскиот проток се забрзува, 2) реакционата смеса во реакторот со волумен од $V = 0,822 \text{ m}^3$ ќе престојува пократко време од потребното, а 3) потребното време се обезбедува со реакторот со волумен од $V = 1,11 \text{ m}^3$.

6. СПОРЕДБА И КОМБИНАЦИЈА НА ИДЕАЛНИТЕ (ИЗОТЕРМНИ) РЕАКТОРИ

Откако беа презентирани трите основни типа хемиски реактори, идеалниот шаржен реактор и проточните CSTR и PFR, и откако низ избраните примери е покажано како ќе се дизајнира реакторот, односно како ќе се анализира перформансата на постоен реактор, природно се поставува прашањето кој реактор или реакторска шема да биде избран за иста реакција. За жал, едноставен одговор нема. Тоа е така затоа што треба да бидат разгледани многу фактори за да се одговори на такво прашање. Тие фактори, сумирани, се: типот на реакцијата, планираното производство, цената на опремата и операционите трошоци, безбедноста, стабилноста и флексибилноста на процесот, амортизацијата на опремата, траењето на процесот до создавање продукт, леснотијата на конвертирање на опремата кон други модифицирани операциони услови или за примена на нов и различен процес итн. Поради широкиот избор на реакторските системи и поради големиот број фактори кои имаат влијание врз изборот, не може да се очекува прецизна формула која ќе дава оптимален одговор. Затоа селектирањето на разумно добар дизајн се базира на искуство, инженерска процена и, главно, на темелно познавање на карактеристиките на различните реакторски системи. Економскиот аспект на целиот процес, се разбира, ќе биде присутен во последната анализа и во одлучувањето.

За конкретен реакционен систем и планирано производство изборот на реакторот или на реакторската конфигурација ќе биде базиран главно на следниве два фактора: потребната големина на единиците во комплетната шема на производство (вклучувајќи го и реакторскиот систем) и распределбата на продуктите (кога се создаваат и сакани продукти и несакани странични продукти и кога нивната распределба може да варира и да се контролира). Овие два фактора ќе влијаат на економиката на целиот процес.

Во сите претходни поглавја нашето внимание беше свр-тено кон **просийије реакциони сисџеми**. Тоа се реакциите чие одвивање се опишува и следи адекватно со примена на еден и единствен брзински израз комбиниран со неопходната и една стехиометриска равенка, а за реверзибилните реакции и со изра-зот за рамнотежна константа. За овие реакции распределбата на продуктите е фиксна, еднозначна. Според тоа, за **изборот на реакторот или за соредбата на различније дизајни најваж-ниот фактор ќе биде големината на реакторот**.

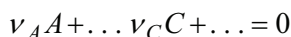
Во поглавјата 3, 4 и 5, во деловите за графички дизајн на реакторите и за производност на реакторите, но и во некои од примерите, веќе беше допрено прашањето за споредба на дизај-ните на различни типови реактори и, да се потсетиме, за исти операциони услови, иста производност и ист краен/излезен ефект (фиксна распределба на продуктот) беше споредувана големи-ната на реакторите! Сега споредбата на реакторите, за простите реакции изведувани во еден реактор, ќе ја правиме како главна цел и на организиран начин. Потоа ќе бидат прикажани комби-нирани реакторски системи од проточни идеални реактори и ќе бидат споредени со системите од еден реактор.

6.1. Споредба на големината на поединечни реактори

6.1.1. Шаржен реактор наспроти проточните реактори

Битната предност на шаржниот реактор е дека времето на реакција не е ограничено, дека се постигнуваат високи конвер-зии, дека е флексибилен и дека има извонредни можности за одржување константна температура за изотермна работа. Нај-важниот недостаток е дека времето за помошните операции мо-же да биде многу подолго отколку времето на реакцијата, како и не така добра контрола на квалитетот на продуктот. Затоа овој тип реактор е погоден за мали производства и за различни про-изводства кои се обезбедуваат со ист реактор, наспроти проточ-ните реактори кои се користат за големотонажни производства.

За прости реакции шаржниот реактор ќе го споредуваме со проточните реактори преку неговата големина. Потребниот волумен на еден шаржен реактор со фиксен волумен, за одредена производност на континуирана основа и со зададен краен ефект (крајна конверзија), за реакцијата



се пресметува со изразот (43):

$$V_{BR} = \frac{(-\nu_A)}{\nu_C} \frac{Pr(C)}{C_{Ao} X} t_{\text{циклус}}. \quad (43)$$

Ако односот на помошните операции со времето за реакција го обележиме со a , тогаш изразот (43) ќе го препишеме на следниот начин:

$$a = t_{\text{пом.операции}} / t_r \equiv t_d / t_r; \quad t_{\text{циклус}} = (1 + a)t_r,$$

$$V_{BR} = \frac{(-\nu_A)}{\nu_C} \frac{Pr(C)}{C_{Ao} X} (1 + a)t_r. \quad (87)$$

Замената на времето на еден циклус или шаржа со времето на реакција преку коефициентот a е потребна заради споредбата со времињата на задржување во проточните реактори. И уште нешто, споредбата понатаму ќе може да се прави само за шаржен реактор со фиксен волумен, бидејќи волумените на проточните реактори се фиксни!

а) Шаржен реактор и CSTR

Со изразот (64) е изразен волуменот на CSTR преку производноста, додека со изразот (66) е дадена споредбата на волумените на двата типа реактори за иста производност и ист краен (излезен) степен на конверзија. Се разбира, за иста реакција изведена под исти услови:

$$(X_{\text{крај}})_{BR} = (X_{\text{излез}})_{CSTR} \equiv X,$$

$$\frac{V_{CSTR}}{V_{BR}} = \frac{C_{Ao} X_{\text{крај}}}{(-r_A)_{\text{излез}}} \frac{1}{t_{\text{циклус}}} \equiv \frac{C_{Ao} X}{(-r_A)_{\text{излез}}} \frac{1}{t_{\text{циклус}}}. \quad (66)$$

Сега времето за еден циклус во изразот (66) ќе го замениме со времето на реакција и коефициентот a и истовремено ќе ја примениме равенката за дизајн на шаржен реактор со фиксен волумен, равенката (34):

$$\begin{aligned}\frac{V_{CSTR}}{V_{BR}} &= \frac{C_{Ao}X}{(-r_A)_{\text{излез}}} \frac{1}{(1+a)t_r} \\ &= \frac{1}{(1+a)} \frac{C_{Ao}X/(-r_A)_{\text{излез}}}{C_{Ao} \int_0^X dX/(-r_A)}, \\ (-r_A)_{\text{излез}} &\equiv (-r_A)|_X, \\ \frac{V_{CSTR}}{V_{BR}} &= \frac{1}{(1+a)} \frac{X/(-r_A)|_X}{\int_0^X dX/(-r_A)}.\end{aligned}\quad (88)$$

Како што се гледа од изразот (88), односот на волумените на реакторите зависи од времето за помошните операции (преку a), степенот на конверзија што треба да се постигне во секој реактор одделно и обликот на брзинскиот израз. Но изразот (88) е валиден за секоја кинетика! И сега, ако волуменот на реакторот е базата за споредби, тогаш ќе го избираме шаржниот реактор за високи конверзии, додека CSTR ќе биде избран кога времето на помошни операции е многу поголемо од времето на реакција. Ова е така бидејќи $V_{CSTR} \rightarrow \infty$ многу побрзо отколку што $X \rightarrow 1$! Исто така, за зададени a и X овој однос на волумени расте со зголемување на редот на реакцијата, додека за ниски конверзии се доближува до $[1/(1+a)]$ и нема да зависи од редот на реакцијата. **Анализирај!**

б) Шаржен реакџор и PFR

Перформансата на овие два типа реактори може да се споредува на различни начини, но тие се слични од повеќе аспекти, бидејќи, како што беше дискутирано во поглавјето 5, елемент од реакционата смеса кој се движи низ PFR се однесува како мал

шаржен реактор. Вкупното време на задржување на елементот во PFR е исто за сите елементи кои поминуваат низ него и одговара на времето на реакција во шаржниот реактор. Последново пак, исто така, е исто за сите елементи во шаржниот реактор. Зависно од условите, овие вредности или другите карактеристики на перформансата на реакторите можат да бидат исти или да се разликуваат.

За изотермна работа најлесно се споредуваат шаржниот реактор со фиксен волумен (константна густина) и PFR со константен волуменски проток (константна густина). Всушност, тогаш, и се подразбира за иста реакција, двата реактора се со исти карактеристики: исти се времето на реакција и времето на задржување за ист краен/излезен ефект, независно од тоа колкава треба да е производноста (само треба да е иста!).

Сега можеме да ги споредуваме волумените или времињата.

Односот на волумените на шаржниот реактор и PFR за иста производност и ист краен/излезен степен на конверзија ќе ги добиеме со делење на изразите (82) и (87) и со комбинирање со изразот (34):

$$V_{PFR} = \frac{(-\nu_A)}{\nu_C} \frac{Pr(C)}{X} \int_0^X \frac{dX}{(-r_A)}, \quad (82)$$

$$V_{BR} = \frac{(-\nu_A)}{\nu_C} \frac{Pr(C)}{C_{Ao} X} (1+a)t_r, \quad (87)$$

$$V_{BR} = \frac{(-\nu_A)}{\nu_C} \frac{Pr(C)}{C_{Ao} X} (1+a)C_{Ao} \int_0^X \frac{dX}{(-r_A)}, \quad (87)+(34)$$

$$\frac{V_{PFR}}{V_{BR}} = \frac{1}{(1+a)}. \quad (89)$$

Како што се гледа, за иста реакција изведена поединечно во шаржен реактор и во PFR, потребниот волумен на шаржниот реактор е поголем отколку на PFR! Колку ќе биде поголем ќе зависи од времето на помошните операции во однос на времето на реакцијата. Ако времето на реакцијата е многу поголемо од времето за помошните операции, односот a станува многу помал

од единица и согласно со изразот (89) волумените на реакторите се доближуваат до иста вредност. Оваа апроксимација е земена кога е изведен изразот (86).

Сега да видиме каков е односот на вкупното време на задржување во PFR и на времето на реакција во шаржен реактор со истата реакција и истите услови под кои е правена споредбата на волумените. За шаржен реактор со фиксен волумен и изотермна работа времето на реакција (што е и вкупно време на задржување!) е дадено со изразот (34). Вкупното време на задржување во изотермен PFR е дадено со изразот (74) (константен волуменски проток) односно со изразите (79)/(80) (променлив волуменски проток).

Односој на времињата за системите со константна густина:

$$t_r = C_{Ao} \int_0^X \frac{dX}{(-r_A)}, \quad (34)$$

$$t_{BK} \equiv \tau = C_{Ao} \int_0^X \frac{dX}{(-r_A)}, \quad (74)$$

$$\frac{t_{BK}}{t_r} \equiv \frac{\tau}{t_r} = 1. \quad (90)$$

Оваа **единица** се очекуваше!

Односој на времињата за системи со променлива густина:

Ќе се споредуваат вкупното време на задржување во PFR со променлив волуменски проток (изразот (79)) и времето на реакција во шаржен реактор со фиксен волумен (равенката (34)). Се добиваат следниве изрази:

$$\frac{t_{BK}}{t_r} = \frac{\int_0^V \frac{dV}{v}}{C_{Ao} \int_0^X \frac{dX}{(-r_A)}};$$

$T = \text{const.}, \Delta P \approx 0$ и равенката (80):

$$\frac{t_{BK}}{t_r} = \frac{C_{Ao} \int_0^X \frac{dX}{(1 + \varepsilon X)(-r_A)}}{C_{Ao} \int_0^X \frac{dX}{(-r_A)}} = \frac{\int_0^X \frac{dX}{(1 + \varepsilon X)(-r_A)}}{\int_0^X \frac{dX}{(-r_A)}}. \quad (91)$$

Само за реакциите од прв ред односот даден со изразот (91) ќе биде единица (види го поглавјето 5.1.4).

Односот на волумените, за иста производност и ист краен/излезен степен на конверзија, се добива со делење на изразите (82) и (87):

$$\frac{V_{PFR}}{V_{BR}} = \frac{1}{(1 + a)} \frac{\left[\int_0^X \frac{dX}{(-r_A)} \right]_{PFR}}{\left[\int_0^X \frac{dX}{(-r_A)} \right]_{BR}}. \quad (92)$$

Сепак не можеме да ги скратиме интегралите во броителот и именителот на изразот (92) иако тие изгледаат исто – шаржниот реактор е со фиксен волумен! Тие не се исти ниту за реакција од прв ред:

$$\frac{V_{PFR}}{V_{BR}} = \frac{1}{(1 + a)} \frac{\int_0^X \frac{dX}{kC_{Ao} \frac{(1 - X)}{(1 + \varepsilon X)}}}{\int_0^X \frac{dX}{kC_{Ao} (1 - X)}}. \quad (93)$$

Ако сакаме иста излезна конверзија, волумените на реакторите ќе се разликуваат и поради a (го вклучува времето на помошните операции) и поради ε (ја вклучува промената на волуменскиот проток)!

6.1.2. Проточните реактори CSTR и PFR

Овие два типа проточни или континуирани реактори се однесуваат многу различно. Меѓутоа, перформансата на секој од

нив зависи од исти фактори: кинетиката на реакцијата (брзинскиот израз и стехиометријата), досегот на реакцијата под дадени услови и големината на реакторот. Затоа реакторите PFR и CSTR за иста проста реакција се споредуваат преку нивната големина – како однос на нивните волумени, за ист и фиксиран однос на продуктите или иста перформанса (излезен степен на конверзија) и за иста производност. И бидејќи реакторите се проточни, за системите со променлив волуменски проток (густина) односот на волумените ќе зависи и од таа промена.

Односот на волумените на CSTR и PFR, како што веќе е нагласено, за иста производност и ист излезен степен на конверзија, за реакции со вкупен ред $n > 0$ е даден со изразот (83):

$$\frac{V_{CSTR}}{V_{PFR}} = \frac{X_{\text{излез}}}{(-r_A)_{\text{излез}}} \frac{1}{\int_0^{X_{\text{излез}}} \frac{dX}{(-r_A)}} \geq 1. \quad (83)$$

Заклучок е дека за реакциите со позитивен вкупен ред на реакција волуменот на CSTR ќе биде секогаш поголем од волуменот на PFR. Да пробаме како тоа ќе изгледа за изотермна реакција од прв и од втор ред во реакционен систем со константен волуменски проток, а потоа за реакција од n -ти ред во реакционен систем со променлив волуменски проток.

1) За реакција од прв ред и константен волуменски проток изразот (83), или односот на волумените на двата проточни реактора, ќе изгледа вака:

$$\frac{V_{CSTR}}{V_{PFR}} = \frac{(X_{\text{излез}} / (kC_{Ao}(1 - X_{\text{излез}})))}{\left(\int_0^{X_{\text{излез}}} \frac{dX}{kC_{Ao}(1 - X)} \right)} = \frac{X_{\text{излез}}}{(1 - X_{\text{излез}}) \ln \left(\frac{1}{(1 - X_{\text{излез}})} \right)}. \quad (83_1)$$

2) За реакција од втор ред и константен волуменски проток изразот (83) ќе изгледа вака:

$$\frac{V_{CSTR}}{V_{PFR}} = \frac{(X_{\text{излез}} / (kC_{Ao}^2(1 - X_{\text{излез}})^2))}{\left(\int_0^{X_{\text{излез}}} \frac{dX}{kC_{Ao}^2(1 - X)^2} \right)},$$

$$\frac{V_{CSTR}}{V_{PFR}} = \frac{X_{\text{излез}}}{(1 - X_{\text{излез}})^2} \frac{X_{\text{излез}}}{(1 - X_{\text{излез}})} = \frac{1}{(1 - X_{\text{излез}})}. \quad (83_{II})$$

Во примерот 1 (изотермен PFR, поглавјето 5.2.2) изразот (83) е применет на реакција од втор ред и е покажано како редот на реакцијата влијае врз односот на волумените на двата проточни реактора.

3) Бидејќи голем број прости реакции може да се апроксимираат со кинетика од n -ти ред,

$$(-r_A) = k C_A^n,$$

за оишл случај на реакција со променлив вкупен број молекули, за споредба на двата типа проточни реактори, можеме да изведеме општ израз сличен на изразот (83). Бидејќи случајот се обопштува, за реакцијата изведена одделно во CSTR и во PFR до ист излезен степен на конверзија, ќе ги споредуваме потребните волуменски времиња наместо волумените. Ова значи да ги поделеме равенките за дизајн (60) за CSTR и (73) за PFR. Притоа за изразување на молската концентрација во брзинскиот израз, за изотермна работа на реакторите и занемарлив пад на притисокот во нив, ќе ги користиме добро познатиот израз

$$C_A = \frac{C_{Ao}(1 - X)}{(1 + \varepsilon X)}.$$

Равенките за дизајн (60) и (73), применети на реакција од n -ти ред, ќе ги добијат следниве форми:

$$\tau_{CSTR} = \left(\frac{V}{v_o} = \frac{C_{Ao}V}{F_{Ao}} \right)_{CSTR} = \frac{C_{Ao} X_{\text{излез}}}{(-r_A)},$$

$$X_{\text{излез}} \equiv X,$$

$$\tau_{CSTR} = \frac{1}{k C_{Ao}^{n-1}} \frac{X(1 + \varepsilon X)^n}{(1 - X)^n}, \quad (60_n)$$

$$\tau_{PFR} = \left(\frac{V}{v_o} = \frac{C_{Ao}V}{F_{Ao}} \right)_{PFR} = C_{Ao} \int_0^X \frac{dX}{(-r_A)},$$

$$\tau_{PFR} = \frac{1}{kC_{Ao}^{n-1}} \int_0^X \frac{(1 + \varepsilon X)^n}{(1 - X)^n} dX. \quad (73_n)$$

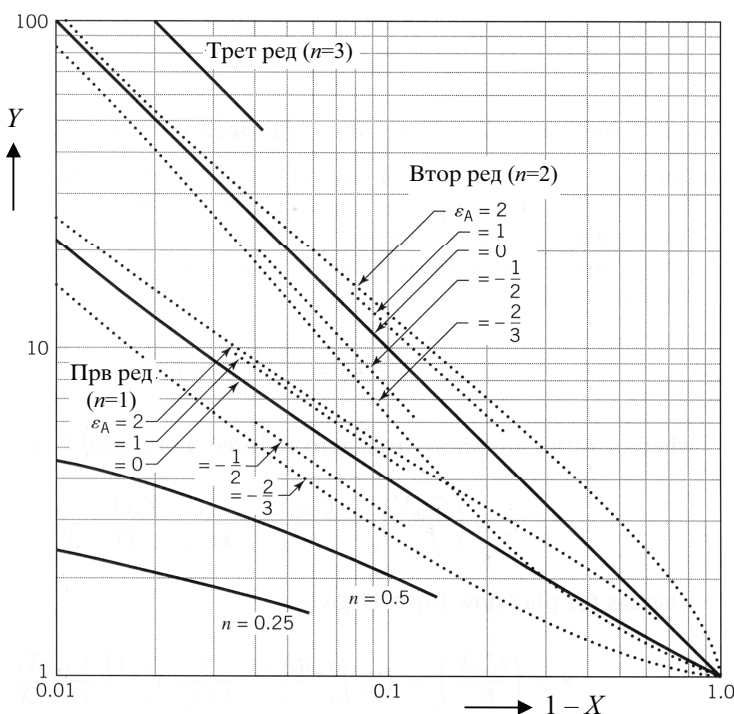
Сега ќе ги поделиме двете равенки, така што брзинската константа е секако иста, но за влезните услови ќе земеме дека можат да бидат различни:

$$\frac{(\tau C_{Ao}^{n-1})_{CSTR}}{(\tau C_{Ao}^{n-1})_{PFR}} = \frac{\left(\frac{C_{Ao}^n V}{F_{Ao}} \right)_{CSTR}}{\left(\frac{C_{Ao}^n V}{F_{Ao}} \right)_{PFR}} = \frac{\left[X \left(\frac{1 + \varepsilon X}{1 - X} \right)^n \right]_{CSTR}}{\left[\int_0^X \left(\frac{1 + \varepsilon X}{1 - X} \right)^n dX \right]_{PFR}}. \quad (94)$$

Изразот (94) се однесува на секој ред на реакција. Исто така, за $\varepsilon = 0$ и исти влезни услови во реакторите изразот (94) се сведува на израз со форма како изразите (83). Равенката (94) графички е прикажана на сликата 28.

Сликата 28 овозможува брза споредба на двата проточни реактора за иста реакција чија кинетика се опишува со општ брзински израз за реакција од n -ти ред. За ист состав и ист молски проток на реактантот во влезната струја на реакторите, ординатата на сликата 28 го дава директно односот на потребните волумени за иста излезна конверзија. Сликата ги покажува следниве факти: 1) За која било излезна конверзија и за секоја реакција со позитивен ред CSTR секогаш ќе биде поголем од PFR. За иста конверзија односот на волумените расте со редот на реакцијата. 2) Кога конверзијата е ниска, перформансата на реакторите речиси да не зависи од типот на реакторот (типот на струењето) или односот на волумените е блиску до единица. Меѓутоа, овој однос расте многу бргу во подрачјето на високи конверзии! Затоа во ова подрачје на конверзии изборот на реакторот, односно моделот на струењето, станува многу важен. 3) За системите со променлив волуменски проток битна станува и густо-

ната, односно вредноста на ε . Така, за иста конверзија односот на волумените на двата реактора се зголемува при $\varepsilon > 0$, а се намалува при $\varepsilon < 0$, за секој ред на реакција. Но овој фактор е од секундарна важност во споредба со типот на реакторот.



Сл. 28. Споредба на перформансата на CSTR и PFR

$$\left(Y = \frac{(\tau C_{Ao}^{n-1})_{CSTR}}{(\tau C_{Ao}^{n-1})_{PFR}} = \frac{(C_{Ao}^n V / F_{Ao})_{CSTR}}{(C_{Ao}^n V / F_{Ao})_{PFR}} \right)$$

6.1.3. Графичка споредба на големината на реакторите

На сликата 29 графички се претставени равенките за дизајн на CSTR (60) и на PFR (73). Стационарниот CSTR работи со концентрација на реактантот (соодветната конверзијата $X_{A, \text{излез}}$ на сликата) која е еднаква по целиот волумен на смесата во реакторот и на неговиот излез. Тоа е најниската концентрација (или највисоката конверзија) и таа ја претставува работата на

реакторот, односно ја дефинира операционата точка на CSTR. Наспроти ова, работата на PFR се претставува со операциона линија по која се случува континуираната промена на концентрацијата (соодветно на конверзијата) по должината на реакторот.

Кривата $\frac{1}{(-r_A)} = f(X_A)$ на сликата 29 се добива со земање реципрочна вредност на брзината на реакцијата која ќе се изведува во секој реактор одделно.

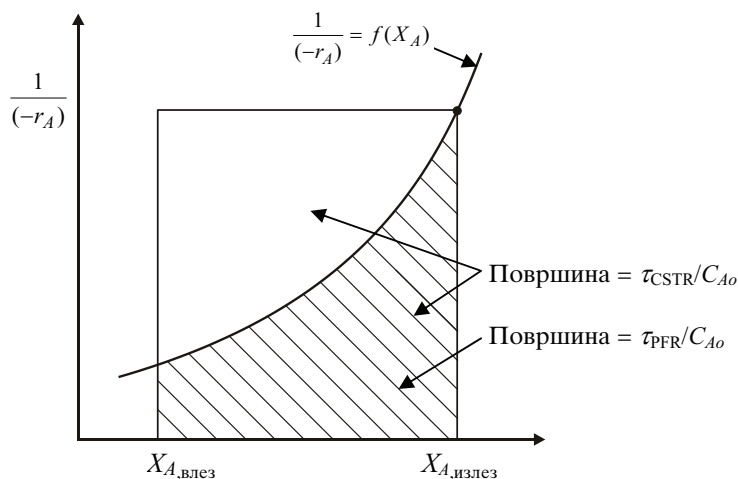
Ако влезната концентрација на реактантот изразена преку конверзија е некоја арбитарна вредност $X_{A, \text{влез}}$, тогаш таа во стационарен CSTR ќе се промени веднаш (нагло) на вредност која одговара, на пример, на конверзијата $X_{A, \text{излез}}$. Точката на кривата $\frac{1}{(-r_A)} = f(X_A)$ која одговара на конверзијата $X_{A, \text{излез}}$ е операциона точка, додека површината формирана од разликата на конверзиите и соодветната разлика на реципрочните вредности на брзината на реакцијата, согласно со равенката (60), ќе го претставува количникот $\tau_{\text{CSTR}} / C_{A0}$.

За истата реакција изведена во стационарен PFR, операционата линија на реакторот се движи по кривата $\frac{1}{(-r_A)} = f(X_A)$ од

$X_{A, \text{влез}}$ до $X_{A, \text{излез}}$: концентрацијата на реактантот или конверзијата ќе се менуваат континуирано по должината на реакторот, па континуирана ќе биде и промената на брзината на реакцијата, односно нејзината реципрочна вредност. Површината формирана под кривата, со разликата на конверзиите согласно со равенката за дизајн (73), ќе го претставува количникот $\tau_{\text{PFR}} / C_{A0}$.

Од сликата јасно се гледа дека за дадена излезна конверзија $X_{A, \text{излез}}$ волуменот на CSTR секогаш ќе биде поголем од волуменот на PFR, секако за реакциите со позитивен ред. (За реакциите од нулти ред волумените се исти!) Уште еднаш објаснување: PFR работи со концентрација на реактантот која континуирано опаѓа, па така опаѓа и брзината на реакцијата. CSTR работи со најниската концентрација, што значи и со најниската брзина на реакцијата. Истата излезна концентрација на реактантот (најниската во однос на влезната) кај PFR се постигнува со брзина на реакција која опаѓа континуирано, додека кај CSTR

таа концентрација се постигнува веднаш и консеквентно реакторот работи со најниската брзина на реакција. Затоа за реакциите со позитивен ред PFR ќе работи со повисоки брзини, што ќе резултира во помал волумен од волуменот на CSTR за истата излезна конверзија.



Сл. 29. Графичко претставување на равенките за дизајн на стационарните CSTR и PFR

За илустрација на споредбата на трите типа идеални реактори, како поединечни, упатно е да се прегледаат веќе прикажаните примери, и тоа: пример 1 (поглавјето 3.2.6, шаржни реактори); пример 2 (поглавјето 4.3.6, CSTR) и пример 1 (поглавјето 5.2.2, PFR). Примерите се однесуваат на реакција од втор ред во течна фаза.

Еве уште еден пример на графичко претставување и споредување на проточните реактори за иста реакција, изведена под исти услови и за иста производност. Значи, ќе ја споредуваме големината на реакторите, односно ќе ги споредуваме потребните волумени за постигнување ист излезен ефект.

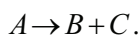
Пример 1. Сїоредба на CSTR и PFR

Да претпоставиме дека реакцијата разгледувана во примерот 5 (поглавјето 5.2.2, PFR) ќе се случува истовремено и во

CSTR и во PFR. Влезните услови се исти: температура (избрана за изотермна работа) 422,2 K; вкупен и константен притисок од 1013 kPa (10 atm), еквимоларен однос на реактантот и инертите, односно $C_{Ao} = 0,144 \text{ mol/dm}^3$, и, за разлика од претходниот пример, молскиот проток на реактантот на влезот во реакторот изнесува $F_{Ao} = 5 \text{ mol/s}$. Потребно е да се пресметаат потребните волумени на реакторите за постигнување 80% излезна конверзија и да се споредат. За решавање на овој пример сите други потребни податоци да се земат од примерот 5, поглавјето 5.2.2.

Решение:

Станува збор за реакција на декомпозиција во гасна фаза и со присуство на инерти:



Од изведени мерења при изотермна декомпозиција на реактантот A биле добиени експериментални кинетички податоци како зависност на брзината на реакцијата од степенот на конверзија. За изведување на реакцијата во цевен реактор (PFR) и за пресметка на волуменот на реакторот беа покажани два начина за користење на експерименталните податоци за таа цел.

За овој пример ќе ги користиме податоците од подготвената табела за нумеричката интеграција на равенката за дизајн на PFR! Табелата е дадена подолу во текстот.

Волумен на PFR

Волуменот на PFR ќе го пресметаме со примена на равенката за дизајн (70):

$$V = F_{Ao} \int_{X=0}^X \frac{dX}{(-r_A)}. \quad (70)$$

Се определуваме за варијантата дека не е познат брзинскиот израз, па за решавање на интегралот ќе ја примениме нумеричката процедура прикажана во примерот 5, поглавјето 5.2.2. За таа цел равенката за дизајн (70) се препишува на следниов начин (интеграциона формула!):

$$\frac{V_{PFR}}{F_{Ao}} = \sum_1^N \left(\frac{1}{(-r_A)} \right)_{\text{средна}} \cdot \Delta X.$$

Во последната колона од табелата се прикажани сумирањата согласно со оваа формула.

За $X = 0,8$ вредноста на интегралот е:

$$\frac{V_{PFR}}{F_{Ao}} = \sum_1^8 \left(\frac{1}{(-r_A)} \right)_{\text{средна}} \cdot \Delta X = 261,75.$$

Сега го пресметуваме волуменот на реакторот со кој ќе се постигнат 80% конверзија на реактантот:

$$V_{PFR} = F_{Ao} (\text{mol/s}) \cdot 261,75 (\text{s} \cdot \text{dm}^3) / \text{mol} = 5 \cdot 261,75 = 1309 \text{ dm}^3.$$

Бр.	Измерени податоци		Пресметани податоци	Нумеричка интеграција			
	X	$(-r_A)$	$1/(-r_A)$	$\left(\frac{1}{(-r_A)} \right)_{\text{средна}}$	ΔX	$\left(\frac{1}{(-r_A)} \right)_{\text{средна}} \Delta X$	$\sum_1^N \left(\frac{1}{(-r_A)} \right)_{\text{ср.}} \Delta X = \frac{V}{F_{Ao}}$
1	0,0	0,0053	189				
2	0,1	0,0052	192	190,5	0,1	19,05	19,05
3	0,2	0,0050	200	196,0	0,1	19,60	38,65
4	0,3	0,0045	222	211,0	0,1	21,10	59,75
5	0,4	0,0040	250	236,0	0,1	23,60	83,35
6	0,5	0,0033	303	276,5	0,1	27,65	111,00
7	0,6	0,0025	400	351,5	0,1	35,15	146,15
8	0,7	0,0018	556	478,0	0,1	47,80	193,95
9	0,8	0,00125	800	678,0	0,1	67,80	261,75
10	0,85	0,00100	1000	900,0	0,05	45,00	306,75

Волумен на CSTR

Волуменот на CSTR ќе го пресметаме со примена на равенката за дизајн (52):

$$\frac{V_{CSTR}}{F_{Ao}} = \frac{X_{\text{излез}}}{(-r_A)_{\text{излез}}}. \quad (52)$$

Работата на CSTR се опишува со точка – операциона точка: тоа е излезната конверзија и соодветната брзина на реакцијата. Од табелата се чита пресметаната вредност за $\frac{1}{(-r_A)}$ на $X = 0,8$:

$$X_{\text{излез}} = 0,8; \quad \frac{1}{(-r_A)} = 800 \text{ (s} \cdot \text{dm}^3\text{)}/\text{mol}.$$

Сега го пресметуваме волуменот на реакторот со кој ќе се постигнат 80% конверзија на реактантот:

$$V_{CSTR} = F_{Ao} (\text{mol/s}) \frac{X_{\text{излез}}}{(-r_A)_{\text{излез}}} (\text{s} \cdot \text{dm}^3)/\text{mol} = 5 \cdot 0,8 \cdot 800 = 3200 \text{ dm}^3.$$

Однос на волумените на CSTR и PFR

Односот на волумените на овие два проточни реактора за ист излезен степен на конверзија е даден со изразот (83). Но волумените на реакторите веќе ги пресметавме. Нивниот однос е:

$$\frac{V_{CSTR}}{V_{PFR}} = \frac{3200}{1309} = 2,44.$$

Секако се очекуваше поголем волумен за CSTR, бидејќи редот на реакцијата, иако не го знаеме, е позитивен, и тоа се констатира од промената на брзината на реакцијата со степенот на конверзија: концентрацијата опаѓа, степенот на конверзија расте, а брзината на реакцијата опаѓа (види ги измерените податоци во табелата!).

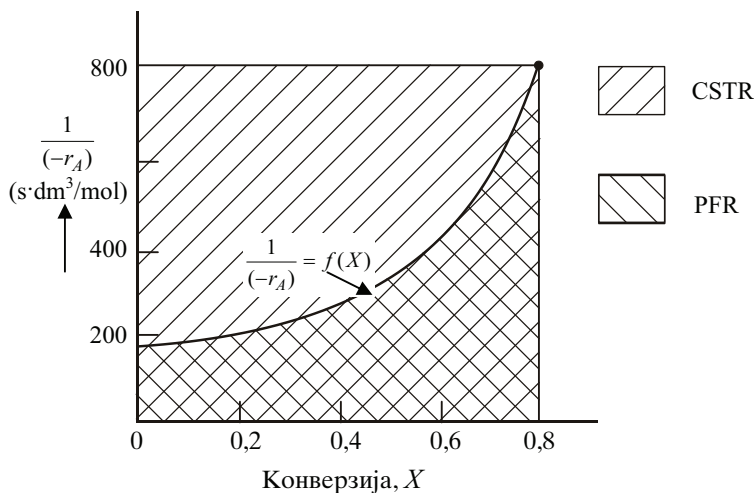
Графичката споредба на волумените на двата реактора е дадена на сликата понатаму во текстот. Како што се гледа, површината под кривата $\frac{1}{(-r_A)} = f(X)$ одговара на PFR и е помала

од површината формирана со операционата точка на CSTR!

Како овој пример можеме да го анализираме на сликата 28? Еве вака: Го знаеме односот на волумените и излезниот степен на конверзија. Не ја знаеме кинетиката на реакцијата, односно брзинскиот израз. Резултатот е дека точката со координатите

$$\frac{V_{CSTR}}{V_{PFR}} = 2,44; \quad X_{\text{излез}} = 0,8 \Rightarrow (1 - X_{\text{излез}}) = 0,2$$

се наоѓа под кривата за редот на реакција $n = 1,0$. Во примерот 5, поглавјето 5.2.2, со обработка на кинетичките податоци за $\varepsilon = 0,5$ е добиен ред на реакција $n = 0,687$!



6.2. Комбинација на проточни реактори или повеќереакторски системи

Се случуваат ситуации кога имаме на располагање проточни реактори, CSTR и PFR, со различни големини, и кога за одвивањето на некоја реакција можеме да избираме помеѓу: 1) еден реактор од кој било тип – реакторски систем од еден реактор, или **единичен реакторски систем**, 2) поврзување на два или повеќе реактори од ист тип – **повеќереакторски систем од исти тип реактори**, или 3) поврзување на два или повеќе реактори од двата типа – **повеќереакторски систем од различен тип реактори**. Поврзувањето на реакторите може да биде: **паралелно**, **серијско** или **комбинирано**. На прашањето зошто би избирале некој повеќереакторски систем наспроти единичен реактор, одговорот би требало да го бараме во анализа на равенките за дизајн на двата типа проточни реактори, комбинирајќи

ги како што е комбиниран повеќереакторскиот систем. Уникатна формула за тоа не е можна, бидејќи знаеме колку многу се различни овие два типа проточни реактори, комбинациите од нив можат да бидат различни и, исто така, реакцијата за која би се правела анализата може да биде со многу различна кинетика. Сепак, дотука знаеме сè за единичните изотермни и стационарни CSTR и PFR, па нормално би било за дадена реакција со позната кинетика најнапред, за ист излезен ефект, да се пресмета големината на секој реактор поединечно користејќи ги нивните равенки за дизајн. Тоа го правевме во поглавјата 4, 5 и 6.1. За реакциите со позитивен вкупен ред откривме дека за иста излезна конверзија волуменот на CSTR ќе биде секогаш поголем од волуменот на PFR! Или, со CSTR и PFR со иста големина, за иста реакција изведена изотермно со исти влезни струи, излезните конверзии би се разликувале, и тоа во полза на PFR – тие секогаш би биле повисоки.

За да можеме да го разбереме ефектот од повеќереакторските системи наспроти единичните реактори, следниот чекор би бил истата реакција под исти услови да се изведе во одредена комбинација од два или повеќе исти или различни реактори. И согласно со комбинацијата да се применат равенките за дизајн и да се пресметаат волумените на реакторите во таа комбинација за постигнување зададената излезна конверзија како во единичните реактори. Резултатот што ќе се добие ќе го споредуваме со резултатите за поединечните реактори. Во оваа варијанта, со зададена излезна конверзија, споредбите на решенијата се прават во однос на големината на реакторите, односно потребниот вкупен волумен. Комбинациите се многу: два или повеќе реактори, сериско или паралелно поврзување на исти или различни реактори и сите можни комбинации помеѓу нив! Нормално е да се очекува дека бројот, редоследот и типот на реакторите во комбинираната структура ќе имаат влијание врз големината на реакторите, односно потребниот вкупен волумен.

Ако пак се дефинира или фиксира волуменот на единичен реактор и консеквентно вкупниот волумен на повеќереакторски систем, тогаш споредбите на единичните реактори и различните комбинации од два или повеќе реактори ќе се прават преку резултатите за излезната конверзија. Изборот ќе биде насочен кон повисока конверзија за ист реакторски волумен.

6.2.1. Сериско и паралелно поврзување на PFR

Кога излезната струја од првиот реактор претставува влезна струја за вториот реактор итн., сѹ до N -тиот (последен) реактор, зборуваме за **серија PFR со еднаква или различна ѹолемина**. Излезот од последниот реактор (излезната конверзија) е условен од големината на реакторите во серијата. Ако излезната конверзија е зададена, тогаш се пресметува потребната големина на реакторите.

Повеќереакторскиот систем од сериски поврзани PFR се опишува со примена на равенките за дизајн на овој тип реактор за секоја единица во серијата. Да земеме дека сериски се поврзани N реактори. Да земеме, исто така, дека влезната струја во првиот реактор е чист реактант/реактанти. Со првиот реактор се постигнува конверзија X_1 . Потоа, на излезот од вториот реактор, конверзијата е X_2 итн., сѹ до излезната конверзија од последниот реактор X_N . За дефинирање на конверзиите на излезот од кој било реактор од серијата важно е да се ограничине на случај без странични влезни струи или рецикулации! Кога чист реактант/реактанти се додава само во првиот реактор, тогаш излезната конверзија од кој било реактор во серијата е:

$$X_i = \frac{\text{вкупно изреагирани молови } A \text{ до излезот од реакторот } (i)}{\text{молови } A \text{ додадени со влезната струја во првиот реактор}}$$

или математички формулирано:

$$X_i = \frac{F_{Ao} - F_{A,i}}{F_{Ao}} \Rightarrow F_{A,i} = F_{Ao}(1 - X_i). \quad (95)$$

На пример, конверзијата и молскиот проток на реактантот на излезот од 5-тиот реактор ќе биде:

$$X_5 = \frac{F_{Ao} - F_{A,5}}{F_{Ao}} \Rightarrow F_{A,5} = F_{Ao}(1 - X_5).$$

Сега сакаме да видиме колкав треба да биде вкупниот волумен на реакторите во серијата за да се постигне некоја зададена конверзија на излезот од последниот реактор, X_N . Не врзувајќи се за конкретна реакција, упатно е да се избере интегрален

облик на равенката за дизајн на стационарен PFR изразена преку волуменот. Тоа е равенката (70). Оваа равенка ќе ја примениме за секој реактор во серијата, почнувајќи од првиот:

$$\text{првиот реактор: } V_1 = F_{Ao} \int_{X_o=0}^{X_1} \frac{dX}{(-r_A)},$$

$$\text{вториот реактор: } V_2 = F_{Ao} \int_{X_1}^{X_2} \frac{dX}{(-r_A)},$$

$$i\text{-тиот реактор: } V_i = F_{Ao} \int_{X_{i-1}}^{X_i} \frac{dX}{(-r_A)},$$

$$N\text{-тиот реактор: } V_N = F_{Ao} \int_{X_{N-1}}^{X_N} \frac{dX}{(-r_A)}.$$

Вкупниот волумен потребен за постигнување на конверзијата X_N ќе го определиме со сумирање на волумените на секој реактор во серијата:

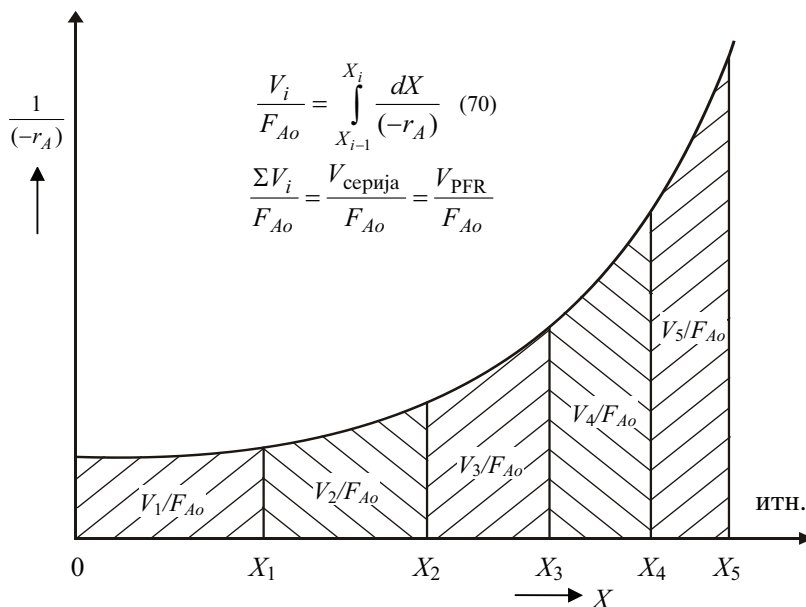
$$V_{\text{серија}} \equiv V = \sum_{i=1}^{i=N} V_i = F_{Ao} \sum_{i=1}^{i=N} \int_{X_{i-1}}^{X_i} \frac{dX}{(-r_A)} = F_{Ao} \int_{X_o=0}^{X_N} \frac{dX}{(-r_A)}. \quad (96)$$

Како што се гледа, серија од N PFR со вкупен волумен V дава иста излезна конверзија како и еден единствен PFR исто така со волумен V ! Притоа не е битно дали серијата ќе ја создадеме од PFR со ист или со различен волумен поединечно!

Ако го поставиме проблемот обратно: колкава ќе биде излезната конверзија од дефинирана серија PFR со познат поединечен и вкупен волумен на реакторите, одговорот ќе биде ист како добиениот со изразот (96)! Во оваа варијанта одиме од еден до друг реактор и од равенката за дизајн ја пресметуваме излезната конверзија од секој реактор, сè до последниот. На овој начин ги имаме конверзиите во дадена точка надолж серијата. Пресметката можеме да ја изведеме и вака: ги собираме волумените на сите реактори во серијата, значи $V_{\text{серија}} = V$ е познат, и ја применуваме равенката (96) со која го пресметуваме X_N . Исто како

тоа да е единичен PFR со волумен колку вкупниот на сите реактори во серијата. Со ваква пресметка ги немаме податоците од еден до друг реактор надолж серијата, но, ако сме примениле солвер за диференцијални равенки, тој податок сепак ќе го имаме.

Графичка презентација на дизајнот на серија PFR е дадена на сликата 30. Како да сме направиле графичко интегрирање на равенката (96)!



Сл. 30. Графички дизајн на серија PFR

Сега се поставува прашањето: Зошто да примениме повеќереакторски систем од PFR наместо еден PFR, кога потребниот реакторски волумен за истата реакција и ист излезен ефект е ист било да се работи за серија или за еден реактор? Одговорот е дека серија PFR е решение кога 1) со дизајн на единичен реактор се покажува дека тој ќе биде многу долг, поради што тешко ќе се опслужува; серијата се изведува од повеќе покуси реактори кои можат да се спакуваат во мал простор, на пример како сноп (сл. 10); 2) вака конфигуриран реакторски систем е флексибилен: може да се скрати или поединечни реактори во серијата да се исклучат со by pass.

Сега да разгледаме **повеќереакторски систем од N паралелно поврзани PFR**. Ова значи дека свежа смеса од реактанти се дистрибуира во еднакви или различни делови на влезот во секој од реакторите со еднаков или различен волумен. Излезните струи од реакторите, со иста или различна конверзија, се спојуваат во заедничка излезна струја. Бидејќи главната причина за паралелно поврзување на PFR е зголемувањето на површината заради топлинска размена, конфигурацијата на повеќереакторскиот систем се изведува како повеќецевен топлински разменувач. Ова значи дека секој реактор е со иста должина и ист напречен пресек (ист волумен) и дека свежата смеса од реактанти се дистрибуира во еднакви делови во секој реактор. Во вакви услови времето на задржување во секој реактор е исто, исти се молските протоци на реактантот на влезовите во реакторите, па следува дека и излезната конверзија ќе биде иста (за изотермна работа или со размена на топлина, сеедно)! Еве како ќе изгледа дизајнот на **повеќереакторски систем од N паралелно поврзани еднакви по големина PFR, со исти молски протоци на влезот и со иста конверзија на излезот**:

$$V_1 = V_2 = \dots = V_i = \dots = V_N$$

$$F_{Ao,1} = F_{Ao,2} = \dots = F_{Ao,i} = \dots = F_{Ao,N}$$

$$F_{Ao,1} + F_{Ao,2} + \dots + F_{Ao,i} + \dots + F_{Ao,N} = F_{Ao}$$

$$X_1 = X_2 = \dots = X_i = \dots = X_N \equiv X$$

$$V_1 = F_{Ao,1} \int_{X_o=0}^{X_1} \frac{dX}{(-r_A)}; V_2 = F_{Ao,2} \int_{X_o=0}^{X_2} \frac{dX}{(-r_A)}; V_i = F_{Ao,i} \int_{X_o=0}^{X_i} \frac{dX}{(-r_A)} \text{ и тн.}$$

$$V_{\text{вкупно}} = V_1 + V_2 + \dots + V_N$$

$$= F_{Ao,1} \int_{X_o=0}^{X_1} \frac{dX}{(-r_A)} + F_{Ao,2} \int_{X_o=0}^{X_2} \frac{dX}{(-r_A)} + \dots + F_{Ao,N} \int_{X_o=0}^{X_N} \frac{dX}{(-r_A)}$$

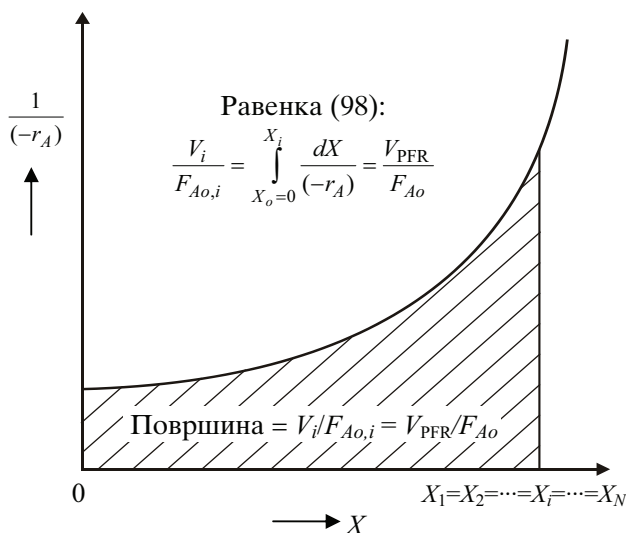
$$= (F_{Ao,1} + F_{Ao,2} + \dots + F_{Ao,N}) \int_{X_o=0}^X \frac{dX}{(-r_A)}$$

$$V_{\text{вкупно}} \equiv V = F_{Ao} \int_{X_o=0}^X \frac{dX}{(-r_A)} = V_{PFR}. \quad (97)$$

Изразот (97), или равенката за дизајн на паралелна комбинација на PFR, покажува колкав треба да биде вкупниот волумен на сите реактори во комбинацијата за да се постигне излезен степен на конверзија $X_N \equiv X$. Исто така, од изведбата на изразот (97) следува:

$$\frac{V_i}{F_{Ao,i}} = \int_{X_o=0}^{X_i} \frac{dX}{(-r_A)} = \text{const.} \equiv \int_{X_o=0}^X \frac{dX}{(-r_A)} = \frac{V_{PFR}}{F_{Ao}}. \quad (98)$$

И изразот (97) и релацијата (98) покажуваат дека со паралелното поврзување на N PFR се добива ист ефект како кога би избрале еден PFR со волумен колку на паралелната комбинација! Единствениот услов е реакцијата во двата система да се изведува под исти оперативни услови и за иста производност изразена преку влезниот молски проток на реактантот. Значи, повторно, за избор на овој повеќереакторски систем нема да биде одлучувачка големината на реакциониот простор, туку други ефекти, како што веќе беше кажано.



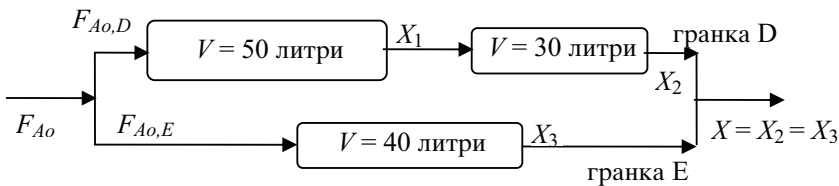
Сл. 31. Графички дизајн на паралелно поврзани PFR

Графичката презентација на дизајнот на паралелно поврзани PFR со еднаков волумен е иста како за единичен реактор, како што е претставено на сликата 31. Површината под кривата $\frac{1}{(-r_A)} = f(X)$ од $X_o (= 0)$ до $X = X_N$ е еднаква на односот на волуменот на реакторот и влезниот молски проток, без разлика дали е тоа реактор во комбинација или пак само еден реактор. Таа површина е вредноста на интегралот во релацијата (98)!

Може лесно да се докаже дека вкупниот волумен на паралелна комбинација од PFR со различни по големина реактори и со различни влезни молски протоци на реактантот во поединечен реактор или гранка со сериски поврзани PFR, секогаш ќе биде колку и волуменот на еден реактор за иста работа!

Заклучок: Уште во поглавјето 5 беше докажано дека за ефектот што се постигнува со идеалниот цевен реактор (реакторот со клипно течење) единствено е важно колкав е неговиот волумен! Затоа која било повеќереакторска структура од овој тип реактор ќе дава ист ефект како еден единичен реактор, се разбира со ист волумен како и вкупниот волумен на комбинираниот систем. Еве еден пример како доказ:

Пример 2. Комбиниран систем од PFR



Како што е покажано на сликата, повеќереакторскиот систем на PFR е конфигуриран во две паралелни гранки E и D. Во гранката E е поставен само еден реактор со волумен од 40 литри, додека во гранката D сериски се поврзани два реактора со волумени од 50 литри и 30 литри, соодветно.

а) Каков треба да е односот на молските протоци во двете гранки за излезната конверзија од секоја гранка да биде иста?

б) Да се докаже дека со еден реактор со волумен колку што е вкупниот волумен на трите реактори во комбинаџијата ќе се постигне истата излезна конверзија!

Решение:

а) Бидејќи гранката D се состои од два сериски поврзани реактори, таа може да се разгледува како да има само еден реактор со волумен еднаков на збирот од волумените на двата реактора, израз (96):

$$V_D = 50 + 30 = 80 \text{ литри} .$$

Сега имаме паралелно поврзани два реактора, од 80 и 40 литри соодветно. За паралелната комбинаџија од PFR и за иста излезна конверзија односот $V_i/F_{Ao,i}$ мора да биде ист (изразот (98)). Согласно со сликата: $X_2 \equiv X_D$; $X_3 \equiv X_E$; $X_2 = X_3 = X$, па следува:

$$\frac{V_i}{F_{Ao,i}} = \int_{X_o=0}^{X_i} \frac{dX}{(-r_A)} = \text{const.} \Rightarrow \frac{V_D}{F_{Ao,D}} = \frac{V_E}{F_{Ao,E}} = \int_{X_o=0}^X \frac{dX}{(-r_A)} .$$

Оттука следува:

$$\frac{F_{Ao,D}}{F_{Ao,E}} = \frac{V_D}{V_E} = \frac{80}{40} = 2 .$$

Односно, две третини од F_{Ao} ќе бидат влезен молски проток за гранката D и една третина за гранката E.

б) Ако сакаме истата конверзија да ја постигнеме со еден PFR, тогаш неговиот волумен треба да биде:

$$V = F_{Ao} \int_{X_o=0}^X \frac{dX}{(-r_A)} .$$

Волумените на реакторите во двете гранки, ако не ги знаевме, ќе ги пресметувавме на следниот начин:

$$V_D = F_{Ao,D} \int_{X_o=0}^X \frac{dX}{(-r_A)} \quad \text{и} \quad V_E = F_{Ao,E} \int_{X_o=0}^X \frac{dX}{(-r_A)} .$$

Збирот на волумените ќе биде:

$$V_{\text{вкупно}} = V_D + V_E = (F_{A0,D} + F_{A0,E}) \int_{X_0=0}^X \frac{dX}{(-r_A)};$$

$$F_{A0,D} + F_{A0,E} = F_{A0};$$

$$V_{\text{вкупно}} = F_{A0} \int_{X_0=0}^X \frac{dX}{(-r_A)}.$$

Значи, добивме дека комбинираната структура со вкупен волумен на реакторите $V_{\text{вкупно}}$, за ист F_{A0} , ќе даде иста конверзија како и еден реактор со исто толкав волумен (изразот (97)):

$$V_{\text{вкупно}} \equiv V = F_{A0} \int_{X_0=0}^X \frac{dX}{(-r_A)} = (80 + 40) = 120 \text{ литри}.$$

6.2.2. Паралелно поврзување на CSTR

На сликата 32 шематски е прикажан *повеќереакторски систем* од N *паралелно поврзани CSTR*. Да земеме дека *реакторите се со ист волумен и дека свежата смеса од реактантите се дистрибуира во еднакви делови на влезот во секој реактор*. Следи примена на равенката за дизајн на изотермен стационарен CSTR за секој реактор. Тоа е равенката (52) која, за сегашна намена, ја пишуваме во однос на некој, i -тиот, CSTR во паралелната комбинација:

$$V_i = F_{A0,i} \frac{X_i}{(-r_A)_i}. \quad (99)$$

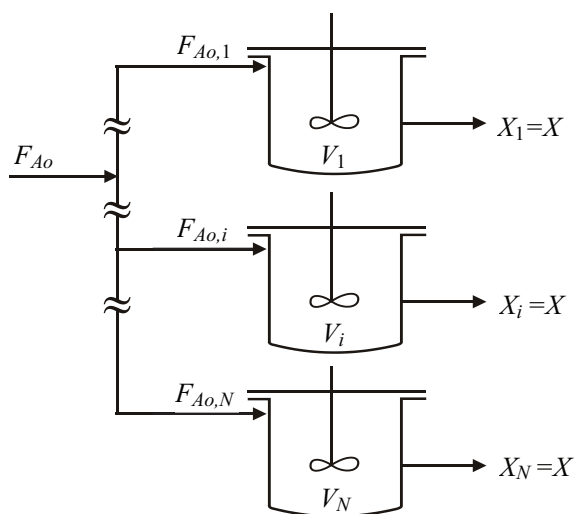
Бидејќи реакторите се со ист волумен, работат изотермно на иста температура и имаат ист влезен молски проток на реактантите, следува дека конверзијата што се постигнува со секој реактор ќе биде иста. Како последица исти ќе бидат и брзините на реакцијата во секој реактор и соодветни на излезната конверзија X . Еве ги еднаквостите:

$$V_1 = V_2 = \dots = V_i = \dots = V_N = \frac{V_{\text{вкупно}}}{N} \equiv \frac{V}{N};$$

$$F_{Ao,1} = F_{Ao,2} = \dots = F_{Ao,i} = \dots = F_{Ao,N} = \frac{F_{Ao}}{N};$$

$$X_1 = X_2 = \dots = X_i = \dots = X_N = X;$$

$$(-r_A)_1 = (-r_A)_2 = \dots = (-r_A)_i = \dots = (-r_A)_N = (-r_A).$$



Сл. 32. Шематски приказ на повеќереакторски паралелен систем од CSTR

Со примена на равенката за дизајн (99) за секој реактор и потоа со сумирање на волумените и примена на еднаквостите се добива:

$$V_i = F_{Ao,i} \frac{X_i}{(-r_A)_i} \Rightarrow \frac{V}{N} = \frac{F_{Ao}}{N} \frac{X_i}{(-r_A)_i} \Rightarrow V = F_{Ao} \frac{X}{(-r_A)};$$

$$\sum_{i=1}^N V_i = V_{\text{вкупно}} = \sum_{i=1}^N \left(F_{Ao,i} \frac{X_i}{(-r_A)_i} \right) = F_{Ao} \frac{X}{(-r_A)}.$$

Овој резултат на изведбата покажува дека, кога конверзијата што се постигнува во секој реактор од паралелната комбинација е иста, таква конверзија би се постигнала и со еден голем CSTR со волумен колку што е вкупниот волумен на сите реактори:

$$\frac{V_i}{F_{Ao,i}} = \frac{V_{\text{вкупно}}}{F_{Ao}} = \frac{V}{F_{Ao}};$$

$$V_{\text{вкупно}} = V_{\text{CSTR}} = V. \quad (100)$$

Ако **паралелната комбинација од CSTR** е конфигурирана **од реактори со различна големина** (различни волумени), со различни влезни молски протоци на реактантите, но **со константен однос $V_i/F_{Ao,i}$** , излезната конверзија од секој реактор ќе биде иста, и конечно, паралелната комбинација ќе се однесува како еден голем реактор:

$$V_1 \neq V_2 \neq V_3 \neq \dots V_N;$$

$$F_{Ao,1} \neq F_{Ao,2} \neq \dots F_{Ao,N}; \quad \Sigma F_{Ao,i} = F_{Ao};$$

$$\frac{V_i}{F_{Ao,i}} = \text{const.} = \frac{X_i}{(-r_A)_i} \Rightarrow X_i = \text{const.} = X;$$

$$\Sigma V_i = \Sigma F_{Ao,i} \frac{X_i}{(-r_A)_i} = F_{Ao} \frac{X}{(-r_A)} = V_{\text{вкупно}};$$

$$V_{\text{вкупно}} = V_{\text{CSTR}} = V.$$

Но ако **паралелната комбинација од CSTR** е составена од **различни по големина реактори, но и со различни односи $V_i/F_{Ao,i}$** , излезната конверзија од секој реактор ќе биде различна. Конверзијата пресметана во однос на заедничката излезна струја ќе зависи од конверзиите и протоците во поединечните реактори. Оваа конверзија нема да биде иста со излезната конверзија што би се добила со еден голем реактор со волумен еднаков на волуменот на сите реактори во паралелната комбинација. Дали ќе биде повисока или пониска ќе зависи од односот $V_{\text{вк}}/F_{Ao}$ или поточно од времето/времињата на задржување. Да се докаже!

На крајот прашањето: Зошто би се користела паралелна комбинација од повеќе помали CSTR наместо еден поголем CSTR, кога волуменот на сите реактори во комбинацијата е еднаков на волуменот на еден реактор? Одговорот веројатно е во големината на реакторите: помалите реактори полесно се опслужуваат, тие се стандардизирани, па според тоа достапни и поевтини, во нив сигурно се обезбедува комплетно, односно идеално мешање, а и размената на топлина е поефикасна. Едноставно, повеќереакторскиот паралелен систем е оперативно пофлексибилен и, кога се применува, главно претставува комбинација од помали CSTR со ист волумен.

6.2.3. Сериско поврзување на CSTR

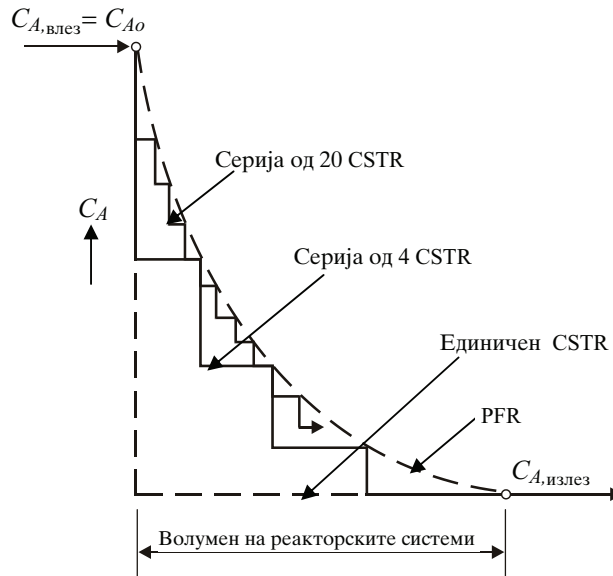
Кога излезната струја од првиот CSTR претставува влезна струја за вториот CSTR итн., сè до N -тиот (последен) реактор, зборуваме за **серија CSTR**. *Серијата може да биде конфигурирана од реактори со еднаква или различна големина*. Излезот од последниот реактор во серијата ќе биде со конверзија која ќе биде условена од зададените услови и големината на реакторите во серијата. Кога излезната конверзија е зададена, тогаш реакторите во серијата ќе мора да бидат со таква големина со која ќе може да се постигне таа зададена конверзија.

Се поставува прашањето која е предноста на серија од два или повеќе релативно мали реактори пред еден CSTR со релативно голем волумен за да се постигне ист излезен резултат? Да се потсетиме на главниот недостаток на CSTR, а тоа е дека концентрацијата на реактантот (реактантите) паѓа нагло на најниската вредност помеѓу влезот и тоа што е во реакторот и консеквентно на неговиот излез. Значи, реакторот работи со најниската концентрација, консеквентно со најниската брзина на реакција, па за реакциите со позитивен ред потребниот волумен на единичниот реактор е најголем можен волумен. Наспроти CSTR, PFR работи многу поефикасно, бидејќи концентрацијата на реактантот (реактантите) опаѓа континуирано надолж реакторот, брзината на реакцијата опаѓа на ист начин, што резултира во помал потребен волумен за истата работа.

Да видиме што се случува кога реакцијата ќе се изведува, на пример, во два сериски поврзани CSTR наспроти во еден, на истата температура, со иста свежа влезна смеса и до иста излезна конверзија: вториот CSTR ќе работи со концентрација како единичниот CSTR – тоа е излезната концентрација (или конверзија), но првиот реактор ќе работи со повисока концентрација (пониска конверзија од излезната од системот)! Ова значи дека концентрацијата ќе опаѓа нагло во секој реактор во серијата, но ќе поминува низ две скали, па првиот реактор ќе работи со поголема брзина на реакција, додека вториот реактор ќе работи со најмалата брзина и иста со таа за единичниот реактор. Како резултат на двостепеното опаѓање на концентрацијата, волумените на двата реактора заедно ќе бидат помалку отколку волуменот на единичниот реактор. Ако бројот на реактори во серијата се зголемува, се очекува понатамошно намалување на вкупниот волумен на реакторите во серијата наспроти волуменот на единичниот реактор. Покрај предноста што се намалува потребниот волумен со примена на серијата, се отвора можноста за нагудување на температурата и составот помеѓу реакторите. Но колкав да биде бројот на реакторите во серијата за оптимално решение не треба да се бара само во минимизирање на волуменот, бидејќи не е сеедно дали реакторите се исти (поевтина изработка) или различни, а тука се и дополнителни поврзувачки елементи.

За да се изведе дизајн на серија изотермни и стационарни CSTR, природно се подразбира равенката за дизајн на овој тип реактор да се примени на секој реактор поединечно и еднопо-друго. Бидејќи серијата може да биде составена од еднакви или различни по големина CSTR, изведбата на дизајнот ќе биде направена посебно. Претходно, за да биде јасна претставата за промената на концентрацијата на реактантот (единствен или избран како база за пресметки кога се повеќе) низ серијата од CSTR, ќе ја разгледаме сликата 33.

Сликата 33 се однесува на иста реакција која се случува во единични PFR и CSTR и во две различни серии од CSTR (покуса со 4 реактори и подолга со 20 реактори). Заради споредба, реакцијата во секој реакторски систем почнува со иста влезна струја со концентрација C_{A0} и завршува со иста излезна струја со концентрација $C_{A, \text{излез}}$.



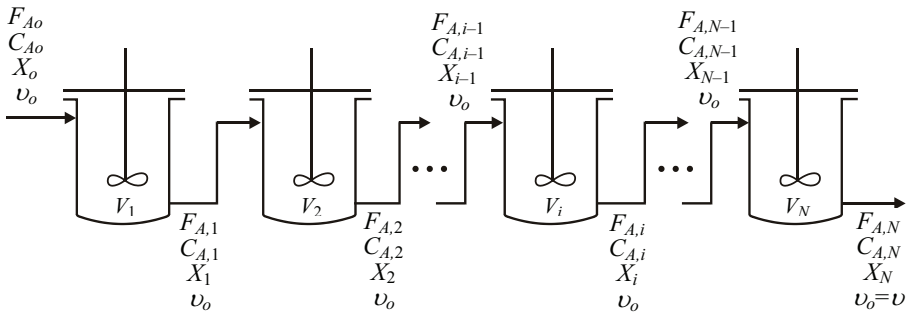
Сл. 33. Концентрациска распределба низ серија од N CSTR во споредба со единичен CSTR и единичен PFR

Кога реакцијата се случува во PFR, концентрацијата на реактантот се менува, опаѓа континуирано по должината на реакторот. Кога пак реакцијата се случува во единичен CSTR, концентрацијата на реактантот во реакторот нагло паѓа на најниската вредност, на излезната концентрација. Ваква промена на сликата е претставена со една голема скала. Сега реакцијата ја пренесуваме во серијата со 4 CSTR: иако концентрацијата во секој реактор во серијата е униформна, таа скалесто опаѓа од еден реактор во друг како што реакционата смеса се движи низ реакторите. На сликата се проследуваат 4 помали скали. Ако пак избереме серија со значително поголем број реактори, на пример 20, тогаш скалестата промена на концентрацијата низ реакторите ќе биде претставена со 20 сосема мали скали! Ако бројот на реакторите во серијата го зголемуваме до бесконечност, скалите ќе се претворат во точки, односно распределбата на концентрацијата во таква серија ќе се доближи до распределбата на концентрацијата во PFR. (Зарем PFR не го замисливме како да е изграден од бесконечна серија мали диференцијални CSTR?) Може да се заклучи дека серија CSTR со рационален број

реактори, со своето однесување ќе се доближува до однесувањето на PFR. Ова пак значи дека вкупниот волумен од сите реактори во серијата ќе се доближува до волуменот на еден PFR за истата работа. Веќе знаеме колку многу поголем може да биде волуменот на еден CSTR наспроти еден PFR!

6.2.3.1. Серија CSTR со еднаков волумен

На сликата 34 е претставена серија од N CSTR со еднаков волумен, заедно со сите потребни елементи за примена на равенките за дизајн.



Сл. 34. Шематско претставување на серија од N CSTR со еднаков волумен

Согласно со сликата, на пример за вториот реактор, влезната концентрација $C_{A,1}$, што е излезна концентрација од првиот реактор, ќе се промени, и тоа, како што веќе знаеме, нагло ќе се намали на $C_{A,2} < C_{A,1}$; молскиот проток на реактантот исто така ќе се намали, $F_{A,2} < F_{A,1}$, додека конверзијата ќе се зголеми од X_1 на X_2 . Со примена на равенката за дизајн на овој реактор во серијата ќе се добие релацијата помеѓу потребниот волумен на реакторот и промената во него. Но во овој момент нема да ги користиме директно равенките (52) или (99), затоа што влезната конверзија во вториот реактор не е нула, како што нема да биде нула во ниту еден друг реактор надолж серијата! Упатно е да се примени равенката (47) заедно со дефиницијата за конверзија дадена со изразот (95). Еве како:

Равенката (47) е молски биланс на стационарен CSTR,

$$F_{Ao} - F_A = (-r_A)V. \quad (47)$$

Применета на вториот реактор во серијата ќе изгледа вака:

$$F_{A,1} - F_{A,2} = (-r_A)_2 V_2. \quad (47_1)$$

Со примена на изразот за дефинирање на конверзијата во сериските повеќереакторски системи, изразот (95), ќе се добијат изрази за молските протоци преку конверзијата:

$$X_i = \frac{F_{Ao} - F_{A,i}}{F_{Ao}} \Rightarrow F_{A,i} = F_{Ao}(1 - X_i); \quad (95)$$

$$X_1 = \frac{F_{Ao} - F_{A,1}}{F_{Ao}} \Rightarrow F_{A,1} = F_{Ao}(1 - X_1); \quad (95_1)$$

$$X_2 = \frac{F_{Ao} - F_{A,2}}{F_{Ao}} \Rightarrow F_{A,2} = F_{Ao}(1 - X_2).$$

Со замена на изразите (95₁) во равенката (47₁) се добива равенката за дизајн на вториот реактор во серијата:

$$\frac{V_2}{F_{Ao}} = \frac{X_2 - X_1}{(-r_A)_2}. \quad (47_2)$$

Равенка за дизајн на кој било CSTR во серијата преку степенот на конверзија не прави никакви ограничувања во смисла на тоа дали реакциониот систем е со константен или променлив волуменски проток, односно густина. Генерализирањето на изразот (47₂) на *i*-ѹиоѹи реакѹор во серијата ќе изгледа вака:

$$\frac{V_i}{F_{Ao}} = \frac{X_i - X_{i-1}}{(-r_A)_i}. \quad (101)$$

Така, равенката за дизајн на кој било реактор во серијата е равенката (101), во која $(-r_A)_i$ се однесува на брзината на реакцијата во тој реактор, во услови на тоа што е во реакторот односно на неговиот излез.

За **серија од N њо големина исти CSTR** и за постигнување излезен степен на конверзија од серијата $X_N \equiv X$, потребниот вкупен волумен на реакторите ќе биде:

$$V_1 = V_2 = \dots = V_i = \dots = V_N = \frac{V_{\text{серија}}}{N};$$

$$V_{\text{серија}} = N \cdot V_i = \sum_{i=1}^N V_i = \sum_{i=1}^N F_{Ao} \frac{(X_i - X_{i-1})}{(-r_A)_i}. \quad (102)$$

За да оцениме дали волуменот на сите реактори во серијата ќе биде поголем или помал од волуменот на единичен CSTR, за истата реакција и истиот ефект, треба да ја анализираме равенката (102) во релација со равенката (52):

$$V_{\text{еден CSTR}} \equiv V_{\text{CSTR}} = F_{Ao} \frac{X}{(-r_A)}. \quad (52)$$

За реакции со позитивен ред можеме да констатираме дека:

1) секое $\frac{1}{(-r_A)_i} < \frac{1}{(-r_A)}$;

2) $\frac{1}{(-r_A)_N} = \frac{1}{(-r_A)}$;

3) $\sum_{i=1}^N (X_i - X_{i-1}) = X$;

4) разликата $(\Delta X)_i = (X_i - X_{i-1})$ ќе се намалува од еден до друг реактор низ серијата (реакторите се со еднаков волумен!).

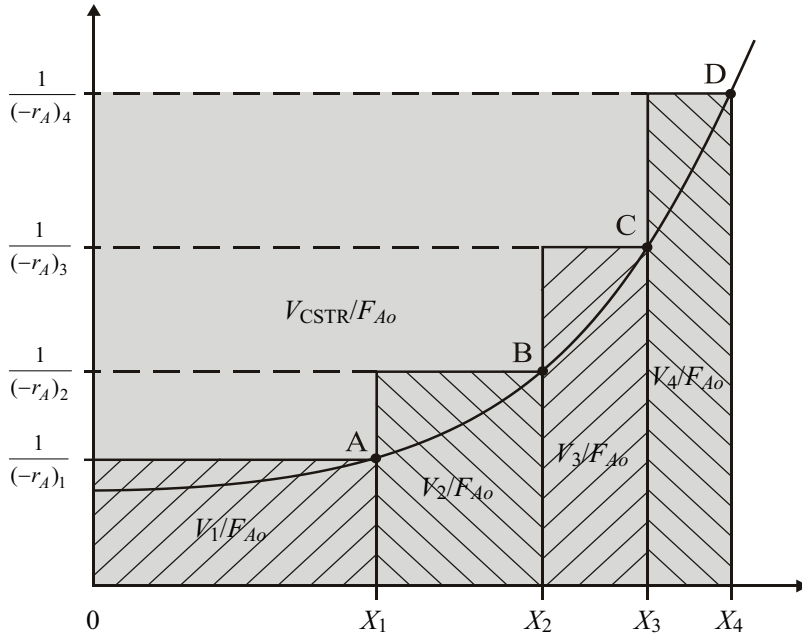
Според тоа, можеме да процениме дека волуменот на сите еднакви по големина реактори во серијата ќе биде помал од волуменот на единичен CSTR за ист излезен ефект:

$$\left(V_{\text{серија}} = F_{Ao} \sum_{i=1}^N \frac{(X_i - X_{i-1})}{(-r_A)_i} \right) < \left(V_{\text{CSTR}} = F_{Ao} \frac{X}{(-r_A)} \right) \quad (103)$$

$$V_{\text{серија}} < V_{\text{CSTR}}$$

Веднаш и многу јасна слика за релацијата (103) се добива со графичко претставување на дизајнот на единичниот CSTR

(равенката (52)) и на серијата од еднакви CSTR (равенките (101) и (102)). На сликата 35 е претставен графички дизајн на серија од 4 еднакви CSTR наспроти единичен CSTR.



Сл. 35. Графички дизајн на серија од 4 CSTR со еднакви волумени наспроти единичен CSTR (равенките (101), (102) и (52)).

Како што се гледа од сликата, за исти волумени на реакторите во серијата мораат да бидат исти и површините формирани со операционите точки за секој реактор (A, B, C, D). Бидејќи $(-r_A)_i$ опаѓаат надолж серијата, истите површини, согласно со равенката (101), се постигнуваат со намалување на разликата $(\Delta X)_i = (X_i - X_{i-1})$.

Еве ги констатациите:

$$\text{Површина} = \frac{V_i}{F_{Ao}} : \frac{V_1}{F_{Ao}} = \frac{V_2}{F_{Ao}} = \frac{V_3}{F_{Ao}} = \frac{V_4}{F_{Ao}};$$

$$(\Delta X)_i = (X_i - X_{i-1}) : (X_1 - 0) > (X_2 - X_1) > (X_3 - X_2) > (X_4 - X_3).$$

Површината која одговара на волуменот на серијата е збир од шрафираните правоаголници формирани со операционите точки на секој реактор, согласно со равенката (102), односно:

$$\frac{V_{\text{серија}}}{F_{Ao}} = \frac{V_1}{F_{Ao}} + \frac{V_2}{F_{Ao}} + \frac{V_3}{F_{Ao}} + \frac{V_4}{F_{Ao}}.$$

За истата реакција, со иста излезна конверзија $X = X_4$, изведена во единичен CSTR, согласно со равенката (52) ќе биде потребен волумен кој на сликата 35 одговара на површината формирана со операционата точка D, односно осенчената површина обележена со V_{CSTR} / F_{Ao} .

На крајот да ги споредиме површините, односно волумените на единичниот CSTR и серијата од 4 CSTR:

$$\frac{V_{CSTR}}{F_{Ao}} > \left(\frac{V_1}{F_{Ao}} + \frac{V_2}{F_{Ao}} + \frac{V_3}{F_{Ao}} + \frac{V_4}{F_{Ao}} \right);$$

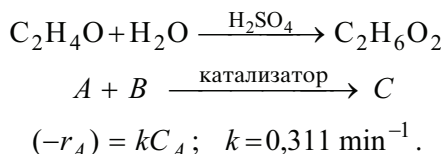
$$V_{CSTR} > V_{\text{серија}}.$$

Бидејќи се покажа дека предноста на серијата од исти реактори е во намалување на волуменот на реакторскиот систем наспроти единичен CSTR, па покрај заштедата на волуменот, другите предности на серијата се: помалите реактори (стандардизирани, полесни за изработка, посигурно идеално мешање итн.), погодноста за адијабатска работа (загревање или ладење на реакционата смеса помеѓу реакторите) и поголемата оперативна флексибилност (на пример премостувања во случај на хаварија). Но не смее да се заборави економскиот ефект, бидејќи повеќе реактори значи поголема инвестиција и поради реакторите и поради поврзувањата. Затоа треба да се определи и оптималниот број реактори во серијата. Оптималната серија се обезбедува, најчесто, со 4 до 6 реактори.

Пример 3. Единичен CSTR насиројни паралелна и сериска комбинација од два еднакви по големина CSTR

Во примерот 1 во поглавјето 4.3.6 беше разгледувана продукцијата на етиленгликол во течна фаза во изотермен стационарен реактор, во еден CSTR. Еве ги другите податоци од при-

мерот: реакцијата е катализирана со сулфурна киселина која во реакторот се додава како воден раствор заедно со водниот раствор на етиленоксид. Стехиометријата на реакцијата и брзинскиот израз беа следните:



Водниот раствор на етиленоксидот со концентрација од $C_{Ao,i} = 16,03 \text{ mol/l}$ и водниот раствор на сулфурната киселина со концентрација од 0,9 % (w/w), со еднакви волуменски протоци, се мешаат пред да влезат во реакторот.

1) Да се пресмета колкав треба да биде волуменот на еден CSTR за да се произведуваат $2786,2 \text{ mol/min}$ етиленгликол со 80% конверзија на етиленоксидот.

2) Ако се на располагање CSTR со волумен од 3 m^3 , да се пресмета излезниот ефект од систем со 2 паралелно поврзани CSTR.

3) Да се пресмета излезниот ефект од систем со 2 сериски поврзани CSTR со волумени $V_1 = V_2 = 3 \text{ m}^3$.

4) Да се пресмета волуменот на два CSTR во серија за излезна конверзија од 80%.

Решение:

Во примерот 1 во поглавјето 4.3.6 е пресметан волуменот на единичен CSTR за постигнување 80% излезна конверзија на етиленоксид. За да ги добиеме одговорите на второто и третото прашање во овој пример, ќе ги преземеме следниве потребни и веќе пресметани вредности.

Влезни протоци и концентрација на етиленоксид по мешањето на струите пред влезот во реакторот (тие се исти за дво-реакторските системи како за единичниот CSTR!):

$$F_{Ao} = 3482,75 \text{ mol/min}; \quad C_{Ao} = \frac{C_{Ao,i}}{2} = \frac{16,03}{2} = 8,015 \text{ mol/l};$$

$$v_o = \frac{F_{Ao}}{C_{Ao}} = \frac{3482,75 \text{ mol/min}}{8,015 \text{ mol/l}} = 434,5 \text{ l/min};$$

$$v_o = v_{Ao} + v_{Bo}; \quad v_{Ao} = v_{Bo} = 434,5 / 2 = 217,25 \text{ l/min}.$$

1) Волумен на единичен CSTR

Реакцијата е со кинетика од прв ред, иреверзибилна и се случува во течна фаза. Според тоа, брзинскиот израз во равенката за дизајн, во услови на излез, беше дефиниран како:

$$(-r_A)_{\text{излез}} = k C_{Ao} (1 - X_{\text{излез}}).$$

Со примена на равенката за дизајн (52), за волуменот на реакторот беше добиена вредноста:

$$V = \frac{F_{Ao} X_{\text{излез}}}{k C_{Ao} (1 - X_{\text{излез}})} = \frac{3482,75 \text{ mol/min} \cdot 0,8}{0,311 \text{ min}^{-1} \cdot 8,015 \text{ mol/l} \cdot (1 - 0,8)}$$

$$V = 5590 \text{ литри} = 5,59 \text{ m}^3.$$

2) Комбинација од 2 паралелно поврзани исти CSTR

За да се пресмета излезниот ефект од комбинацијата на 2 паралелно поврзани CSTR со ист влез како во единичниот CSTR, најнапред да го констатираме следново:

– Влезната смеса од единичниот CSTR ќе се подели на еднакви делови; тие ќе бидат влезни смеси во секој од двата со еднаков волумен реактора; молската концентрација ќе биде иста:

$$v_{o,1} = v_{o,2} = \frac{v_o}{2} = \frac{434,5}{2} = 217,25 \text{ l/min}$$

$$F_{Ao,1} = F_{Ao,2} = \frac{F_{Ao}}{2} = \frac{3482,75}{2} = 1741,375 \text{ mol/min}$$

$$C_{Ao,1} = C_{Ao,2} = C_{Ao} = 8,015 \text{ mol/l}$$

– Откако е дефиниран влезот во секој реактор, еднакви се, останува да се пресмета излезот од реакторите. Бидејќи нивните волумени се исти, и сите величини кои го дефинираат излезот од реакторите исто така ќе бидат исти.

– Доволна е пресметка на еден од реакторите!

Се избира равенката за дизајн (52), а нејзината примена на еден реактор во паралелната комбинација значи равенка со облик (99):

$$V_i = F_{Ao,i} \frac{X_i}{(-r_A)_i}. \quad (99)$$

Примената на равенката (99) за реакторите во паралелна комбинација ќе изгледа вака:

$$V_1 = F_{Ao,1} \frac{X_1}{(-r_A)_1} = F_{Ao,1} \frac{X_1}{k C_{Ao} (1 - X_1)},$$

$$V_1 = V_2 = 3 \text{ m}^3,$$

$$3 \text{ m}^3 = 1741,375 \text{ mol/min} \frac{X_1}{0,311 \text{ min}^{-1} (8,015 \cdot 10^3) \text{ mol/m}^3 (1 - X_1)},$$

$$4,2944 = \frac{X_1}{1 - X_1} \Rightarrow X_1 = 0,81,$$

$$X_1 = X_2 = X_{\text{излез}} = 0,81.$$

Констатираме дека излезната конверзија од паралелната комбинација е практично иста со излезната конверзија од единичниот CSTR, за практично исти волумени: $V_{\text{вкупно}} = V_1 + V_2 = 2 \cdot 3 = 6 \text{ m}^3$ наспроти $V_{\text{CSTR}} = 5,59 \text{ m}^3$. Малата разлика на конверзиите, 0,81 наспроти 0,8, е резултат на малата разлика во волумените, $5,59 \text{ m}^3$ наспроти 6 m^3 . Пресметката на паралелната комбинација од 2 CSTR со $V_1 = V_2 = 5,59/2 = 2,795 \text{ m}^3$ дава точно $X_1 = X_2 = 0,81$.

3) Комбинација од 2 сериски ѹоврзани истаи CSTR

За да се пресмета излезниот ефект од сериската комбинација на 2 еднакви по волумен CSTR, со ист влез во првиот реактор како во единичниот CSTR, најнапред да го констатираме следново:

– Волуменскиот проток на смесата и молскиот проток и концентрацијата на реактантот на влезот во првиот реактор се:

$$v_o = v_{o,1} = 434,5 \text{ l/min};$$

$$F_{Ao} = F_{Ao,1} = 3482,75 \text{ mol/min};$$

$$C_{Ao} = C_{Ao,1} = 8,015 \text{ mol/l}.$$

– Стационарната состојба на првиот реактор се претставува со излезната молска концентрација на реактантот или неговата конверзија, $C_{A,1}$ односно X_1 . Тие се такви какви што диктира големината на реакторот, $V_1 = 3,0 \text{ m}^3$, и треба да се пресметаат,

– Излезот од првиот реактор е влез во вториот реактор, исто така со волумен $V_2 = 3,0 \text{ m}^3$. Стационарната состојба на овој реактор ќе биде претставена со излезната концентрација на реактантот, или конверзијата, $C_{A,2}$ односно X_2 . Тие треба да се пресметаат.

Се избира равенката за дизајн (101), која го претставува i -тиот реактор во серијата и е базирана на конверзија дефинирана со изразот (95):

$$\frac{V_i}{F_{Ao}} = \frac{X_i - X_{i-1}}{(-r_A)_i}. \quad (101)$$

За првиот реактор равенката (101) ќе изгледа вака:

$$\frac{V_1}{F_{Ao}} = \frac{X_1 - X_o}{(-r_A)_1} = \frac{X_1}{k C_{A,1}} = \frac{X_1}{k C_{Ao}(1 - X_1)}.$$

Со замена на познатите величини со нумерички вредности останува да се пресмета конверзијата на излезот од овој реактор:

$$\frac{V_1}{F_{Ao}} = \frac{X_1}{k C_{Ao}(1 - X_1)},$$

$$\frac{3}{3482,75} = \frac{X_1}{0,311 \cdot (8,015 \cdot 10^3)(1 - X_1)},$$

$$X_1 = 0,682.$$

Равенката (101) ќе ја примениме и на вториот реактор:

$$\frac{V_2}{F_{Ao}} = \frac{X_2 - X_1}{(-r_A)_2} = \frac{X_2 - X_1}{k C_{A,2}} = \frac{X_2 - X_1}{k C_{Ao} (1 - X_2)},$$

$$\frac{3}{3482,75} = \frac{X_2 - 0,682}{0,311 \cdot (8,015 \cdot 10^3) (1 - X_2)},$$

$$X_2 = 0,899 \approx 0,9.$$

Како што се гледа, при практично исти волумени на серијата и единичниот CSTR, со серијата се добива значително пови-сока излезна конверзија: 0,9 наспроти 0,8!

4) Серија од 2 исїи CSTR за їосїїїїнување $X_{\text{излез}} = 0,8$

Во решенијата 1), 2) и 3) ги споредувавме излезните ефек-ти за ист волумен на реакторскиот систем. Сега ќе пресметаме колкави треба да бидат волумените на два еднакви реактора во серија за ист излезен степен на конверзија како во единичниот CSTR, за $X_{\text{излез}} = 0,8$.

Равенката за дизајн (101) ја препишуваме за двата реак-тора, но во однос на непознатиот волумен на реакторите:

$$V_1 \frac{k C_{Ao}}{F_{Ao}} = \frac{X_1}{(1 - X_1)} \quad \text{и} \quad V_2 \frac{k C_{Ao}}{F_{Ao}} = \frac{X_2 - X_1}{(1 - X_2)}.$$

Бидејќи избравме волумените на двата реактора да бидат еднакви, ќе ги поделиме двете равенки и ќе добиеме релација помеѓу излезните конверзии од реакторите. За излезна конвер-зија од серијата $X_{\text{излез}} = X_2 = 0,8$ ќе се пресмета излезната кон-верзија од првиот реактор:

$$\frac{X_1}{(1 - X_1)} = \frac{X_2 - X_1}{(1 - X_2)}$$

$$X_1 = 0,553.$$

Останува да го пресметаме волуменот на реакторите. Сеедно е која равенка ќе ја избереме. На пример, за првиот реактор:

$$V_1 \frac{k C_{Ao}}{F_{Ao}} = \frac{X_1}{(1 - X_1)} \Rightarrow V_1 = \frac{3482,75}{0,311 \cdot (8,015 \cdot 10^3)} \frac{0,553}{(1 - 0,553)} = 1,728 \text{ m}^3.$$

Како што се гледа, реакторите се со значително помал волумен отколку што е потребниот волумен на еден CSTR за иста излезна конверзија:

$$V_1 = V_2 = 1,728 \text{ m}^3; \quad V_{\text{серија}} = V_1 + V_2 = 2 \cdot 1,728 = 3,456 \text{ m}^3,$$

$$V_{\text{серија}} = 3,456 \text{ m}^3; \quad V_{\text{CSTR}} = 5,59 \text{ m}^3 \Rightarrow V_{\text{серија}} < V_{\text{CSTR}}.$$

Значи, кога се определуваме за ист реакторски волумен, оценуваме преку излезниот ефект, а кога се определуваме за ист излезен ефект, тој се оценува преку големината на реакторите. Во секој случај решението ќе биде во полза на повеќе реакторскиот сериски систем.

6.2.3.2. Графички и алгебарски метод за пресметка на серија од CSTR со еднаков волумен

Кога ќе се најдеме пред конкретен проблем, тоа значи конкретна реакција со позната кинетика и со зададени оперативни услови на реакторскиот систем, пресметката на серијата може да биде комплексна. Така е бидејќи треба да се најде одговор на релацијата: волумен (единичен CSTR наспроти серијата) – број на реактори – излезна конверзија. Тој одговор може да значи со каков волумен и број на реактори треба да биде конфигурирана серијата за да се постигне зададен степен на конверзија или колкава конверзија ќе се постигне со веќе конфигурирана серија.

За специфициран волумен на реакторите во серијата, за која било реакција со позитивен ред, графичкиот метод за пресметка на серијата е попогоден. Овој метод е особено погоден за процена на големината и бројот на реакторите кога не се познати и двата податоци. Аналитичкиот или алгебарскиот метод, од друга страна, е применлив пред сè за простите реакции од прв и од втор ред (но и за сложените реакции од ист ред), и тоа за реакциони системи со константен волуменски проток (густина).

Графички метод за ѹресметѹка на серија од CSTR со еднаков волумен

За примена на графичкиот метод за определување на излезните услови од секој реактор во серијата сѹ до излезот од серијата, за која било проста реакција, сѹ што е потребно е позната зависност $(-r_A) = f(C_A)$ или $(-r_A) = f(X)$. За дизајн на реакторите важно е дали е позната алгебарската форма на брзинскиот израз или пак дали за брзината на реакцијата имаме на располагање само измерени податоци. Примената на измерените податоци е ограничена на условите под кои тие се добиени (знаеме дека брзината на реакцијата зависи и од почетната концентрација на реактантот/реактантите и од температурата и притисокот).

За да ја примениме графичката процедура, најнапред треба да се определиме за една од зависностите $(-r_A) = f(C_A)$ или $(-r_A) = f(X)$. Се определуваме за зависноста на брзината на реакцијата од степенот на конверзија. **Првиот чекор** е цртање на таа зависност на графикот $(-r_A)$ наспроти X . Обликот на оваа крива ќе зависи од редот на реакцијата. За реакциите со позитивен ред ги имаме следниве ситуации: 1) реакција од прв ред, $n = 1$, $(-r_A) = f(X)$ е права линија; 2) за реакциите со ред $n > 1$ обликот е конкавна крива, додека за реакциите со ред $n < 1$ обликот е конвексна крива. За чисти реактанти на почетокот кривите ќе почнуваат од $X = 0, (-r_A)_0$ (почетна и најголема брзина) и ќе завршуваат на $X = 1, 0, (-r_A) = 0$ (за иреверзибилните реакции) или на $X = X_{\text{рамн.}}, (-r_A) = 0$ (за реверзибилните реакции). На сликата 36 зависноста $(-r_A) = f(X)$, за некоја арбитарна кинетика на некоја иреверзибилна реакција, е претставена со полна линија. За потребите на графичкиот метод оваа линија ќе ја наречеме кинетичка крива.

Вѹториот чекор е оваа реакција да ја сместиме во серија CSTR, засега сите реактори со еднаков волумен. Во првиот реактор се додава чист реактант, $X_0 = 0$. Тоа што не го знаеме и треба да се определи графички е излезот од секој реактор во серијата. Тоа значи дека на кинетичката линија во графикот на

$$(-r_A)_1 = \frac{F_{Ao}}{V_1} (X_1 - X_o); \quad X_o = 0; \quad (105_1)$$

$$(-r_A)_1 = \frac{F_{Ao}}{V_1} X_1.$$

Равенката (105₁) е линеарна зависност на брзината на реакцијата од степенот на конверзија за даден волумен на реакторот, за првиот реактор. На сликата 36 е претставена со правата линија АВ која започнува од координатниот почеток и има наклон F_{Ao}/V_1 . Само една точка од оваа линија има физичко значење, тоа е пресечната точка со кинетичката линија, **тїочкаїа 1**, која е и операциона точка на првиот реактор. Во оваа точка се читаат брзината на реакцијата $(-r_A)_1$ и конверзијата X_1 во првиот реактор, односно на излезот од него.

Понатаму постапката ја повторуваме за вториот реактор чиј влез е дефиниран од првиот реактор: реакционата смеса влегува со конверзија X_1 . За да го определиме излезот од овој реактор, изведуваме нови равенки (104) и (105):

Втор реактор:

$$\frac{V_2}{F_{Ao}} = \frac{(X_2 - X_1)}{(-r_A)_2}; \quad (104_2)$$

$$(-r_A)_2 = \frac{F_{Ao}}{V_2} (X_2 - X_1) = -\frac{F_{Ao}}{V_2} X_1 + \frac{F_{Ao}}{V_2} X_2. \quad (105_2)$$

Равенката (105₂) е правата линија CD на сликата 36 и се однесува само на вториот реактор. Оваа права линија започнува на $X_2 = X_1$, $(-r_A)_2 = 0$, и продолжува со наклон F_{Ao}/V_2 . Само една точка на правата е со физичко значење, тоа е **тїочкаїа 2**, која е операционата точка на вториот реактор. Во оваа точка се читаат конверзијата X_2 и брзината на реакцијата $(-r_A)_2$ во вториот реактор. Постапката ја повторуваме за третиот, четвртиот итн. реактор во серијата, применувајќи ги равенките (104) и (105) за соодветните реактори. За i -тиот реактор, тие ќе изгледаат вака:

$$\frac{V_i}{F_{Ao}} = \frac{X_i - X_{i-1}}{(-r_A)_i}; \quad (104_i)=(101)$$

$$(-r_A)_i = \frac{F_{Ao}}{V_i} (X_i - X_{i-1});$$

$$(-r_A)_i = -\frac{F_{Ao}}{V_i} X_{i-1} + \frac{F_{Ao}}{V_i} X_i. \quad (105 \text{ i})$$

Бидејќи станува збор за серија со исти по волумен CSTR, наклонот на правите линии согласно со равенките за дизајн (105) е ист:

$$\frac{F_{Ao}}{V_i} = \frac{F_{Ao}}{V_1} = \frac{F_{Ao}}{V_2} = \text{const.}$$

Ова значи дека треба на графикот на сликата 36 да ја нацртаме само линијата на првиот реактор и понатаму постапката би ја продолжиле цртајќи паралелни прави линии толку пати колку е потребно. Секако, најголем број линии се добива со приближувањето до $X = 1,0$. Бројот на линии е и бројот на еднаквите по волумен реактори во серијата. На сликата 36 графичката постапка е прикажана до четвртиот реактор. Кога би продолжиле со цртањето, со избраната арбитрарна кинетика и со задоволителна сигурност на методот би стигнале приближно до 20 реактори.

Заклучок: Графичката постапка за решавање серија од еднакви по волумен CSTR има два правца: 1) За дефиниран степен на конверзија на излезот од серијата се определува бројот на реакторите N и нивниот волумен V_i . Секако се претпоставува бројот на реакторите и се определува нивниот волумен или обратно, бидејќи и двете вредности се непознати. Ова се постигнува со цртање линии согласно со равенките (105), со поголем или помал наклон. Од наклоните се определува V_i , додека N е еднакво на бројот на линиите што ќе се нацртаат до зададената излезна конверзија од серијата. Поголемиот наклон значи повеќе помали реактори во серијата и обратно. Изборот на N и V_i треба да е оптимален. 2) За серија составена од реактори со познат волумен, V_i , се цртаат паралелни линии согласно со равенката (105), сè до излезна конверзија од серијата диктирана од бројот на реакторите. Значи, се прави баланс помеѓу бројот на реакторите во серијата и излезната конверзија.

Графичкото решавање на серијата CSTR е многу податливо, бидејќи може на ист график како тој на сликата 36 да се изведат многу различни решенија од кои ќе се направи избор. Изборот ќе биде диктиран од релацијата $V_i - N - X_{\text{излез}}$ и ќе се стреми, од една страна, кон минимизирање на вкупниот волумен и бројот на реакторите, а од друга страна кон висока конверзија.

Графичкиот метод е особено интересен кога не е позната математичката форма на брзинскиот израз или кога таа е многу комплицирана!

Бидејќи CSTR е реакторот кој прв се избира за реакциѹиѹе во ѹечна фаза или за системите со константен волуменски проток, ѹоѓодно е за ѹрафичко решавање на серија CSTR да се користи ѹецијален облик на равенкаѹа за дизајн на овој тип реактор (равенката (59)). За таа цел равенката (59), приспособена за i -тиот CSTR во серијата, ќе изгледа вака:

$$\frac{V_i}{\nu_o} = \tau_i = \frac{C_{A,i-1} - C_{A,i}}{(-r_A)_i}. \quad (106)$$

На график, аналоген на графикот прикажан на сликата 36, кинетичката крива се црта од алгебарската форма на брзинскиот израз:

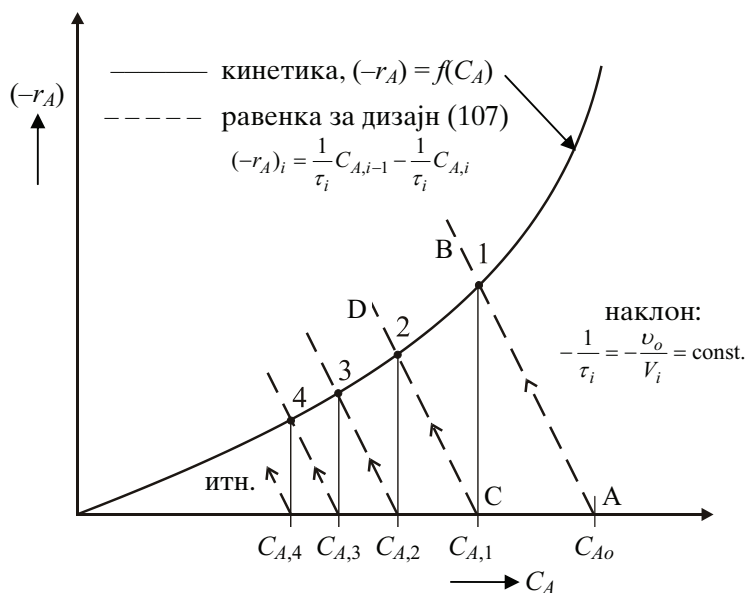
$$(-r_A) = f(C_A),$$

на пример: $(-r_A) = k C_A$ или $(-r_A) = k C_A^2$, или некој друг облик, или пак од експериментални кинетички податоци. На сликата 37 е избран пример со иреверзибилна реакција од n -ти ред.

Конструкцијата на правите кои произлегуваат од равенката за дизајн ќе се изведе со примена на равенката (106) на следниов начин:

$$\begin{aligned} (-r_A)_i &= \frac{1}{\tau_i} C_{A,i-1} - \frac{1}{\tau_i} C_{A,i}; \\ \tau_i &= \frac{V_i}{\nu_o} = \text{const.} \end{aligned} \quad (107)$$

Равенката (107) е аналогна на равенката (105_i). Исто така, аналогна е и конструкцијата на оваа равенка на графикот на сликата 37.



Сл. 37. Графичко решавање на серија од CSTR со еднаков волумен

Конструкцијата започнува секако од првиот реактор, од точката $C_A = C_{A0}$ на апсцисата. Од оваа точка се црта правата АВ со наклон $-1/\tau_i = -v_o/V_i$, која ќе се сече со кинетичката крива. Пресекот е решението за првиот реактор, тоа е првата операциона точка, **точката 1**. Се спушта вертикала до апсцисата и се прочитува излезната концентрација од првиот реактор, $C_{A,1}$. Конструкцијата ќе продолжи од точката $C_A = C_{A,1}$ на апсцисата со правата CD, која е со ист наклон како правата АВ. Пресекот со кинетичката крива ќе ја даде втората операциона точка, **точката 2**, во која се прочитува излезната концентрација од вториот реактор, $C_{A,2}$. Конструкцијата ќе заврши на зададена излезна концентрација од серијата или пак на зададен број реактори. Или ќе правиме комбинации на релацијата $(C_{A,N} = C_{A,\text{излез}}) - V_i - N$.

Дали ќе се користи график како на сликата 36 или како на сликата 37 за реакциите во течна фаза или за системите со константна густина, ќе зависи од тоа со какви кинетички податоци се располага.

Алгебарски метод за пресметка на серија од CSTR со еднаков волумен

Како е веќе нагласено, аналитичкиот (алгебарски) метод за пресметка на серија CSTR е лесно изводлив за простите иреверзибилни реакции од прв и од втор ред, и тоа за изотермна работа на реакторите и со константен волуменски проток или густина на реакционата смеса. Станува збор главно за реакциите во течна фаза. Овој метод е поточен од графичкиот, но бара точно определени вредности за брзинската константа. Под дизајн на серијата подразбираме определување на операционите услови во секој реактор, волуменот на реакторите и нивниот број, што значи со овој метод до решенијата да се дојде со користење многу алгебра!

Реакции од прв ред: За аналитичко решавање на серија CSTR во која се случува иреверзибилна реакција од прв ред, равенката (101)

$$\frac{V_i}{F_{Ao}} = \frac{X_i - X_{i-1}}{(-r_A)_i} \quad (101)$$

се применува на секој реактор, и тоа со брзински израз $(-r_A)_i = k C_{A,i}$. Заради конзистентност на равенката (101), молската концентрација во брзинскиот израз треба да се замени со конверзијата. Согласно со дефиницијата за молска концентрација, и тоа за реакционите системи со константен волуменски проток, и со изразите (95) се добива:

$$C_{A,i} = \frac{F_{A,i}}{v_o} = \frac{F_{Ao}(1 - X_i)}{v_o} = C_{Ao}(1 - X_i);$$

$$(-r_A)_i = k C_{Ao}(1 - X_i). \quad (108)$$

Брзинскиот израз како зависност од X_i (изразот (108)) се заменува во равенката (101), која ќе резултира во:

$$\frac{V_i}{F_{Ao}} = \frac{X_i - X_{i-1}}{k C_{Ao}(1 - X_i)}. \quad (109)$$

Бидејќи серијата е составена од еднакви реактори, а реакцијата се одвива изотермно и на иста температура во секој реактор, можеме понатаму да ги направиме следниве релации:

$$\frac{F_{Ao}}{C_{Ao}} = v_o; \quad \frac{V_i}{v_o} = \tau_i \Rightarrow k \frac{V_i C_{Ao}}{F_{Ao}} = k \tau_i, \quad (110)$$

$$k \tau_i = k \tau_1 = k \tau_2 = \dots = \text{const.}$$

и да ги замениме во равенката (109):

$$k \tau_i = \frac{X_i - X_{i-1}}{1 - X_i}. \quad (111)$$

Левата страна од равенката (111) ќе биде иста за секој реактор во серијата. Кога волуменот на реакторите во серијата е познат, левата страна од равенката (111) е исто така позната, па тргнувајќи од првиот реактор, се пресметува конверзијата X_1 ; потоа се влегува во вториот реактор и се пресметува X_2 , итн., сè до X_N . Сега сме повторно на релацијата колку реактори или до која излезна конверзија. Размислувањата се исти како што беше покажано во графичкото решение. Идејата за аналитичкото решение е дека равенката (111) е со едноставна алгебра!

Варијантата на равенката (111), која произлегува од фактот дека реакциониот систем е со константен волуменски проток, е равенката (106) применета за реакција од прв ред:

$$\frac{V_i}{v_o} = \tau_i = \frac{C_{A,i-1} - C_{A,i}}{(-r_A)_i}, \quad (106)$$

$$\tau_i = \frac{C_{A,i-1} - C_{A,i}}{k C_{A,i}} \Rightarrow k \tau_i = \frac{C_{A,i-1} - C_{A,i}}{C_{A,i}}. \quad (112)$$

Равенката (112) може да се добие и од равенката (111) ако конверзиите се изразат преку молските концентрации:

$$X_i = \frac{F_{Ao} - F_{A,i}}{F_{Ao}} = \frac{C_{Ao} v_o - C_{A,i} v_i}{C_{Ao} v_o},$$

$$v_i = v_o = \text{const.} \Rightarrow X_i = \frac{C_{Ao} - C_{A,i}}{C_{Ao}}. \quad (113)$$

Изразите (113) заедно со реалциите (110) се заменуваат назад во равенката (111).

Равенките (111) и (112) се равенки за дизајн на i -тиот реактор во серијата во која се случува реакција од прв ред.

За да дојдеме до алгебарското решение на серијата во смисла на една алгебарска равенка во која ќе се појават волумениот на реакторите (односно времето на задржување τ_i), бројот на реакторите и излезната конверзија од серијата, ќе започнеме со користење на равенката (112) за првиот реактор, потоа за вториот итн. Еве што ќе се добие:

$$\begin{aligned}
 k \tau_i &= \frac{C_{Ao} - C_{A,1}}{C_{A,1}} \Rightarrow C_{A,1} = \frac{C_{Ao}}{(1 + k \tau_i)}; \\
 k \tau_i &= \frac{C_{A,1} - C_{A,2}}{C_{A,2}} \Rightarrow C_{A,2} = \frac{C_{A,1}}{(1 + k \tau_i)} = \frac{C_{Ao}}{(1 + k \tau_i)^2}; \\
 k \tau_i &= \frac{C_{A,2} - C_{A,3}}{C_{A,3}} \Rightarrow C_{A,3} = \frac{C_{A,2}}{(1 + k \tau_i)} = \frac{C_{Ao}}{(1 + k \tau_i)^3}; \\
 &\vdots \\
 k \tau_i &= \frac{C_{A,i-1} - C_{A,i}}{C_{A,i}} \Rightarrow C_{A,i} = \frac{C_{A,i-1}}{(1 + k \tau_i)} = \frac{C_{Ao}}{(1 + k \tau_i)^i} \\
 &\vdots \\
 &\vdots \\
 k \tau_i &= \frac{C_{A,N-1} - C_{A,N}}{C_{A,N}} \Rightarrow C_{A,N} = \frac{C_{A,N-1}}{(1 + k \tau_i)} = \frac{C_{Ao}}{(1 + k \tau_i)^N} \\
 &\vdots \\
 &\vdots \\
 \frac{C_{Ao}}{C_{A,N}} &= (1 + k \tau_i)^N \quad \text{или} \quad \frac{C_{A,N}}{C_{Ao}} = \frac{1}{(1 + k \tau_i)^N} \quad (115)
 \end{aligned}$$

Се добиваат изразите (114) и (115): Изразот (114) е односот на влезната и излезната концентрација на секој реактор во серијата, додека изразот (115) е односот на влезната концентрација во серијата и излезната концентрација од серијата. *Изразот (115) е директниот врска помеѓу волуменот на реакторите (преку τ_i), бројот на реактори (N) и излезната конверзија од серијата (преку $C_{A,N}$).* Која од овие три величини ќе биде позната, која ќе се претпоставува и која ќе се пресметува, зависи од одредена ситуација. Но го имаме изразот со кој ќе се прават пресметките за дизајн.

Изразот (115) преку степенот на конверзија (изразот (113)) ќе изгледа вака:

$$X_N = 1 - \frac{C_{A,N}}{C_{Ao}} \Rightarrow X_N = 1 - \frac{1}{(1 + k\tau_i)^N}. \quad (116)$$

За да го претставиме вкупниот **волумен на серијата од N еднакви реактори за реакција од прв ред**, сè што е потребно е изразот (112) да се помножи со бројот на реакторите N:

$$V_1 = V_2 = \dots = V_i = \dots = V_N \equiv v_o \cdot \tau_i, \\ V_{\text{серија}} = N \cdot V_i = N \cdot v_o \cdot \tau_i = \frac{Nv_o}{k} \left(\frac{C_{A,i-1}}{C_{A,i}} - 1 \right). \quad (117)$$

Сега во изразот (117) ја заменуваме комбинацијата од изразите (114) и (115):

$$V_{\text{серија}} = \frac{Nv_o}{k} \left[\left(\frac{C_{Ao}}{C_{A,N}} \right)^{1/N} - 1 \right]. \quad (118)$$

Волуменот на сите реактори во серијата ќе биде помал од волуменот на еден CSTR за истата работа (види го изразот (103) или замени $N = 1$ во равенката (118)), но сè уште поголем од волуменот на PFR. Со зголемување на бројот на реакторите во серијата, таа со своето однесување ќе се доближува до перформансата на PFR, односно волуменот на серијата ќе се намалува и ќе се изедначи со волуменот на PFR (сл. 33). Може да се докаже

дека за граничен случај, $N \rightarrow \infty$, равенката (118) ќе се редуцира на равенката за дизајн на PFR, и тоа равенката (75), применета за реакција од прв ред:

$$V_{\text{серија}} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N v_o}{k} \left(\left(\frac{C_{A0}}{C_{A,N}} \right)^{1/N} - 1 \right) = \frac{v_o}{k} \ln \left(\frac{C_{A0}}{C_{A,N}} \right) = V_{PFR}. \quad (119)$$

Но равенката (119) е вистина за секоја кинетика! Со оваа равенка уште еднаш се докажа дека PFR може да се моделира како бесконечна серија од мали диференцијални CSTR: секој мал фиксен дел од волуменот на PFR претставува мал фиксен CSTR низ кој поминува реакционата смеса која дошла од претходниот и заминува во наредниот мал CSTR.

Реакѹии од вѹтор ред: За аналитичко решавање на серија CSTR во која се случува иреверзибилна реакција од втор ред, во услови на константен волуменски проток, веднаш се определуваме за специјалниот облик на равенка за дизајн на CSTR, равенката (59), чија примена за i -тиот реактор во серијата резултираше во равенката (106). За реакција од втор ред равенката (106) ќе изгледа вака:

$$\frac{V_i}{v_o} = \tau_i = \frac{C_{A,i-1} - C_{A,i}}{(-r_A)_i}, \quad (106)$$

$$(-r_A)_i = k C_{A,i}^2,$$

$$\tau_i = \frac{C_{A,i-1} - C_{A,i}}{k C_{A,i}^2} \Rightarrow k \tau_i = \frac{C_{A,i-1} - C_{A,i}}{C_{A,i}^2}, \quad (120)$$

или

$$k \tau_i C_{A,i}^2 + C_{A,i} - C_{A,i-1} = 0. \quad (120_1)$$

Тоа што следи е примена на равенката (120) од еден во друг реактор. Бидејќи алгебарската равенка (120₁) е квадратна, не можеме да очекуваме компактен израз како што тоа беа изразите (115) или (116). Но за реакторите со еднаков волумен, било тој да е познат или го претпоставуваме, равенката (120) ќе

ја решаваме до таков број реактори во серијата додека не стигнеме до излезна конверзија каква што сакаме или сме ја специфицирале (како проектен услов). Еве како изгледаат изразите за излезните концентрации од реакторите:

Излезната конверзија од i -тиот реакторот ја изразуваме експлицитно преку квадратната равенка (120₁):

$$C_{A,i} = \frac{-1 \pm \sqrt{1 + 4k\tau_i C_{A,i-1}}}{2k\tau_i} \equiv \frac{-1 + \sqrt{1 + 4k\tau_i C_{A,i-1}}}{2k\tau_i}, \quad (121)$$

каде што е земено само позитивното решение. Потоа равенката (120₁) односно (121) ја применуваме:

1) на првиот реактор:

$$\begin{aligned} k\tau_i C_{A,1}^2 + C_{A,1} - C_{Ao} &= 0, \\ C_{A,1} &= \frac{-1 + \sqrt{1 + 4k\tau_i C_{Ao}}}{2k\tau_i}, \end{aligned} \quad (122)$$

2) на вториот реактор:

$$\begin{aligned} k\tau_i C_{A,2}^2 + C_{A,2} - C_{A,1} &= 0, \\ C_{A,2} &= \frac{-1 + \sqrt{1 + 4k\tau_i C_{A,1}}}{2k\tau_i}, \\ C_{A,2} &= \frac{-1 + \sqrt{-1 + 2\sqrt{1 + 4k\tau_i C_{Ao}}}}{2k\tau_i}, \end{aligned} \quad (123)$$

3) на третиот реактор:

$$\begin{aligned} k\tau_i C_{A,3}^2 + C_{A,3} - C_{A,2} &= 0, \\ C_{A,3} &= \frac{-1 + \sqrt{1 + 4k\tau_i C_{A,2}}}{2k\tau_i}, \end{aligned}$$

$$C_{A,3} = \frac{-1 + \sqrt{-1 + 2\sqrt{-1 + 2\sqrt{1 + 4k\tau_i C_{Ao}}}}}{2k\tau_i}, \quad (124)$$

4) итн., на сите реактори што следат во серијата до N -тиот реактор:

$$C_{A,N} = \frac{1}{2k\tau_i} \left(-1 + \sqrt{-1 + 2\sqrt{-1 + 2\sqrt{1 + 4k\tau_i C_{Ao}}}} \right)^N. \quad (125)$$

Равенките (115), (116) и (118) за реакција од прв ред и изразите (120) до (125) за реакција од втор ред можат да бидат употребени за анализа и дизајн на серии од еднакви CSTR за тој тип реакции. Со овие изрази, исто така, можат да бидат конструирани сеопфатни графици за различни N и $k\tau_i$. Таквите графици даваат решенија на брз и едноставен начин. Сепак, алгебарскиот метод за пресметка на серија од CSTR ќе биде избран главно за реакциите од прв ред. За реакциите од втор ред очигледно е дека изразот (125) нема практично значење, бидејќи секако полесно е да се оди од еден во друг реактор и да се решаваат квадратни равенки, како што е покажано со изразите (122), (123) и (124). Всушност, овој метод за реакциите од втор ред е добар кога серијата е составена од мал број реактори.

Кога е можна примената на двата метода, изборот помеѓу графичкиот и алгебарскиот метод најмногу зависи од брзината со која сакаме да дојдеме до решение. Особено за реакциите со повисок ред.

Пример 4. Примена на алгебарскиот метод со податоци од примерот 3. Оптимално решение

За овој пример ќе ја користиме реакцијата во течна фаза која беше разгледувана во примерот 1, поглавјето 4.3.6 (единичен CSTR) и во примерот 3 во ова поглавје (паралелна и сервиска комбинација на 2 еднакви CSTR). Сега сакаме да направиме релација помеѓу волуменот на еднаквите реактори во серијата, нивниот број и излезниот ефект. За таа цел да претпоставиме дека имаме на располагање CSTR со волумен од 1, 2 и 3 м³.

1) Да се направи баланс помеѓу бројот и волуменот на реакторите во серијата за постигнување излезен ефект од 90% конверзија,

2) Да се направи баланс помеѓу бројот на реакторите и излезниот ефект за серија од CSTR со волумен од 2 m^3 секој.

Решение:

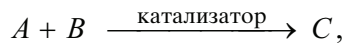
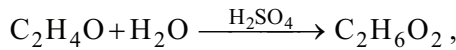
Потребните податоци од претходните примери се:

а) влезна смеса:

$$F_{Ao} = 3482,75 \text{ mol/min}; \quad C_{Ao} = 8,015 \text{ mol/l};$$

$$\nu_o = \frac{F_{Ao}}{C_{Ao}} = 434,5 \text{ l/min},$$

б) стехиометрија и кинетика:



$$(-r_A) = kC_A; \quad k = 0,311 \text{ min}^{-1}.$$

1) Релацијата $V_i - N$ за $X_{\text{излез}} = 0,9$

Бидејќи реакцијата е со кинетика од прв ред, иреверзибилна и се случува во течна фаза, за серијата од еднакви CSTR можеме да избираме помеѓу алгебарските изрази (115) или (116).

Ќе се определиме за изразот (116):

$$X_N = 1 - \frac{1}{(1 + k \tau_i)^N}. \quad (116)$$

а) Најпрвин пресметката ќе ја направиме за реактори со волумен $V_i = 1 \text{ m}^3$. Потребните податоци се следниве:

$$\tau_i = \frac{V_i}{\nu_o} = \frac{1}{(434,5 \cdot 10^{-3})} = 2,3 \text{ min},$$

$$k = 0,311 \text{ min}^{-1} \Rightarrow k \tau_i = 0,311 \cdot 2,3 = 0,716.$$

Применети во равенката (116):

$$X_N = 1 - \frac{1}{(1 + 0,716)^N},$$

$$X_N = 0,9 \Rightarrow N = 4,264,$$

$$V_{\text{серија}} = N \cdot V_i = 4,264 \cdot 1 = 4,264 \text{ m}^3.$$

б) Потоа за реактори со волумен $V_i = 2 \text{ m}^3$. Постапката е иста:

$$\tau_i = \frac{V_i}{\nu_o} = \frac{2}{(434,5 \cdot 10^{-3})} = 4,6 \text{ min},$$

$$k = 0,311 \text{ min}^{-1} \Rightarrow k \tau_i = 0,311 \cdot 4,6 = 1,4306,$$

$$X_N = 1 - \frac{1}{(1 + 1,4306)^N},$$

$$X_N = 0,9 \Rightarrow N = 2,59,$$

$$V_{\text{серија}} = N \cdot V_i = 2,59 \cdot 2 = 5,18 \text{ m}^3.$$

в) И на крајот за реактори со волумен $V_i = 3 \text{ m}^3$:

$$\tau_i = \frac{V_i}{\nu_o} = \frac{3}{(434,5 \cdot 10^{-3})} = 6,9 \text{ min},$$

$$k = 0,311 \text{ min}^{-1} \Rightarrow k \tau_i = 0,311 \cdot 6,9 = 2,147,$$

$$X_N = 1 - \frac{1}{(1 + 2,147)^N},$$

$$X_N = 0,9 \Rightarrow N = 2,0,$$

$$V_{\text{серија}} = N \cdot V_i = 2 \cdot 3 = 6 \text{ m}^3.$$

Овој резултат е ист со решението под 3) во примерот 3!

Сумарните резултати се следните:

$V_i \text{ (m}^3\text{)}$	1	2	3
N	4,264	2,59	2
$V_{\text{серија}} \text{ (m}^3\text{)}$	4,264	5,18	6

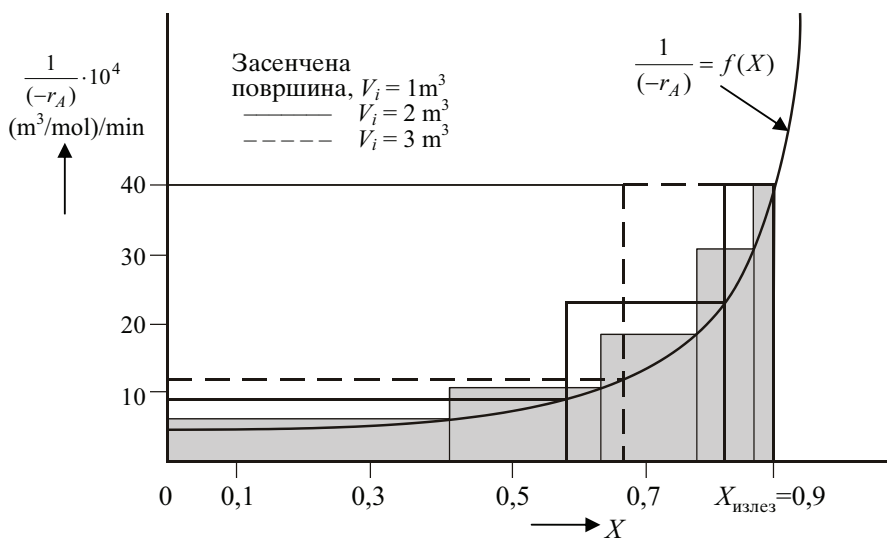
Значи, колку е поголем волуменот на реакторите толку е помал нивниот број, но затоа пак волуменот на серијата е поголем. Но со повеќе реактори со помал волумен истиот излезен ефект ќе се постигне со најмал вкупен волумен на серијата. Кое е решението? Дали, на пример, ефектот од $X_{\text{излез}} = 0,885$, што би се добил со $N = 4$, $V_i = 1 \text{ m}^3$, $V_{\text{серија}} = 4 \text{ m}^3$, е добро решение? Анализата ќе биде многу појасна ако направиме *графички дизајн*:

Конструираме график $\frac{1}{(-r_A)} = f(X)$, аналоген на графикот претставен на сликата 21, но за разгледуваната реакција. Бидејќи го имаме брзинскиот израз,

$$(-r_A) = 0,311 \cdot (8,015 \cdot 10^3)(1 - X) \text{ (mol/m}^3\text{)/min},$$

$$(-r_A) = 2493(1 - X) \Rightarrow \frac{1}{(-r_A)} = \frac{1}{2493(1 - X)},$$

конструкцијата ќе биде едноставна. Прикажана е на долната слика.



Следниот чекор е за секој реактор во серијата да се пресмета излезната конверзија со примена на изразот (116) или со примена на равенката за дизајн (101), како што е направено во примерот 3.

Ако се определиме за изразот (116), на пример за серијата од реактори со волумен од 1 m^3 , излезната конверзија од третиот реактор ќе биде:

$$V_i = 1 \text{ m}^3$$

$$\tau_i = \frac{V_i}{v_o} = \frac{1}{(434,5 \cdot 10^{-3})} = 2,3 \text{ min},$$

$$k = 0,311 \text{ min}^{-1} \Rightarrow k \tau_i = 0,311 \cdot 2,3 = 0,716,$$

$$X_N = 1 - \frac{1}{(1 + 0,716)^N},$$

$$X_3 = 1 - \frac{1}{(1 + 0,716)^3} = 0,802.$$

На ист начин би ги пресметале излезните конверзии од секој реактор во серијата.

Сумираните резултати се следните:

$V_i (\text{m}^3)$	N	X_1	X_2	X_3	X_4	$X_{\text{излез}}$	$V_{\text{серија}}$
1	4,264	0,417	0,66	0,802	0,885	0,9	4,264
2	2,59	0,58	0,831			0,9	5,18
3	2,0	0,682	0,9			0,9	6,0
$V_{\text{CSTR}} = 12,573$	1					0,9	–
$V_{\text{PFR}} = 3,217$	1					0,9	–

Пресметаните вредности за излез од секој реактор во серијата всушност се операционите точки за реакторите. За трите варијанти (серии со различни волумени на еднакви реактори) со помош на операционите точки конструираме правоаголни површини на графикот $\frac{1}{(-r_A)} = f(X)$. Овие површини, согласно со графичкото претставување на равенката за дизајн (101),

$$\frac{V_i}{F_{Ao}} = \frac{X_i - X_{i-1}}{(-r_A)_i}, \quad (101)$$

за секој реактор во серијата ги претставуваат односите V_i / F_{Ao} . Исто така, овие правоаголници површини, за секоја варијанта посебно, мора да се исти, бидејќи разгледуваме серии со исти по волумен CSTR. Оваа еднаквост се постигнува со производите $\frac{1}{(-r_A)_i} \cdot (X_i - X_{i-1})$.

За да можат да се разликуваат, правоаголните површини на сликата се нацртани со различни линии (за најмалите реактори површините се засенчени). Како што се гледа од сликата, најголема површина над кривата $\frac{1}{(-r_A)} = f(X)$ формира серијата со најмалку реактори, со 2 реактора. Од друга страна, овие реактори се најголеми и најголем е волуменот на реакторската серија. Ако се стремиме кон висока конверзија и минимален волумен на реакторската серија, тогаш изборот би бил на најмалите реактори со кои површината што се формира над кривата $\frac{1}{(-r_A)} = f(X)$ е најмала.

Целата површина под кривата $\frac{1}{(-r_A)} = f(X)$ до конверзија $X_{\text{излез}} = 0,9$ одговара на еден PFR со волумен од $V_{PFR} = 3,217 \text{ m}^3$, што пак е најмал реакторски волумен за иста работа! А најголем потребен волумен за истата работа се добива ако се примени еден CSTR. Тоа е правоаголната површина со операциона точка $X_{\text{излез}} = 0,9$; $\frac{1}{(-r_A)} = 40,1 \cdot 10^{-4} \text{ (m}^3/\text{mol)/min}$ (прочитана од графикот на сликата), која одговара на реактор со волумен од $V_{CSTR} = 12,573 \text{ m}^3$. За да ги објасниме овие резултати, треба само да се потсетиме на различното однесување на реакторите CSTR и PFR!

2) Релацијата $N - X_N$ за $V_i = 2 \text{ m}^3$

И во овој одговор се определуваме за изразот (116) и ги пресметуваме излезните конверзии задавајќи вредности за бројот на реакторите во серијата. Во изразот (116),

$$X_N = 1 - \frac{1}{(1 + k \tau_i)^N}, \quad (116)$$

производот $k \tau_i$ е ист за секое N , па следува дека изразот што ќе го користиме понатаму ќе гласи вака:

$$\tau_i = \frac{V_i}{\nu_o} = \frac{2}{434,5 \cdot 10^{-3}} = 4,6 \text{ min},$$

$$X_N = 1 - \frac{1}{(1 + k \tau_i)^N} = 1 - \frac{1}{(1 + 0,311 \cdot 4,6)^N} = 1 - \frac{1}{(2,4306)^N}.$$

а) Пресметката ќе ја започнеме со $N = 1$ (единичен CSTR со волумен $V_{CSTR} = 2 \text{ m}^3$):

$$X_N = 1 - \frac{1}{(2,4306)^1}$$

$$N = 1 \Rightarrow X_N = X_1 = 0,59$$

$$V_{\text{серија}} = V_{CSTR} = 2 \text{ m}^3$$

б) Потоа продолжуваме со $N = 2$:

$$X_N = 1 - \frac{1}{(2,4306)^2}$$

$$N = 2 \Rightarrow X_N = X_2 = 0,83$$

$$V_{\text{серија}} = 2 \cdot 2 = 4 \text{ m}^3$$

в) Со $N = 3$:

$$X_N = 1 - \frac{1}{(2,4306)^3}$$

$$N = 3 \Rightarrow X_N = X_3 = 0,93$$

$$V_{\text{серија}} = 3 \cdot 2 = 6 \text{ m}^3$$

итн.

Сумарните резултати се следните:

N	$V_i = 2 \text{ m}^3$				
	1	2	3	5	10
X_N	0,59	0,83	0,93	0,988	0,99986
$V_{\text{серија}} (\text{m}^3)$	2	4	6	10	20

Врз база на овие резултати се поставува прашањето: колкава серија е рационално решение? Ако за приближно 1% зголемување на излезната конверзија (0,988 до 0,99986) бројот на реакторите треба да се зголеми за два пати, од 5 на 10, и исто така и волуменот на серијата да се зголеми за два пати, сигурно дека нема да се стремиме кон така високи конверзии. Од друга страна, зголемувањето на бројот на реакторите во серијата од 2 на 3 дава 10% зголемување на конверзијата! Ете го одговорот: 3 реактори со волумен од $V_i = 2 \text{ m}^3$ ($V_{\text{серија}} = 6 \text{ m}^3$) би бил разумен одговор!

И на крајот, само заради споредба, да видиме што ќе одработи еден PFR со волумен од $V_{PFR} = 2 \text{ m}^3$? Равенката за дизајн на PFR (равенката (70)) применета на разгледуваната реакција ќе изгледа вака:

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \int_0^X \frac{dX}{(-r_A)}, \quad (70)$$

$$V_{PFR} = F_{Ao} \int_0^{X_{\text{излез}}} \frac{dX}{k C_{Ao} (1 - X)},$$

$$\frac{V_{PFR}}{F_{Ao}} k C_{Ao} = \int_0^{X_{\text{излез}}} \frac{dX}{(1 - X)} = \ln \frac{1}{1 - X_{\text{излез}}},$$

$$\frac{2}{3482,75} 0,311 \cdot 8,015 \cdot 10^3 = \ln \frac{1}{1 - X_{\text{излез}}},$$

$$X_{\text{излез}} = 0,76$$

Значи, еден PFR со волумен од 2 m^3 дава излезна конверзија поголема отколку конверзијата што се добива со еден CSTR со исто таков волумен (решението за $X_1 = 0,59$ добиено за првиот реактор во серијата со $V_i = 2 \text{ m}^3$!), $0,76 > 0,59$.

Сумирајќи ја анализата по сите решенија, се чини дека треба да избираме помеѓу сериите 1) $N = 4$; $V_i = 1 \text{ m}^3$; $V_{\text{серија}} = 4 \text{ m}^3$; $X_{\text{излез}} = 0,885$, и 2) $N = 3$; $V_i = 2 \text{ m}^3$; $V_{\text{серија}} = 6 \text{ m}^3$; $X_{\text{излез}} = 0,93$?! Изборот мора да се избалансира помеѓу желбата за висока конверзија со минимален број и волумен на реакторите. А балансирањето значи „поткинување“ на секоја од трите величини: ќе се задоволиме со пониска конверзија за сметка на помал волумен и рационален број реактори. Обично оптималниот број реактори е 4 до 6.

Барањето оптимално решение како математички метод нема да биде покажано тука од најмалку две причини: 1) добро е да се направат многу решенија, да се анализираат и да се врши избор на субјективна, но рационална основа, бидејќи тоа е патот за да се осознае проблемот, и 2) оптимизацијата е посебна дисциплина.

Пример 5. Сѹоредба на графичкиот и алгебарскиот метод

Реакцијата $2A \rightleftharpoons C + D$ треба да се изведе во серија CSTR. На влезот во првиот реактор се додава чист реактант со волуменски проток од $2,832 \text{ m}^3/\text{h}$ и со концентрација 24 kmol/m^3 . Кинетиката на реакцијата е следната:

$$(-r_A) = k \left(C_A^2 - \frac{1}{K_C} C_C C_D \right),$$

$$k = 0,625 \text{ (m}^3/\text{kmol)/h}; K_C = 16.$$

Најнапред да се пресмета потребниот волумен на еден CSTR за да се постигне излезен степен на конверзија од 80% од рамнотежниот. Потоа, земајќи дека реакторите во серијата ќе бидат со волумен 1/10 од волуменот на единичниот CSTR, да се пресмета потребниот број реактори во серијата за истиот излезен степен на конверзија.

Решенијата да се изведат по графички и аналитички пат.

Решение:

Најнапред ќе ги пресметаме потребните податоци за решавање на проблемот:

Рамнотежна конверзија: Рамнотежната константа изразена преку молските концентрации изгледа вака:

$$K_C = \frac{C_C C_D}{C_A^2} = 16.$$

Концентрациите во рамнотежната константа треба да ги изразиме или преку конверзијата или преку концентрацијата на A . Значи:

Стехиометрија:

$$X_A \equiv X = \frac{C_{Ao} - C_A}{C_{Ao}} \quad (\sum \nu_i = 0!)$$

$$\xi' = \xi / \nu_o \Rightarrow C_{Ao} - C_A = 2\xi' = C_{Ao}X \Rightarrow C_A = C_{Ao}(1 - X)$$

$$C_C = C_D = \xi' = C_{Ao} \frac{X}{2} = \frac{C_{Ao} - C_A}{2}.$$

Се враќаме во рамнотежната константа и ги пресметуваме рамнотежната конверзија и рамнотежните концентрации:

$$K_C = \frac{C_C C_D}{C_A^2} = \frac{\left(C_{Ao} \frac{X}{2}\right)^2}{(C_{Ao}(1 - X))^2} = \frac{X^2}{4(1 - X)^2} = 16; X \equiv X_{\text{рамн.}} = 0,8889;$$

$$C_{A,\text{рамн.}} = C_{Ao}(1 - X_{\text{рамн.}}) = 24(1 - 0,8889) = 2,6664 \text{ kmol/m}^3;$$

$$C_{C,\text{рамн.}} = C_{D,\text{рамн.}} = C_{Ao} \frac{X_{\text{рамн.}}}{2} = 24 \frac{0,8889}{2} = 10,6668 \text{ kmol/m}^3.$$

Излезна конверзија и излезни концентрации:

$$X_{\text{излез}} = 0,8 \cdot 0,8889 = 0,711;$$

$$C_{A,\text{излез}} = C_{Ao}(1 - X_{\text{излез}}) = 24(1 - 0,711) = 6,933 \approx 7 \text{ kmol/m}^3;$$

$$C_{C,\text{излез}} = C_{D,\text{излез}} = C_{Ao} \frac{X_{\text{излез}}}{2} = 24 \frac{0,711}{2} = 8,53 \text{ kmol/m}^3.$$

Брзински израз:

$$(-r_A) = k \left(C_{Ao}^2 (1 - X)^2 - \frac{1}{K_C} C_{Ao}^2 \frac{X^2}{4} \right)$$

или

$$(-r_A) = k \left(C_A^2 - \frac{1}{K_C} \frac{(C_{Ao} - C_A)^2}{4} \right).$$

Сеедно е кој брзински израз ќе се користи. Всушност, тоа ќе зависи од тоа дали графичкиот метод ќе го примениме преку конверзијата или преку концентрацијата. Бидејќи се работи за алгебарски облик на равенката за дизајн на CSTR во која се вклучени само излезните концентрации, можеби изборот треба да е за вториот израз, поедноставен е!

Единиѹен CSTR

За пресметување на волуменот на единиѹен CSTR, аналитичка постапка, ја избираме равенката за дизајн (59),

$$\frac{V_{CSTR}}{\nu_o} = \frac{C_{Ao} - C_{A, \text{излез}}}{(-r_A)_{\text{излез}}}. \quad (59)$$

Брзината на реакцијата во излезните услови ќе има вредност:

$$(-r_A)_{\text{излез}} = k \left(C_A^2 - \frac{1}{K_C} \frac{(C_{Ao} - C_A)^2}{4} \right)_{\text{излез}} = 0,625 \left(7^2 - \frac{1}{16} \frac{(24 - 7)^2}{4} \right)$$

$$(-r_A)_{\text{излез}} = 27,8 \text{ (kmol/m}^3\text{)/h}.$$

Со замена во равенката за дизајн ќе го добиеме потребниот волумен на реакторот:

$$\nu_o = 2,832 \text{ m}^3\text{/h}$$

$$V_{CSTR} = \frac{2,832}{27,8} (24 - 7) = 1,73 \text{ m}^3.$$

Примена на графичкиот метод за пресметување на волуменот на единиѹен CSTR

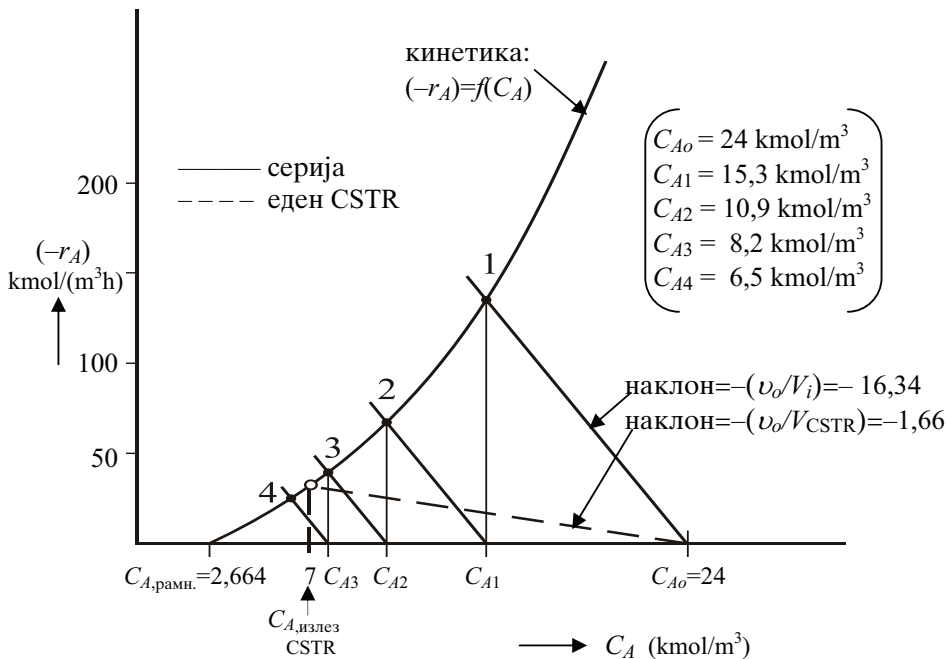
Да претпоставиме дека не сме го определиле волуменот на единиѹниот CSTR! Сега сакаме по графички пат да го добиеме одговорот за тоа колкав треба да биде реакторот за да се постигнат 80% од рамнотежната конверзија на излезот од него.

1) Се определуваме за брзински израз преку молската концентрација на реактантот.

2) Кинетичката крива или зависноста на брзината на реакцијата од концентрацијата на реактантот ќе ја нацртаме на графикот $(-r_A) = f(C_A)$, како на сликата 37. Со замена на вредности за C_A во интервалот од C_{A0} до $C_{A,рамн.}$ во изразот

$$(-r_A) = k \left(C_A^2 - \frac{1}{K_C} \frac{(C_{A0} - C_A)^2}{4} \right)$$

ги добиваме податоците за кинетичката крива. Таа е претставена на сликата подолу со полна линија. На оваа крива една точка ги дефинира стационарните услови во реакторот, тоа е операционата точка.



3) Бидејќи бараме волумен на CSTR за зададена излезна конверзија, тоа значи дека ја знаеме операционата точка! Тоа е точката: $C_{A,излез} = 7 \text{ kmol}/\text{m}^3$ и $(-r_A)_{излез} = 27,8 \text{ (kmol}/\text{m}^3\text{)/h}$.

4) Равенката за дизајн (59) ја изразуваме експлицитно во однос на брзината на реакцијата, за да можеме да ја најдеме врската помеѓу неа и волуменот на реакторот. Тоа ќе резултира во равенка како равенката (107), но применета на единичен CSTR:

$$(-r_A)_{\text{излез}} = \frac{v_o}{V_{\text{CSTR}}} C_{Ao} - \frac{v_o}{V_{\text{CSTR}}} C_{A,\text{излез}}$$

или

$$(-r_A)_{\text{излез}} = \frac{1}{\tau_{\text{CSTR}}} C_{Ao} - \frac{1}{\tau_{\text{CSTR}}} C_{A,\text{излез}}.$$

5) Во овие изрази единственото што не го знаеме е волуменот на реакторот и, ако сакаме графички да го определиме, тоа значи да ја нацртаме оваа права и податокот да го добиеме од нејзиниот наклон или од нејзиниот отсечок на ординатата! Почетокот на правата е на $C_A = C_{Ao}$ и $(-r_A) = 0$, нејзиниот наклон е

$$-\frac{v_o}{V_{\text{CSTR}}}, \text{ а завршува на } C_A = 0, \text{ со отсечок } (-r_A)_{C_A=0} = \frac{v_o}{V_{\text{CSTR}}} C_{Ao}.$$

6) Знаеме дека кинетичката крива и правата изведена од равенката за дизајн се сечат во операциона точка. И бидејќи координатите на оваа точка ги знаеме: $C_{A,\text{излез}} = 7 \text{ kmol/m}^3$ и $(-r_A)_{\text{излез}} = 27,8 \text{ (kmol/m}^3\text{)/h}$, за да ја нацртаме правата, ни треба уште една точка. Ќе ја избереме почетната точка со координати $C_A = C_{Ao}$ и $(-r_A) = 0$. Правата што ја нацртавме е со наклон:

$$\text{наклон} = -1,66 = -\frac{v_o}{V_{\text{CSTR}}}.$$

6.1) Или, цртаме права од почетната точка $(-r_A) = 0$ и $C_A = C_{Ao} = 24 \text{ kmol/m}^3$ со таков наклон за кинетичката крива да ја пресече во точка во која $C_A = C_{A,\text{излез}} = 7 \text{ kmol/m}^3$. Ќе се добие дека тој наклон мора да има вредност од $-1,66$!

7) На крајот од наклонот се пресметува волуменот на реакторот:

$$V_{\text{CSTR}} = \frac{2,832}{1,66} = 1,71 \text{ m}^3.$$

Резултатот што го добивме малку се разликува од пресметаниот со аналитичката постапка директно преку равенката за дизајн. Природно е дека аналитичката пресметка е попрецизна.

Серија од еднакви CSTR

Серијата што треба да ја пресметаме треба да се конфигурира со реактори чии волумени се 1/10 од волуменот на единичниот CSTR. Значи,

$$V_i = \frac{V_{CSTR}}{10} = 0,173 \text{ m}^3.$$

Прашањето е колку вакви мали реактори ќе бидат потребни за да се постигне истата конверзија како со единичниот CSTR.

Графичко решение

Кинетичката крива, прикажана на сликата со графичкото решение на единичен CSTR, е, се разбира, иста (исти се реакцијата и условите за нејзино изведување!). Следува конструкцијата на правите за секој реактор кои произлегуваат од равенката за дизајн. Таа равенка е:

$$(-r_A)_i = \frac{1}{\tau_i} C_{A,i-1} - \frac{1}{\tau_i} C_{A,i}; \quad \tau_i = \frac{V_i}{v_o} = \text{const.} \quad (107)$$

$$(-r_A)_i = \frac{v_o}{V_i} C_{A,i-1} - \frac{v_o}{V_i} C_{A,i}, \quad (107_s)$$

$$\text{наклон} = -\frac{v_o}{V_i} = -\frac{2,832}{0,173} = -16,34.$$

Конструкцијата на правите (107_s) ќе ја започнеме со првиот реактор:

$$(-r_A)_1 = 16,34 C_{Ao} - 16,34 C_{A,1} = 392,16 - 16,34 C_{A,1} \quad (107_1)$$

така што од точката $C_{Ao} = 24 \text{ kmol/m}^3$ ќе нацртаме права со наклон = -16,34, или пак оваа точка ќе ја поврземе со отсечокот на ординатата 392,16. Пресекот помеѓу кинетичката крива и правата

$(-r_A)_1 = 392,16 - 16,34 C_{A,1}$ ќе ја даде операционата точка за првиот реактор. Оваа точка на сликата е обележена како точка 1. Координатите на првата операциона точка се: $C_{A,1} = 15,3 \text{ kmol/m}^3$ и $(-r_A)_1 = 145 \text{ (kmol/m}^3\text{)/h.}$ Бидејќи треба да стигнеме до излезната концентрација $C_{A,\text{излез}} = 7 \text{ kmol/m}^3$, конструкцијата ја продолжуваме понатаму. Сега, од точката $C_{A,1} = 15,3 \text{ kmol/m}^3$ цртаме нова права за вториот реактор согласно со равенката (107):

$$(-r_A)_2 = 16,34 C_{A,1} - 16,34 C_{A,2} = 250,00 - 16,34 C_{A,2} \quad (107_2)$$

Оваа права е со ист наклон како и правата за првиот реактор! Нормално, реакторите во серијата се со ист волумен! Тоа значи дека оваа права и сите наредни ќе ги конструираме како прави паралелни на правата за првиот реактор! Во пресеците на правите (107₁), (107₂) итн. со кинетичката крива ќе се читаат вредностите на излезните концентрации од реакторите во серијата. Конструкцијата е прикажана на сликата. Прочитани се следниве податоци:

$$C_{A,1} = 15,3 \text{ kmol/m}^3$$

$$C_{A,2} = 10,9 \quad "$$

$$C_{A,3} = 8,2 \quad "$$

$$C_{A,4} = 6,5 \quad "$$

Како што се гледа, вредноста за излезната концентрација $C_{A,\text{излез}} = 7 \text{ kmol/m}^3$ се наоѓа помеѓу излезните концентрации на третиот и четвртиот реактор во серијата. Можеме да направиме интерполација и да пресметаме дека се потребни $N = 3,7$ реактори! Волуменот на серијата би бил: $V_{\text{серија}} = 3,7 \cdot 0,173 = 0,64 \text{ m}^3$, што е помалку отколку волуменот на единичниот CSTR: $0,64 \text{ m}^3$ наспроти $1,73 \text{ m}^3$. Реално, ќе избереме *серија од $N = 4$ реакѹиори*: волуменот на сите реактори во серијата ќе биде $V_{\text{серија}} = 4 \cdot 0,173 = 0,692 \text{ m}^3$, додека излезната концентрација и конверзија ќе достигнат вредности $C_{A,4} = 6,5 \text{ kmol/m}^3$ и $X_{\text{излез}} = (24 - 6,5)/24 = 0,73$.

Ако сепак се инсистира на излезна концентрација на реактантот од $C_{A,\text{излез}} = 7 \text{ kmol/m}^3$, тогаш со цртање паралелни прави,

$$(-r_A)_i = \frac{v_o}{V_i} C_{A,i-1} - \frac{v_o}{V_i} C_{A,i},$$

помеѓу $C_{Ao} = 24 \text{ kmol/m}^3$ и $C_{A,\text{излез}} = 7 \text{ kmol/m}^3$, со „проба и грешка“, ќе се добијат следниве резултати:

Ако се $N = 2$ реактора во серијата, нивните волумени мора да бидат:

$$V_1 = V_2 = -\frac{v_o}{\text{наклон}} = -\frac{2,832}{-6,29} = 0,45 \text{ m}^3; V_{\text{серија}} = 0,9 \text{ m}^3.$$

Ако се $N = 3$ реактори во серијата, нивните волумени мора да бидат:

$$V_1 = V_2 = V_3 = -\frac{v_o}{\text{наклон}} = -\frac{2,832}{-11,33} = 0,25 \text{ m}^3; V_{\text{серија}} = 0,75 \text{ m}^3.$$

Ако се $N = 4$ реактори во серијата, нивните волумени мора да бидат:

$$V_1 = V_2 = V_3 = V_4 = -\frac{v_o}{\text{наклон}} = -\frac{2,832}{-18,9} = 0,15 \text{ m}^3; V_{\text{серија}} = 0,6 \text{ m}^3.$$

Да избереме серија од 4 реактори со волумен од $V_i = 0,15 \text{ m}^3$!

Аналистичко решение

Алгебарскиот метод или аналитичкото решение на серија од CSTR подразбира примена на равенката за дизајн (106) за секој реактор. Тоа е равенката,

$$\frac{V_i}{v_o} = \tau_i = \frac{C_{A,i-1} - C_{A,i}}{(-r_A)_i}. \quad (106)$$

Бидејќи се работи за серија од еднакви реактори чии волумени се познати, волуменското време ќе биде исто за секој реактор и ќе изнесува:

$$\tau_i = \frac{V_i}{v_o} = \text{const.} = \frac{0,173}{2,832} = 0,061 \text{ h.}$$

Сега, со замена на брзинскиот израз во равенката за дизајн, ќе изведеме алгебарска равенка од која ќе се пресметува излезната концентрација од секој реактор во серијата:

$$\tau_i = \frac{C_{A,i-1} - C_{A,i}}{k \left(C_{A,i}^2 - \frac{(C_{A0} - C_{A,i})^2}{4K_C} \right)}. \quad (106_s)$$

Со замена на нумеричките вредности за брзинската и рамнотежната константа, како и за волуменското време и влезната концентрација на реактантот, се добива квадратната равенка:

$$0,03755 C_{A,i}^2 + 1,0286 C_{A,i} - (0,3433 + C_{A,i-1}) = 0.$$

Решението на равенката е:

$$C_{A,i} = \frac{-1,086 + \sqrt{1,058 + 0,15(0,3433 + C_{A,i-1})}}{0,071}.$$

Како што се гледа, земен е само позитивниот корен! Последниве две равенки се аналогни на равенките (120) и (121) изведени за иреверзибилна реакција од втор ред!

Во квадратната равенка и во нејзиното решение, $C_{A,i-1}$ е влезната концентрација во i -тиот реактор. Почнуваме со првиот реактор: за $C_{A,i-1}$ во квадратната равенка ја заменуваме вредноста за влезната концентрација во првиот реактор, односно $C_{A0} = 24 \text{ kmol/m}^3$; за излезната концентрација од овој реактор се пресметува вредноста: $C_{A,1} = 15,2 \text{ kmol/m}^3$. Продолжуваме со примена на квадратната равенка сè додека не дојдеме до излезна концентрација од серијата поставена во задачата, односно до $C_{A,\text{излез}} = 7 \text{ kmol/m}^3$. Се добиваат следниве сумарни резултати:

$$C_{A,1} = 15,21 \text{ kmol/m}^3$$

$$C_{A,2} = 10,82 \quad "$$

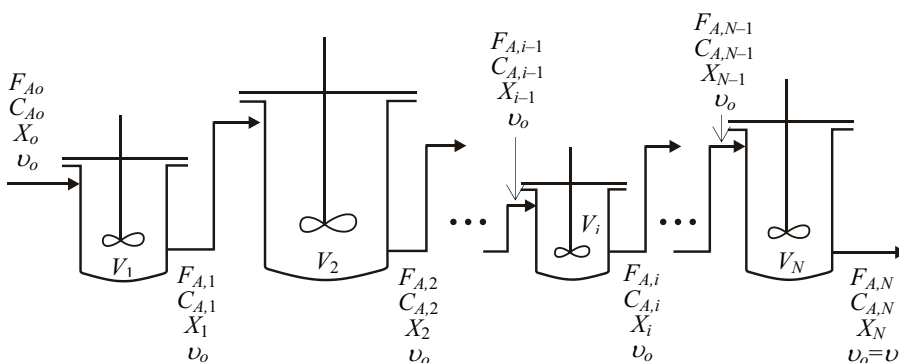
$$C_{A,3} = 8,31 \quad "$$

$$C_{A,4} = 6,74 \quad "$$

Резултатите пресметани со двата метода не се разликуваат битно! Сепак, аналитичкиот метод е попрецизен.

6.2.3.3. Серија од CSTR со различен волумен

На сликата 38 е претставена серија од N CSTR со различен волумен, заедно со сите потребни елементи за примена на равенките за дизајн.



Сл. 38. Шематско претставување на сериски поврзани N CSTR со различен волумен

Равенката за дизајн, на кој било CSTR во серијата, преку степенот на конверзија не прави никакви ограничувања во смисла на тоа дали е реакциониот систем со константен или променлив волуменски проток, односно густина. Тоа е равенката (101):

$$\frac{V_i}{F_{Ao}} = \frac{X_i - X_{i-1}}{(-r_A)_i}. \quad (101)$$

Равенката (101) е базирана на дефиницијата за степенот на конверзија во однос на влезната смеса, согласно со равенката (95). Брзинскиот израз, $(-r_A)_i$, се однесува на брзината на реакцијата во тој реактор, во услови на тоа што е во реакторот, односно на неговиот излез.

За реакционите системи со константна густина (реакции во течна фаза или реакции во гасна фаза со константен вкупен број молеви) може да се користи равенката (106):

$$\frac{V_i}{\nu_o} = \tau_i = \frac{C_{A,i-1} - C_{A,i}}{(-r_A)_i} . \quad (106)$$

Значи, изборот помеѓу равенките за дизајн (101) или (106) ќе зависи од својствата и кинетиката на реакциониот систем.

За **серија од N по големина различни CSTR** со која ќе се постигне излезен степен на конверзија од серијата $X_N \equiv X$, потребниот вкупен волумен на реакторите треба да биде:

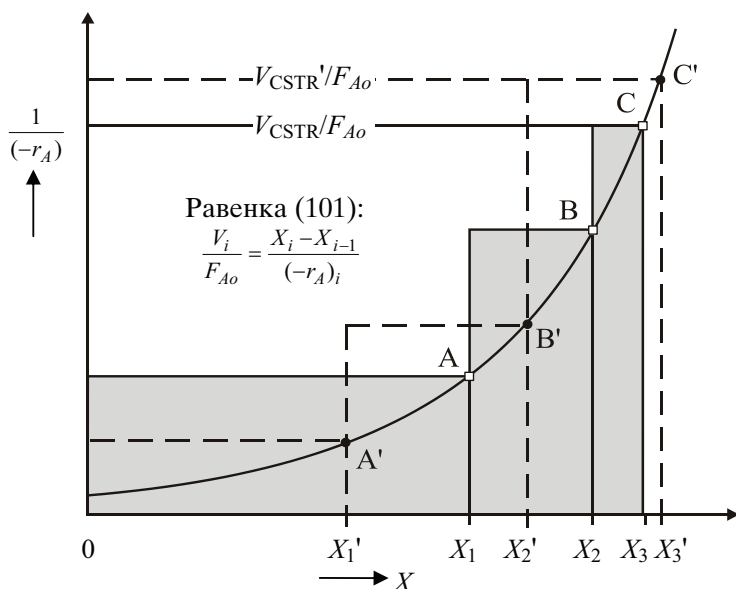
$$V_{\text{серија}} = \sum_{i=1}^N V_i = \sum_{i=1}^N F_{Ao} \frac{(X_i - X_{i-1})}{(-r_A)_i} \quad (102)$$

или

$$V_{\text{серија}} = \sum_{i=1}^N V_i = \sum_{i=1}^N \nu_o \frac{C_{A,i-1} - C_{A,i}}{(-r_A)_i} . \quad (126)$$

Со анализа на изразите (102) и (126) и со споредба со равенките (52) и (59) за единичен CSTR повторно ќе се констатира дека за постигнување иста излезна конверзија серијата од реактори со различна големина ќе има вкупен волумен помал отколку единичниот CSTR. Оваа констатација ќе биде појасна ако се изведе графички дизајн на серијата, односно ако равенките (101) и (106) ги претставиме графички.

На сликата 39 е претставен графички дизајн на серија од три различни по големина CSTR, со две варијанти за редоследот на реакторите: 1) Од најголемиот до најмалиот (операциони точки А, В и С) и обратно, 2) од најмалиот до најголемиот (операциони точки А', В' и С'). Реакцијата е некоја арбитарна. Како што се гледа од сликата, површините формирани со операционите точки, за која било варијанта, не се исти, бидејќи волумените на реакторите се различни. Од друга страна, очигледно е дека за реакцијата за која е конструиран графикот **редоследот на реакторите** е битен: излезната конверзија се разликува иако вкупниот волумен е ист во двете варијанти! Произлегува дека редоследот на реакторите е нов елемент во дизајнирањето на сериите од CSTR. Па така, покрај за големината и бројот на реакторите, ќе треба да се одлучува и за нивниот редослед.



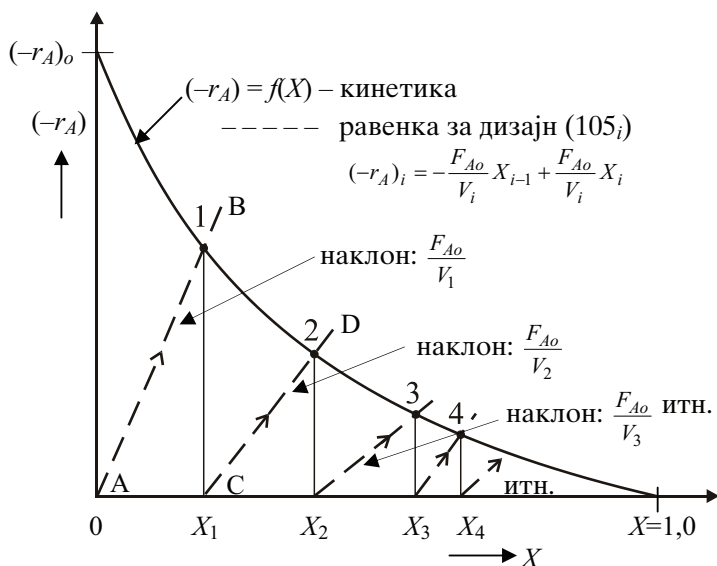
Сл. 39. Графички дизајн на серија од 3 CSTR со различен волумен (равенката (101))

И за серијата реактори различни по волумен правците на нејзината пресметка се исти: се пресметува излезната конверзија за даден реакторски систем или, обратно, се бара најдобриот реакторски систем со кој ќе се постигне зададена излезна конверзија. Методите за пресметка се повторно графичкиот и алгебарскиот. Секој метод има свои предности. Но заедничко и за двата метода е последователното користење на равенката за дизајн (101) или (106).

Графички метод за пресметка на серија од CSTR со различен волумен

За примена на графичкиот метод за пресметка на серија од различни по волумен CSTR, исто како за серијата со еднакви CSTR, најнапред е потребно за разгледуваната реакција да се нацрта кинетичката крива $(-r_A) = f(C_A)$ или $(-r_A) = f(X)$. За дизајн на реакторите е важно дали е позната алгебарската форма на брзинскиот израз или пак за брзината на реакцијата имаме на располагање само измерени податоци. Примената на измерените податоци е ограничена на условите под кои се тие добиени.

Да се определиме за зависноста на брзината на реакцијата од степенот на конверзија. Оваа зависност на графикот $(-r_A)$ наспроти X ќе претставува права или хоризонтална линија, или пак конвексна или конкавна крива, зависно од редот на реакцијата (нејзината кинетика). Кривите ќе почнуваат од $X = 0$; $(-r_A)_o$ (почетна и најголема брзина), и ќе завршуваат на $X = 1,0$; $(-r_A) = 0$ (иреверзибилни реакции), или на $X = X_{\text{рамн.}}$; $(-r_A) = 0$ (реверзибилни реакции). На сликата 40 зависноста $(-r_A) = f(X)$ е претставена со полна линија, за некоја арбитрарна кинетика на некоја иреверзибилна реакција.



Сл. 40. Графичко решавање на серија од CSTR со различен волумен

Следниот чекор е оваа реакција да ја сместиме во серијата од CSTR со различен волумен. Во првиот реактор се додава чист реактант, $X_o = 0$, и тоа е стартната точка за конструкција на графикот. Сега треба графички да се определи излезот од секој реактор во серијата. Тоа значи дека на кинетичката линија во графикот на сликата 40 треба да ги најдеме операционите точки

или парот вредности $[(-r_A)_i; X_i]$ за секој реактор во серијата. Почнуваме со првиот реактор и со примена на равенката за дизајн (101) ја добиваме линеарната зависност за брзината на реакцијата во тој реактор:

$$\begin{aligned} (-r_A)_1 &= \frac{F_{Ao}}{V_1}(X_1 - X_o); \quad X_o = 0; \\ (-r_A)_1 &= \frac{F_{Ao}}{V_1} X_1. \end{aligned} \quad (105_1)$$

Од точката $X = 0$, $(-r_A)_1 = 0$, согласно со равенката (105₁), цртаме права со наклон F_{Ao}/V_1 . Тоа е правата АВ. Пресекот на оваа права со кинетичката крива ја дава операционата точка на првиот реактор, **пунктот 1**. Координатите на оваа точка се излезната конверзија од првиот реактор X_1 и соодветната брзина на реакција $(-r_A)_1$. Понатаму постапката ја повторуваме за вториот реактор чиј влез е дефиниран од првиот реактор: реакционата смеса влегува со конверзија X_1 . За да го определиме излезот од овој реактор, со примена на равенката (101) изведуваме нова равенка (105):

$$(-r_A)_2 = \frac{F_{Ao}}{V_2}(X_2 - X_1) = -\frac{F_{Ao}}{V_2} X_1 + \frac{F_{Ao}}{V_2} X_2. \quad (105_2)$$

Равенката (105₂) е правата линија CD и се однесува само на вториот реактор. Оваа права линија започнува на $X_2 = X_1$, $(-r_A)_2 = 0$, и продолжува со наклон F_{Ao}/V_2 . Пресечната точка со кинетичката крива ја дава операционата точка за вториот реактор, **пунктот 2**, во која се прочитуваат конверзијата X_2 и брзината на реакцијата $(-r_A)_2$. Постапката ја повторуваме за третиот, четвртиот итн. реактор во серијата, применувајќи ги равенките (101) и (105) за соодветните реактори. За i -тиот реактор, тие ќе изгледаат вака:

$$(-r_A)_i = -\frac{F_{Ao}}{V_i} X_{i-1} + \frac{F_{Ao}}{V_i} X_i \quad (105_i)$$

Бидејќи станува збор за серија реактори со различен волумен, наклонот на правите линии кои произлегуваат од равенките за дизајн (равенките (105)) се различни:

$$\frac{F_{Ao}}{V_i} \neq \frac{F_{Ao}}{V_1} \neq \frac{F_{Ao}}{V_2} \neq \dots$$

Но, без оглед на тоа, бројот на реакторите во серијата е определен од тоа каков излезен степен на конверзија сакаме да постигнеме.

Прикажаната процедура е можна кога е познат волуменот на реакторите во серијата и нивниот број. Тогаш се определува каква конверзија може да се постигне на излезот од таква серија!

Но кога степенот на конверзија на излезот од серијата е дефиниран, тогаш треба да се определи бројот на реакторите, N , нивните волумени, V_i , и нивниот редослед. Значи, можни се многу варијанти, но секоја ќе се стреми кон минимизирање на волуменот на серијата наспроти волуменот на единичниот CSTR. Ова се постигнува со цртање линии согласно со равенките (105), со различен наклон, менувајќи го редоследот на реакторите сè до излезната конверзија. Од наклоните се определуваат V_i за сите N реактори за кои е изведена конструкцијата. Упатно е заедно со овој график (сл. 40) да се изведе и графички дизајн како на сликата 39. Со други зборови, графичкиот метод за пресметка на серијата и графичкиот дизајн на серијата се меѓусебно поврзани. И тоа е најдобриот начин да се одговори на комплексното прашање која е релацијата **N – V_i –редослед на реактїориїе** за постигнување дефинирана излезна конверзија!

Пресметката на серија CSTR за реакциони системи со константна густина, кога за кинетичката крива се користи алгебарската форма $(-r_A) = f(C_A)$, додека за равенката за дизајн се избира изразот (106), односно експлицитната линеарна форма во однос на брзината на реакцијата (изразот (107)), се изведува по аналогна постапка како прикажаната со графикот даден на сликата 40. И во овој случај конструкцијата ќе започне од првиот реактор, но од точката $C_A = C_{Ao}$ на апсцисата, од каде ќе се црта

права со наклон $(-1/\tau_1)$, која ќе ја пресече кинетичката крива. Пресекот е решението за првиот реактор, итн. Значи, новиот график би имал изглед како на сликата 37 (серија од еднакви CSTR).

Алгебарски метод за пресметка на серија од CSTR со различен волумен

Овој метод за пресметка на серија е поточен од графичкиот метод и ќе се применува секогаш кога се познати алгебарските форми на брзинските изрази. Методот подразбира сукцесивно користење на равенките за дизајн (101) или (106), почнувајќи 1) од првиот реактор кога се познати волумените на реакторите или 2) од излезната конверзија кога таа е дефинирана. Нормално, ќе се изведат повеќе варијанти затоа што кај овие серии како битен фактор се појавува и редоследот на реакторите.

За итеративни **реакции од прв ред** аналитичкото решавање на серија од различни реактори е со иста процедура како и за серијата од еднакви реактори која беше прикажана низ равенките (109) до (116). Која е разликата? Различни се τ_i ! На пример, да се определиме за равенката (106), која ќе ја примениме на секој реактор во серијата во обликот (112):

$$\tau_i = \frac{C_{A,i-1} - C_{A,i}}{k C_{A,i}} \Rightarrow k \tau_i = \frac{C_{A,i-1} - C_{A,i}}{C_{A,i}}. \quad (112)$$

Почнувајќи од првиот реактор, понатаму се составуваат изразите:

$$\begin{aligned} k \tau_1 &= \frac{C_{Ao} - C_{A,1}}{C_{A,1}} \Rightarrow C_{A,1} = \frac{C_{Ao}}{(1 + k \tau_1)}, \\ k \tau_2 &= \frac{C_{A,1} - C_{A,2}}{C_{A,2}} \Rightarrow C_{A,2} = \frac{C_{A,1}}{(1 + k \tau_2)} = \frac{C_{Ao}}{(1 + k \tau_1)(1 + k \tau_2)}, \\ k \tau_3 &= \frac{C_{A,2} - C_{A,3}}{C_{A,3}} \Rightarrow C_{A,3} = \frac{C_{A,2}}{(1 + k \tau_3)} = \frac{C_{Ao}}{(1 + k \tau_1)(1 + k \tau_2)(1 + k \tau_3)}, \end{aligned}$$

итн. до N -тиот реактор,

$$k \tau_N = \frac{C_{A,N-1} - C_{A,N}}{C_{A,N}} \Rightarrow C_{A,N} = \frac{C_{A,N-1}}{(1 + k \tau_N)} = \frac{C_{Ao}}{\prod_{i=1}^N (1 + k \tau_i)}.$$

Оттука односот на концентрациите на излезот и влезот од/во серијата реактори со различен волумен ќе биде:

$$V_1 \neq V_2 \neq \dots \neq V_i \neq \dots \neq V_N; \tau_i = \frac{V_i}{v_o};$$

$$\frac{C_{A,N}}{C_{Ao}} = \frac{1}{\prod_{i=1}^N (1 + k \tau_i)}. \quad (127)$$

Изразот (127) преку излезната конверзија, за случај кога во првиот реактор се додава чист реактант, ќе изгледа вака:

$$X_N = 1 - \frac{C_{A,N}}{C_{Ao}} = 1 - \frac{1}{\prod_{i=1}^N (1 + k \tau_i)}. \quad (128)$$

Со изразите (127) или (128) се пресметува излезната концентрација, односно конверзија, од дефиниран реакторски систем. Ако е дефиниран излезот, тогаш примената на изразите (127) или (128) значи многу варијанти, односно многу обиди, бидејќи треба да се усогласат N и V_i . Кога е ова случај, се применува или графичкиот метод или равенките (101) или (106) се користат sukcesивно почнувајќи од почетокот или од крајот на серијата!

Тоа што е интересно за серијата CSTR со различен волумен применета за изведување *реакција од ѹрв ред* е дека *редоследот на реакѹиориѹе нема влијание врз излезната конверзија*. Сѹ што е битно е колку и какви се реакторите во серијата, односно колкаво е вкупното време на задржување во сите реактори, како и вредноста на брзинската константа!

За *реакѹии од нулѹи ред*, специјален случај, лесно може да се покаже дека врз излезната конверзија немаат влијание ниту бројот ниту големината, ниту редоследот на реакторите. Сѹ што е битно е вкупниот расположлив волумен на реакторскиот

систем, а тој ќе биде ист и кога е само еден CSTR и кога е која било серија! Доказот е тривијален.

За реакции со позитивен ред различен од 1, покрај волумените на реакторите во серијата ќе биде важен и нивниот редослед. Ако редот на реакцијата е $n > 1$ (конкавна кинетичка крива), ќе биде важно концентрацијата на реактантот да се одржува колку е можно подолго на повисоко ниво, бидејќи за оваа кинетика брзината на реакцијата значително опаѓа со опаѓањето на концентрацијата. Како резултат на одржување вакви услови и потребниот волумен би бил помал. Затоа за овој тип кинетики се избира серија од различни по волумен CSTR со редоследот од најмалиот кон најголемиот. Ако пак редот на реакцијата е $n < 1$ (конвексна кинетичка крива), ќе биде важно концентрацијата на реактантот да се спушти на најниско ниво, и тоа за најкусо можно време. Ова е така, бидејќи кај овој тип реакции брзината не опаѓа нагло со смалувањето на концентрацијата на реактантот. Значи, за оваа кинетика редоследот на реакторите треба да биде од најголемиот кон најмалиот.

Но која и да е кинетиката на реакцијата за која се предвидува серија од CSTR, податлив начин да се дојде до најдобар аранжман на реакторите е да се испита зависноста $(1/(-r_A) = f(X))$ или $(1/(-r_A) = f(C_A))$, што се всушност појдовните криви за графички дизајн. Анализата на еден пример со кинетика од втор ред и на еден пример со кинетика од половински ред, со графички дизајн како на сликата 39, би била добра за споредба.

Како заклучок за сериите со различни по волумен CSTR би било дека *оптималното решение*, за зададена излезна конверзија и за реакции со позитивен ред, и понатаму значи *минимизирање на вкупниот волумен* на серијата, што не се постигнува само со бројот на реакторите, туку, зависно од кинетиката, клучна улога може да има и редоследот на реакторите според нивната големина.

Пример 6. Пресметка на серија од CSTR со различен волумен

За реакцијата $A \rightarrow \text{продукти}$, во течна фаза и со кинетика од втор ред, ќе се примени серија од три CSTR. Редоследот и волумените на реакторите се следните: $V_1 = 10$ литри, $V_2 = 20$ литри

и $V_3 = 50$ литри. Влезот во серијата (во првиот реактор) е специфициран: $C_{Ao} = 1,5 \text{ mol/l}$; $v_o = 2,5 \text{ l/min}$. Брзинската константа има вредност $k = 0,040 \text{ (l/mol)/min}$.

а) Да се пресмета излезната конверзија од серијата со примена на аналитичката и графичката постапка.

б) Да се разместат реакторите по обратен редослед и да се пресмета излезната конверзија.

Решение:

а-1) Аналитичко решение:

Пресметката на серија различни по волумен реактори значи да ја избереме равенката за дизајн (101) или (106) и да ја примениме за сите реактори во серијата еднопoдpyго. Да се опрeделиме за равенката (101):

$$\frac{V_i}{F_{Ao}} = \frac{X_i - X_{i-1}}{(-r_A)_i}. \quad (101)$$

Првиот реактор:

Со примена на равенката (101) на првиот реактор, за кој се познати условите на влезот, волуменот на реакторот и кинетичкиот израз, може да се пресмета излезниот степен на конверзија X_1 :

Кинетика/стехиометрија:

$$(-r_A) = k C_{Ao}^2 (1 - X)^2 \Rightarrow (-r_A)_1 = k C_{Ao}^2 (1 - X_1)^2.$$

Кинетика/стехиометрија/равенка за дизајн:

$$\frac{V_1}{F_{Ao}} = \frac{X_1 - X_o}{(-r_A)_1} = \frac{X_1}{k C_{Ao}^2 (1 - X_1)^2}.$$

Ги заменуваме нумеричките вредности за волуменот на реакторот, концентрацијата и молскиот проток на реактантот на влезот и брзинската константа. Како резултат се добива квадратна равенка:

$$F_{Ao} = C_{Ao} v_o \Rightarrow \frac{V_1 k C_{Ao}}{v_o} = \frac{X_1}{(1 - X_1)^2};$$

$$\frac{10 \text{ (l)} \cdot 0,04 \text{ (l/mol)} / \text{min} \cdot 1,5 \text{ mol/l}}{2,5 \text{ l/min}} = 0,24 = \frac{X_1}{(1 - X_1)^2};$$

$$X_1^2 - 6,167 X_1 + 0,24 = 0 \Rightarrow X_1 = 0,167.$$

Вториот реактор:

Кинетика/стехиометрија/равенка за дизајн:

$$\frac{V_2}{F_{Ao}} = \frac{V_2}{C_{Ao} v_o} = \frac{X_2 - X_1}{(-r_A)_2} = \frac{X_2 - 0,167}{k C_{Ao}^2 (1 - X_2)^2};$$

$$\frac{V_2 k C_{Ao}}{v_o} = \frac{20 \cdot 0,04 \cdot 1,5}{2,5} = \frac{X_2 - 0,167}{(1 - X_2)^2} = 0,48;$$

$$X_2^2 - 4,083 X_2 + 1,348 = 0 \Rightarrow X_2 = 0,362.$$

Третиот реактор:

Кинетика/стехиометрија/равенка за дизајн:

$$\frac{V_3}{F_{Ao}} = \frac{V_3}{C_{Ao} v_o} = \frac{X_3 - X_2}{(-r_A)_3} = \frac{X_3 - 0,362}{k C_{Ao}^2 (1 - X_3)^2};$$

$$\frac{V_3 k C_{Ao}}{v_o} = \frac{50 \cdot 0,04 \cdot 1,5}{2,5} = \frac{X_3 - 0,362}{(1 - X_3)^2} = 1,2;$$

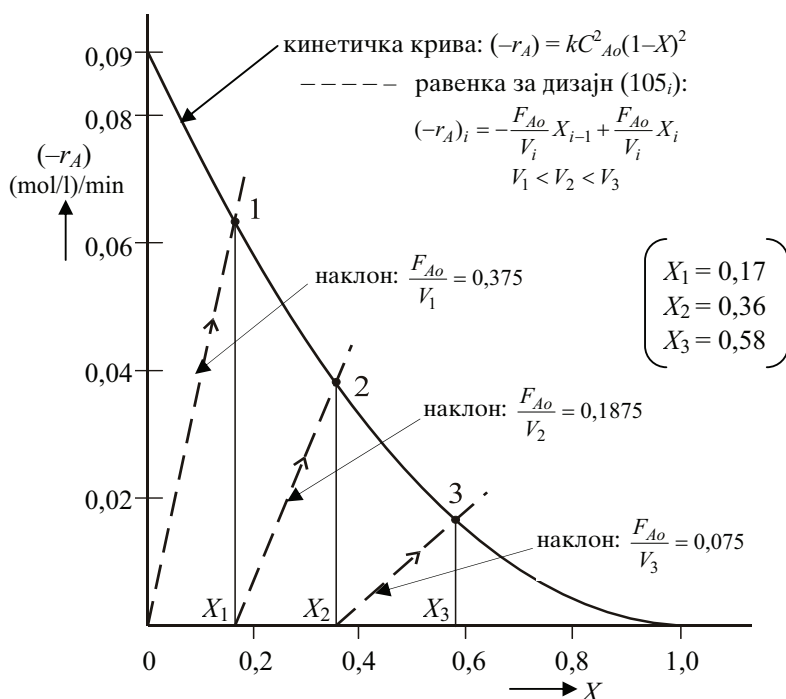
$$X_3^2 - 2,833 X_3 + 1,301 = 0 \Rightarrow X_3 = 0,577.$$

a-2) Графичко решение:

Најнапред ја цртаме кинетичката крива на графикот $(-r_A)$ наспроти X :

$$(-r_A) = k C_{Ao}^2 (1 - X)^2 = 0,04 \cdot 1,5^2 (1 - X)^2 = 0,09 (1 - X)^2.$$

На сликата подолу кинетичката крива е претставена со полна линија: започнува на $X = 0$, $(-r_A)_o = 0,09 \text{ (mol/l)/min}$ и завршува на $X = 1,0$, $(-r_A) = 0$.



Понатаму следи конструкцијата на правите кои произлегуваат од равенката за дизајн, за секој реактор. Тоа е равенката (105_i):

$$(-r_A)_i = -\frac{F_{Ao}}{V_i} X_{i-1} + \frac{F_{Ao}}{V_i} X_i, \quad (105_i)$$

која применета за првиот реактор ќе изгледа вака:

$$(-r_A)_1 = \frac{F_{Ao}}{V_1} (X_1 - X_o); \quad X_o = 0,$$

$$(-r_A)_1 = \frac{F_{Ao}}{V_1} X_1 = \frac{C_{Ao} v_o}{V_1} X_1 = \frac{1,5 \cdot 2,5}{10} X_1 = 0,375 X_1.$$

Оваа права тргнува од координатниот почеток со наклон = 0,375. Ја конструираме правата и во пресекот со кинетичката крива ја добиваме операционата **точка 1**. Ги прочитуваме координатите на првата операциона точка: излезната конверзија од

првиот реактор, $X_1 = 0,17$, и брзината на реакцијата во првиот реактор, $(-r_A)_1 = 0,064 \text{ (mol/l)/min}$.

Сега од точката $X_1 = 0,17$ цртаме нова права согласно со равенката (105) за вториот реактор:

$$\begin{aligned} (-r_A)_2 &= \frac{F_{Ao}}{V_2} (X_2 - X_1) = \frac{C_{Ao} v_o}{V_2} (X_2 - X_1) = \frac{1,5 \cdot 2,5}{20} (X_2 - X_1), \\ (-r_A)_2 &= 0,1875(X_2 - 0,17) = 0,1875X_2 - 0,0319. \end{aligned}$$

Како што се гледа, правата $(-r_A)_2 = f(X_2)$ е со два пати помал наклон од првата права, каков што е и односот на волумените на двата реактора. Оваа права можеме да ја конструираме поаѓајќи од точката $(-r_A)_2 = 0$, $X_2 = X_1 = 0,17$, со наклон $= 0,1875$, или пак оваа точка на апсцисата да ја споиме со отсечокот $= -0,0319$. Во пресекот со кинетичката крива се добива втората операциона **точка 2**, а со тоа и излезната конверзија од вториот реактор, $X_2 = 0,36$.

Конечно, за третиот реактор ќе ја цртаме правата:

$$\begin{aligned} (-r_A)_3 &= \frac{F_{Ao}}{V_3} (X_3 - X_2) = \frac{C_{Ao} v_o}{V_3} (X_3 - X_2) = \frac{1,5 \cdot 2,5}{50} (X_3 - X_2), \\ (-r_A)_3 &= 0,075(X_3 - 0,36) = 0,075X_3 - 0,027. \end{aligned}$$

Во пресекот со кинетичката крива е добиена **точка 3**, во која се прочитува излезната конверзија од третиот реактор, односно од серијата, $X_3 = 0,58$.

Ако се споредат резултатите, тие малку се разликуваат од аналитичката пресметка, што е природно. Графичкиот метод е толку прецизен колку што можеме да изведеме прецизна конструкција.

б) Влијание на редоследот на реакторите:

Со одговорот на овој дел од проблемот сакаме да откриеме дали редоследот на реакторите има влијание врз излезната конверзија. Значи, реакторскиот волумен е фиксиран, тој е вкупно $10 + 20 + 50 = 80$ литри. Но што ќе се случи ако составиме

серија со обратен редослед на реакторите? Да видиме. Ќе го одбереме аналитичкиот метод и ќе го повториме решавањето како под а-1). Составуваме три нови квадратни равенки:

Првиот реактор:

$$\frac{V_1 k C_{Ao}}{\nu_o} = \frac{X_1}{(1 - X_1)^2}; \quad V_1 = 50 \text{ литри},$$

$$\frac{50 \cdot 0,04 \cdot 1,5}{2,5} = 1,2 = \frac{X_1}{(1 - X_1)^2},$$

$$1,2X_1^2 - 3,4X_1 + 1,2 = 0 \Rightarrow X_1 = 0,4132.$$

Вториот реактор:

$$\frac{V_2 k C_{Ao}}{\nu_o} = \frac{X_2 - X_1}{(1 - X_2)^2}; \quad V_2 = 20 \text{ литри},$$

$$\frac{20 \cdot 0,04 \cdot 1,5}{2,5} = 0,48 = \frac{X_2 - 0,4132}{(1 - X_2)^2},$$

$$0,48X_2^2 - 1,96X_2 + 0,893 = 0 \Rightarrow X_2 = 0,5266.$$

Третиот реактор:

$$\frac{V_3 k C_{Ao}}{\nu_o} = \frac{X_3 - X_2}{(-r_A)_3}; \quad V_3 = 10 \text{ литри},$$

$$\frac{10 \cdot 0,04 \cdot 1,5}{2,5} = \frac{X_3 - 0,5226}{(1 - X_3)^2} = 0,24,$$

$$0,24X_3^2 - 1,48X_3 + 0,76246 = 0 \Rightarrow X_3 = 0,567.$$

Ако се споредат овие резултати со резултатите добиени под а-1), очигледна е разликата во распределбата на конверзијата помеѓу реакторите. Излезната конверзија од серијата во првата варијанта е поголема! Иако оваа разлика не е значајно голема, сепак таа е добар индикатор за тврдењето дека, кога реакциите се со ред $n > 1$ (конкавна кинетичка крива $(-r_A) = f(C_A)!$), за

концентрацијата на реактантот да се одржува на повисоко ниво серијата треба да биде со редоследот од најмалиот кон најголемиот реактор. И така е: 1) во првата варијанта ($V_1 < V_2 < V_3$) конверзијата од еден до друг реактор се менува порамномерно (0,167; 0,362; 0,577), а така опаѓа и концентрацијата; 2) во втората варијанта ($V_1 > V_2 > V_3$) конверзијата нагло расте во првиот реактор и потоа се менува бавно (0,4132; 0,5226; 0,567). Резултатот е излезна конверзија пониска од првата варијанта. 3) Може да се пробаат и други варијанти за редоследот на реакторите!

6.2.4. Сериско поврзување на CSTR и PFR

Со двата типа проточни реактори CSTR и PFR може да се изведат различни серии. Редоследот на различните типови реактори и нивната големина значително влијаат на излезната конверзија од серијата кај сите реакции со позитивен ред $n > 1$ и $n < 1$. Ова е генерално така, бидејќи излезните конверзии од секој реактор зависат од влезната концентрација во реакторот. Два исклучока се реакциите од нулти ред, за кои, како што веќе знаеме, битен е само вкупниот расположлив реакторски волумен, и реакциите од прв ред, кај кои излезните конверзии од секој реактор во серијата не зависат од редоследот на реакторите.

За пресметување на излезната конверзија од серијата или на излезните конверзии од секој реактор во серијата, ќе се применат равенките за дизајн на овие реактори редоследно како што се појавуваат во серијата.

Иако кај *реакциите од нулти ред* за излезната конверзија не се битни ниту редоследот ниту големината на реакторите, туку е битен само нивниот вкупен волумен, и макар што доказот за тоа е тривијален, сепак ќе го изведеме. Се определуваме за серија од по еден PFR и еден CSTR. Ги применуваме равенките за дизајн (70) и (52):

Серија PFR–CSTR:

$$\frac{V_{PFR}}{F_{Ao}} = \int_{X_o=0}^{X_1} \frac{dX}{(-r_A)} = \int_0^{X_1} \frac{dX}{k} \Rightarrow X_1 = k \frac{V_{PFR}}{F_{Ao}}$$

$$\frac{V_{CSTR}}{F_{Ao}} = \frac{X_2 - X_1}{(-r_A)_2} = \frac{X_2 - X_1}{k} \Rightarrow X_2 = X_1 + k \frac{V_{CSTR}}{F_{Ao}}$$

$$X_2 = \frac{k}{F_{Ao}} (V_{PFR} + V_{CSTR}) \quad (129)$$

Серија CSTR–PFR:

$$\frac{V_{CSTR}}{F_{Ao}} = \frac{X_1}{(-r_A)_1} = \frac{X_1}{k} \Rightarrow X_1 = k \frac{V_{CSTR}}{F_{Ao}}$$

$$\frac{V_{PFR}}{F_{Ao}} = \int_{X_1}^{X_2} \frac{dX}{(-r_A)} = \int_{X_1}^{X_2} \frac{dX}{k} \Rightarrow X_2 = X_1 + k \frac{V_{PFR}}{F_{Ao}}$$

$$X_2 = \frac{k}{F_{Ao}} (V_{CSTR} + V_{PFR}) \quad (130)$$

Како што се гледа од изведбите (129) и (130), резултатот е ист!

Сега, за да се докаже дека редоследот на реакторите во серијата не е битен ниту за **реакциїїе од ѓрв ред**, се определуваме за истата серија од по еден CSTR и еден PFR. Равенките за дизајн (52)/(60) и (70)/(73) ќе ги примениме на следниов начин:

Серија PFR–CSTR:

$$\tau_{PFR} = C_{Ao} \int_{X_0=0}^{X_1} \frac{dX}{kC_{Ao}(1-X)} \Rightarrow X_1 = 1 - \exp(-k\tau_{PFR})$$

$$\tau_{CSTR} = C_{Ao} \frac{X_2 - X_1}{kC_{Ao}(1-X_2)} = \frac{X_2 - (1 - \exp(-k\tau_{PFR}))}{k(1-X_2)}$$

$$X_2 = \frac{(1 + k\tau_{CSTR}) - \exp(-k\tau_{PFR})}{(1 + k\tau_{CSTR})} \quad (131)$$

Серија CSTR–PFR:

$$\tau_{CSTR} = C_{Ao} \frac{X_1}{kC_{Ao}(1-X_1)} \Rightarrow X_1 = \frac{k\tau_{CSTR}}{1 + k\tau_{CSTR}}$$

$$\begin{aligned}\tau_{PFR} &= C_{Ao} \int_{X_1}^{X_2} \frac{dX}{k C_{Ao} (1-X)} \Rightarrow \frac{(1-X_2)}{(1-X_1)} = \exp(-k\tau_{PFR}) \Rightarrow \\ (1-X_2) &= \left(1 - \frac{k\tau_{CSTR}}{1+k\tau_{CSTR}}\right) \exp(-k\tau_{PFR}) \\ X_2 &= \frac{(1+k\tau_{CSTR}) - \exp(-k\tau_{PFR})}{(1+k\tau_{CSTR})}\end{aligned}\quad (132)$$

Како што се гледа од изведбите (131) и (132), и за реакцијата од прв ред, независно од редоследот на реакторите во серијата, излезниот ефект ќе биде ист и толкав колку што диктираат волумените на реакторите, односно волуменските времиња.

За **реакцијите со ред љовисок од единица** ќе биде потребно концентрацијата на реактантот да се одржува на високо ниво за да се обезбеди голема брзина на реакцијата, а со тоа ќе се максимира излезната конверзија со истовремено минимизирање на потребниот реакторски волумен. Значи, серијата треба да започне со PFR, со кој се обезбедува голема брзина на реакцијата и да продолжи со CSTR. Кога се на располагање различни по големина CSTR, тогаш по PFR треба да следи најмалиот CSTR, па потоа поголемите CSTR.

За **реакцијите со ред љомал од единица** редоследот на реакторите ќе треба да биде обратен, бидејќи за овие системи брзината на реакцијата не опаѓа нагло со намалување на концентрацијата на реактантот. Според тоа, ќе биде важно концентрацијата на реактантот да се спушти на најниско ниво, и тоа за најкусо можно време.

Оваа анализа укажува на влијанието на типот, големината и бројот на реакторите во серијата врз излезната конверзија. Тука оптималниот број реактори и нивниот волумен ќе зависат и од редоследот на реакторите за дадена реакција, па затоа не може да се изведе недвосмислен израз од типот (115), (116), (125) или (127), (128). Во секој случај, за дадена реакција треба да се изведат неколку варијанти со реакторите што ги имаме на располагање. Оптималниот избор ќе значи поголема излезна конверзија со помалку реактори. Но ова нема да значи дека ќе се

определуваме само за PFR затоа што се покажува дека тој во комбинација со CSTR може да даде подобар резултат! Ова ќе го видиме низ примери.

Пример 7. Серии од CSTR и PFR

На располагање се еден PFR со волумен од 2 литра и три CSTR со волумени од 1, 2 и 5 литри. Реакцијата, за која треба да се аранжира серија од реакторите, е иреверзибилна од втор ред со брзинска константа $k = 0,002 \text{ (l/mol)/s}$ и се одвива во течна фаза. Влезната концентрација на реактантот и влезниот волуменски проток се следните: $C_{Ao} = 5 \text{ mol/l}$ и $\nu_o = 0,02 \text{ l/s}$.

Да се изведат неколку аранжмани на серии од реакторите за да се добие најголемата можна излезна конверзија.

Решение:

Бидејќи реакцијата е од втор ред, врз база на веќе направените анализи, серијата би требало да стартува со PFR. Но еве неколку варијанти за да видиме дали е тоа точна констатација:

1) Серија од еден PFR и еден CSTR

со еднакви волумени, $V_i = 2 \text{ литра}$:

Равенката за дизајн на PFR (70), применета за разгледуваната реакција, ќе изгледа вака:

$$\frac{V_{PFR}}{F_{Ao}} = \int_{X_o=0}^{X_1} \frac{dX}{(-r_A)} = \int_{X_o=0}^{X_1} \frac{dX}{k C_{Ao}^2 (1-X)^2}$$

$$\frac{V_{PFR} k C_{Ao}^2}{(C_{Ao} \nu_o)} = \frac{2 \cdot 0,002 \cdot 5}{0,02} = 1,0 = \frac{X_1}{1-X_1}$$

$$X_1 = 0,5$$

Сега ја применуваме равенката за дизајн на CSTR (52). Во реакторот влегува реакционата смеса со концентрација на реактантот која одговара на конверзијата $X_1 = 0,5$:

$$\frac{V_{CSTR}}{F_{Ao}} = \frac{X_2 - X_1}{(-r_A)_2} = \frac{X_2 - X_1}{k C_{Ao}^2 (1 - X_2)^2}$$

$$\frac{V_{CSTR} k C_{Ao}^2}{(C_{Ao} \nu_o)} = \frac{2 \cdot 0,002 \cdot 5}{0,02} = 1,0 = \frac{X_2 - X_1}{(1 - X_2)^2}$$

$$X_1 = 0,5; \quad X_2 = 0,634$$

2) Серија од еден CSTR и еден PFR
со еднакви волумени, $V_i = 2$ литра:

Равенките за дизајн ќе бидат применети по следниов редослед: прво равенката (52), па потоа равенката (70):

$$\frac{V_{CSTR}}{F_{Ao}} = \frac{X_1}{(-r_A)_1} = \frac{X_1}{k C_{Ao}^2 (1 - X_1)^2}$$

$$\frac{V_{CSTR} k C_{Ao}^2}{(C_{Ao} \nu_o)} = \frac{2 \cdot 0,002 \cdot 5}{0,02} = 1,0 = \frac{X_1}{(1 - X_1)^2}$$

$$X_1 = 0,382$$

$$\frac{V_{PFR}}{F_{Ao}} = \int_{X_1}^{X_2} \frac{dX}{(-r_A)} = \int_{X_1}^{X_2} \frac{dX}{k C_{Ao}^2 (1 - X)^2}$$

$$\frac{V_{PFR} k C_{Ao}^2}{(C_{Ao} \nu_o)} = \frac{2 \cdot 0,002 \cdot 5}{0,02} = 1,0 = \frac{1}{1 - X_2} - \frac{1}{1 - X_1}$$

$$X_1 = 0,382; \quad X_2 = 0,618$$

Како што се гледа, серијата PFR–CSTR дава повисока излезна конверзија, 0,634 наспроти 0,618! Иако разликата не е голема, доволна е за да се констатира дека за изведување на реакциите од втор ред ($n > 1$) во серија од различни реактори аранжманот треба да биде таков концентрацијата на реактантот да ја одржува висока колку што е можно подолго. Тоа се постигнува со серија во која прв ќе биде PFR.

- 3) Серија од еден PFR со волумен $V_1 = 2$ литра
и два CSTR со волумени $V_2 = 1$ литар и $V_3 = 5$ литри:**

Редоследот на примена на равенките за дизајн ќе биде ист како на реакторите во серијата: равенката (70) и потоа еднопо-друго равенката (52):

Првиот реакѹор:

$$\frac{V_1}{F_{Ao}} = \int_{X_o=0}^{X_1} \frac{dX}{(-r_A)} = \int_{X_o=0}^{X_1} \frac{dX}{k C_{Ao}^2 (1-X)^2}$$

$$\frac{V_1 k C_{Ao}^2}{(C_{Ao} \nu_o)} = \frac{2 \cdot 0,002 \cdot 5}{0,02} = 1,0 = \frac{X_1}{1-X_1}$$

$$X_1 = 0,5$$

Вториот реакѹор:

$$\frac{V_2}{F_{Ao}} = \frac{X_2 - X_1}{(-r_A)_2} = \frac{X_2 - X_1}{k C_{Ao}^2 (1-X_2)^2}$$

$$\frac{V_2 k C_{Ao}^2}{(C_{Ao} \nu_o)} = \frac{1 \cdot 0,002 \cdot 5}{0,02} = 0,5 = \frac{X_2 - X_1}{(1-X_2)^2}$$

$$X_1 = 0,5; \quad X_2 = 0,586$$

Третиот реакѹор:

$$\frac{V_3}{F_{Ao}} = \frac{X_3 - X_2}{(-r_A)_3} = \frac{X_3 - X_2}{k C_{Ao}^2 (1-X_3)^2}$$

$$\frac{V_3 k C_{Ao}^2}{(C_{Ao} \nu_o)} = \frac{5 \cdot 0,002 \cdot 5}{0,02} = 2,5 = \frac{X_3 - X_2}{(1-X_3)^2}$$

$$X_2 = 0,586; \quad X_3 = 0,746$$

- 4) Серија од два CSTR со волумени $V_1 = 5$ литри
и $V_2 = 1$ литар и еден PFR со волумен $V_3 = 2$ литра:**

Редоследот на примена на равенките за дизајн ќе биде ист како за реакторите во серијата: едноподруго равенката (52) и потоа равенката (70):

Првиот реактор:

$$\frac{V_1}{F_{Ao}} = \frac{X_1}{(-r_A)_1} = \frac{X_1}{k C_{Ao}^2 (1 - X_1)^2}$$

$$\frac{V_1 k C_{Ao}^2}{(C_{Ao} \nu_o)} = \frac{5 \cdot 0,002 \cdot 5}{0,02} = 2,5 = \frac{X_1}{(1 - X_1)^2}$$

$$X_1 = 0,537$$

Вториот реактор:

$$\frac{V_2}{F_{Ao}} = \frac{X_2 - X_1}{(-r_A)_2} = \frac{X_2 - X_1}{k C_{Ao}^2 (1 - X_2)^2}$$

$$\frac{V_2 k C_{Ao}^2}{(C_{Ao} \nu_o)} = \frac{1 \cdot 0,002 \cdot 5}{0,02} = 0,5 = \frac{X_2 - X_1}{(1 - X_2)^2}$$

$$X_1 = 0,537; \quad X_2 = 0,612$$

Третиот реактор:

$$\frac{V_3}{F_{Ao}} = \int_{X_2}^{X_3} \frac{dX}{(-r_A)} = \int_{X_2}^{X_3} \frac{dX}{k C_{Ao}^2 (1 - X)^2}$$

$$\frac{V_3 k C_{Ao}^2}{(C_{Ao} \nu_o)} = \frac{2 \cdot 0,002 \cdot 5}{0,02} = 1,0 = \frac{1}{1 - X_3} - \frac{1}{1 - X_2}$$

$$X_2 = 0,612; \quad X_3 = 0,72$$

**5) Серија од еден PFR со волумен $V_1 = 2$ литра
и два CSTR со волумени $V_2 = 5$ литри и $V_3 = 1$ литар**

Со аналогна процедура како што се добиени решенијата од 1) до 4), за оваа серија се добиени следниве податоци за конверзиите на излезот од секој реактор:

$$X_1 = 0,50; \quad X_2 = 0,71; \quad X_3 = 0,74.$$

Ако се споредат резултатите од решенијата под 3), 4) и 5), се чини дека најдобар аранжман е PFR (колкав било) следен со помал па потоа со поголем CSTR!

7. СУМАРНО ЗА РАВЕНКИТЕ ЗА ДИЗАЈН. РАВЕНКИ ЗА ДИЗАЈН ПРЕКУ МОЛСКИ КОНЦЕНТРАЦИИ ИЛИ ПРЕКУ МОЛСКИ ПРОТОЦИ

Со примена на молските биланси за избран учесник во реакцијата земен како база за пресметки за одреден тип реактор, изведени се равенките за дизајн преку степенот на конверзија и специјалните облици на равенките за дизајн преку концентрацијата на реактантот за ситуации кога е тоа применливо. Сите тие равенки се дадени сумарно во алгоритмите за пресметка на идеални и изотермни реактори посебно, сликите (16), (20) и (25). Намерата беше еднаш употребен молски биланс за еден и избран учесник потоа да се искористи за изразување на составот во однос на сите учесници во реакцијата, и тоа како распределба (временска или со положбата), како состав на крајот на реакцијата или како состав на излезот од реакторот. Или пак, со изведените равенки за дизајн, да се определи големината на реакторот, односно да се изведе неговиот дизајн. Овој приод евозможен за простите реакциони системи, кои се опишуваат со една стехиометриска равенка и еден брзински израз и за кои комбинацијата стехиометрија + кинетика + равенка за дизајн е неопходна. За специфични ситуации, а тоа се простите реакции во течна фаза или и во гасна фаза со $\sum \nu_i = 0$, со брзински израз како зависност само од концентрацијата на единствениот реактант или од концентрацијата на лимитирачкиот реактант, изведени изотермно во шаржен реактор со фиксен волумен или во проточните реактори со константна густина (константен волуменски проток), равенките за дизајн се сведуваат на диференцијални равенки или алгебарска равенка, зависно од типот на реакторот, само во однос на единствената променлива – молската концентрација на тој реактант. Но ако по добивање информација за големината на реакторот или времето на реакцијата, како и за промената на концентрацијата на реактантот, сакавме да ја зна-

еме и состојбата со концентрацијата на продуктот/продуктите на реакцијата, и понатаму ќе беше неопходна стехиометриската таблица. Во овој случај тоа подразбираше изразување на досегот на реакцијата како зависност од концентрацијата на реактантот и потоа заменување на така изразениот досег на реакцијата во стехиометриските корелации за продуктите.

Во ова поглавје ќе направиме сумарен преглед на равенките за дизајн кои се изведени и применети за дизајн на реакторите или за определување на крајните/излезните ефекти (примерите во поглавјата 3, 4, 5 и 6). Потоа ќе се обидеме, без примена на стехиометриските таблици, да ги добиеме одговорите за составот на реакционата смеса по случена до некој досег реакција, одделно за секој од трите типа идеални реактори, како и одговорот за големината на реакторите. Секако, во овој втор дел, за изотермна работа на реакторите.

7.1. Досегашен статус на дизајн на реакторите

Најчесто избираниите облици на равенките за дизајн за кој било од трите основни типа реактори (шаржен, CSTR или PFR) се однесуваа на равенките во кои брзината на реакцијата на одредена температура се изразува како зависност само од степенот на конверзија. Иако со ваков приод кон изведбата на равенките за дизајн не се прави ограничување во поглед на густината на системот (дали шаржниот реактор е со фиксен волумен, дали волуменскиот проток во проточните реактори е константен или променлив), сепак такви равенки имплицираат дека тие се однесуваат на избран реактант и дека за изразување на концентрациите примената на стехиометријата е неопходна.

Но понекогаш е упатно за течните реакциони системи и за реакциите во гасна фаза со константен вкупен број молекули да се користат специјални облици на равенките за дизајн, односно равенки во изрази со молската концентрација на реактантот.

Во првиот дел од табелата 7.1 е даден преглед на равенките за дизајн изразени преку степенот на конверзија. Значи, се однесуваат на единствениот реактант A или пак на избраниот

7. Сумарно за равенките за дизајн.

Равенки за дизајн преку молски концентрации или преку молски проценти

(лимитирачкиот) реактант A како база за пресметки. Во тие облици равенките за дизајн се применливи за секој прост реакционен систем. Во вториот дел од табелата се дадени специјални облици на равенките за дизајн.

Т а б е л а 7.1

Равенки за дизајн на основниите типови реактори

Реактор	Диференцијален облик	Алгебарски облик	Интегрален Облик
1. Равенки за дизајн преку степенот на конверзија на реактантот A			
Шаржен	$n_{Ao} \frac{dX}{dt} = (-r_A)V \quad (33)$		$t_r = n_{Ao} \int_{X_o=0}^X \frac{dX}{(-r_A)V} \quad (37)$
CSTR		$V = F_{Ao} \frac{X_{\text{излез}}}{(-r_A)_{\text{излез}}} \quad (52)$	
PFR	$F_{Ao} \frac{dX}{dV} = (-r_A) \quad (69)$		$V = F_{Ao} \int_{X_o=0}^X \frac{dX}{(-r_A)} \quad (70)$
2. Специјални облици на равенките за дизајн, $V = \text{const.}$ или $v = \text{const.}$			
Шаржен	$-\frac{dC_A}{dt} = (-r_A) \quad (32_2)$		$t_r = - \int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{(-r_A)} \quad (36)$
CSTR		$\frac{V}{v_o} = \tau_{CSTR} = \frac{C_{Ao} - C_{A,\text{излез}}}{(-r_A)_{\text{излез}}} \quad (59)$	
PFR	$-\frac{dC_A}{d\tau} = (-r_A) \quad (76)$		$\tau_{PFR} = - \int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{(-r_A)} \quad (75)$

Како што сугерираат равенките за дизајн во првиот дел од табелата 7.1, за да можат да бидат употребени за пресметка на времето на реакција во шаржниот реактор или на волуменот на проточните реактори, или пак да бидат применети за пресметка на составот до кој било досег случена реакција, или, едноставно, за да бидат применети за анализа на тоа што се случува во реакторите, сè што е потребно е да се има израз за брзи-

ната на реакцијата преку степенот на конверзија, како и знаење да се реши обична диференцијална равенка или пак некоја алгебарска равенка.

Како ќе ја изразиме брзината на реакцијата преку конверзијата веќе знаеме: за разгледувана реакција, со помош на нејзината стехиометрија, составуваме стехиометриска таблица на начин покажан во поглавјето 4.5 во првиот дел. Тоа што е потребно е да се употребат коректни дефиниции за степенот на конверзија и за молската концентрација. *Степенот на конверзија* се изразува 1) преку молската концентрација на реактантот ако реакциониот систем е со константна густина, какви што се реакциите во течна фаза и реакциите во гасна фаза со константен вкупен број молови, или 2) преку количините на реактантот во молови (шаржни системи), односно молски протоци (проточни системи), кога реакциониот систем е со променлива густина, какви што се реакциите во гасна фаза со променлив вкупен број молови за време на случувањето на реакцијата. *Молската концентрација* се изразува како однос на количина во молови и волумен (шаржни системи) или како однос на молски проток и волуменски проток (проточни системи). Количината во молови или молските протоци се корелираат со досегот на реакцијата и понатаму со степенот на конверзија, и тие не зависат од тоа дали густината на реакциониот систем е константна или променлива. Едноставно се применува општата стехиометриска корелација. Но молските концентрации ќе бидат изразени коректно ако се применат коректни изразувања за волуменот во шаржните системи или за волуменските протоци во CSTR или PFR. Овие величини ќе бидат константни или ќе претставуваат дополнителни зависимости од степенот на конверзија (при константни температура и притисок!). (Види ја изведбата на стехиометриските таблица 4, 5, 6, и 7 и сликата 13 во првиот дел!)

За решавање на *равенките за дизајн во вториот дел од табелата 7.1* сè што е потребно е брзински израз како зависност само од концентрацијата на реактантот A . Во оваа варијанта не е потребно да се составува стехиометриска таблица, освен ако брзинскиот израз вклучува и други концентрации и ако е потребна информација за концентрациите на сите учесници во реакцијата. Кога брзинскиот израз вклучува концентрација или концентра-

ции и на други реактанти или и на продукт, тогаш полесно е да се користат равенките за дизајн од првиот дел на табелата. Ако сепак се инсистира на специјалните облици на равенките за дизајн, тогаш сите концентрации во брзинскиот израз треба да се изразат преку концентрацијата C_A . За тоа пак е потребна општата стехиометриска корелација, но не за да се воведат степенот на конверзија, туку за да се изрази досегот на реакцијата преку молската концентрација C_A . Со таа замена сите други концентрации ќе се изразат преку C_A .

Сите наведени констатации се воведени и применети во првиот дел и се практикувани низ примерите од поглавјата 3, 4, 5 и 6 во овој дел. Табелата 7.1 сепак е потребна тука, бидејќи треба да даде можност да ја уочиме разликата помеѓу приодот со еден молски биланс, односно една равенка за дизајн изразена преку степенот на конверзија, и приодот што следи и кој е заснован на молските биланси на сите учесници во реакцијата без примена на стехиометриски таблици. Ќе видиме дека вториот приод е оној што ќе го избираме кога ги имаме на располагање и знаеме да ги користиме солверите за решавање системи на обични диференцијални равенки и солверите за решавање системи од алгебарски равенки.

7.2. Брзинските изрази и равенките за дизајн преку C_i (течна фаза) и F_i (гасна фаза)

Постојат бројни ситуации кога е попогодно да се работи со изрази преку количини во молови (шаржни системи) или со изрази преку молски протоци (проточни системи), наместо со изрази преку конверзија. Пред сè станува збор за нестационарните состојби, мултиреакционите системи, мембранските процеси и други. Главната разлика на двата приода за иста цел – дизајн на реакторите или анализа на тоа што се случува во нив, е дека со приодот преку конверзијата доволна е само равенката на молскиот биланс на реактантот избран како база за пресметки, додека со приодот во кој концентрациите или молските протоци се променливите ќе биде потребно да се напишат равенките на молските биланси на сите учесници во реакцијата.

7.2.1. Реакции во течна фаза во шаржен реактор, во CSTR и во PFR

За реакциите во течна фаза, кога без оглед на типот на реакторот волуменот или волуменскиот проток нема да се менуваат при изотермна работа, преферирана варијабла е концентрацијата. Но ова е случај дури и за реакциите во гасна фаза со константен вкупен број молови, изведени изотермно. Во табелата 7.1 се дадени равенките за дизајн на вакви системи, но преку степенот на конверзија. Сега се прашуваме како ќе изгледаат овие равенки ако како променливи се изберат концентрациите на учесниците во реакцијата. Заради полесно разбирање и можност за користење на изразите за концентрациите дадени на сликата 13 во првиот дел, ќе се определиме за простата реакција чијашто стехиометриска равенка и брзински израз се:



$$(-r_A) = k C_A^\alpha C_B^\beta. \quad (134)$$

Релацијата помеѓу брзините ја знаеме и применета на разгледуваната општа реакција (133) го има следниот облик:

$$\frac{r_i}{\nu_i} = \text{const.} \Rightarrow \frac{r_A}{-a} = \frac{r_B}{-b} = \frac{r_C}{c} = \frac{r_D}{d}. \quad (135)$$

Молските биланси за сите учесници во реакцијата се пишуваат согласно со типот на реакторот избран за изведување на реакцијата. На пример, ако сме избрале *шаржен реактор*, тогаш која било варијабла поради случувањето на реакцијата ќе се менува само со времето. Значи, треба да напишеме равенки како диференцијалниот облик на равенката за дизајн (32) за сите учесници во реакцијата. Во овој приод не можеме да се определиме за интегрален облик, бидејќи ја сакаме истовремено информацијата за промената на концентрациите на сите учесници во реакцијата (без примена на стехиометриска таблица)! Бидејќи се 4 учесници во реакцијата, ќе имаме 4 билансни равенки:

$$\begin{aligned}
 -\frac{dC_A}{dt} &= (-r_A) = k C_A^\alpha C_B^\beta \\
 -\frac{dC_B}{dt} &= (-r_B) = \frac{b}{a}(-r_A) = \frac{b}{a}k C_A^\alpha C_B^\beta \\
 \frac{dC_C}{dt} &= r_C = \frac{c}{a}(-r_A) = \frac{c}{a}k C_A^\alpha C_B^\beta \\
 \frac{dC_D}{dt} &= r_D = \frac{d}{a}(-r_A) = \frac{d}{a}k C_A^\alpha C_B^\beta
 \end{aligned} \tag{136}$$

Секоја равенка во системот од диференцијалните равенки (136) е со аналогно значење како равенката за дизајн на шаржен реактор во диференцијален облик (32)!

За симултано решавање на равенките (136) е потребен почетен услов (какви се концентрациите на почетокот на работата на реакторот) и, се разбира, кинетичките параметри. Ќе се забележи дека за оваа реакција, чиј брзински израз ги содржи само концентрациите на реактантите, би биле доволни само првите две равенки. Но и понатаму останува фактот дека, ако сакаме да ја дознаеме концентрацијата на продуктите на крајот на работата на реакторот и во кое било време помеѓу, ќе требаат релациите $C_C = f(C_A, C_B)$ и $C_D = f(C_A, C_B)$! Значи ли ова дека сепак ќе се составува стехиометриска таблица? Тогаш зошто да не одиме со конверзијата?

Заклучок: Ќе ги напишеме молските биланси за сите учесници во реакцијата, а тоа што единствено ќе треба од стехиометријата е релацијата за брзините! Со примена на некој солвер за решавање систем од обични диференцијални равенки ќе се добие решението за временската промена на концентрациите на сите учесници во реакцијата.

Ако реакторот во кој сакаме да се случи реакцијата во течна фаза (133) е некој од проточните реактори, тогаш за PFR составуваме аналоген систем диференцијални равенки како равенките (136), додека за CSTR тоа ќе биде систем од алгебарски равенки.

Во табелата 7.2 се прикажани билансните равенки за учесниците во разгледуваната реакција (133) за различните типови реактори.

Табела 7.2

Молски биланси за реакција во течна фаза

Реакција во течна фаза: $aA + bB \rightarrow cC + dD$ (133) Кинетика: $(-r_A) = k C_A^\alpha C_B^\beta$ (134) $V = \text{const.}$ или $v = \text{const.}$		
Шаржен реактор Равенка за дизајн (32)	CSTR Равенка за дизајн (59)	PFR Равенка за дизајн (76)
$-\frac{dC_A}{dt} = (-r_A)$	$V = \frac{v_o(C_{Ao} - C_A)}{(-r_A)}$	$-v_o \frac{dC_A}{dV} = (-r_A)$
$-\frac{dC_B}{dt} = (-r_B) = \frac{b}{a}(-r_A)$	$V = \frac{v_o(C_{Bo} - C_B)}{(-r_B)} = \frac{v_o(C_{Bo} - C_B)}{(b/a)(-r_A)}$	$-v_o \frac{dC_B}{dV} = (-r_B) = \frac{b}{a}(-r_A)$
$\frac{dC_C}{dt} = r_C = \frac{c}{a}(-r_A)$	$V = \frac{v_o(C_C - C_{Co})}{r_C} = \frac{v_o(C_C - C_{Co})}{(c/a)(-r_A)}$	$v_o \frac{dC_C}{dV} = r_C = \frac{c}{a}(-r_A)$
$\frac{dC_D}{dt} = r_D = \frac{d}{a}(-r_A)$	$V = \frac{v_o(C_D - C_{Do})}{r_D} = \frac{v_o(C_D - C_{Do})}{(d/a)(-r_A)}$	$v_o \frac{dC_D}{dV} = r_D = \frac{d}{a}(-r_A)$

Откако ќе се состават системите од диференцијални равенки (шаржен, PFR) или системот од алгебарски равенки (CSTR), останува да се специфицираат кинетичките параметри и оние кои се однесуваат на системот (кои го дефинираат почетокот во шаржен реактор или влезот кај проточните реактори). Со користење, на пример, на софтверскиот пакет POLYMATH, решенијата ќе се добијат за сосема кусо време, се разбира ако системите од равенки се коректно изведени и напишани. За последново ниту еден софтверски пакет не нуди решение! Како *решение*, согласно со равенките, се добива *сосставој на реакционата смес*, и тоа во времето кое ние го задаваме за работа на шаржниот реактор, на положбата во PFR која ние сме ја одбрале помеѓу влезот и излезот вклучувајќи ги и нив и на излезот од CSTR. Ако однапред е дефиниран ефектот што сакаме да го постигнеме (како крајна или излезна концентрација на кој било учесник во реакцијата или како проектирана конверзија), тогаш како решение се добива потребното *време на реакција* во шаржниот реактор или *волуменот на проточниот реактор*.

7.2.2. Реакции во гасна фаза во шаржен реактор, во CSTR и во PFR

За реакциите во гасна фаза со променлив вкупен број молови, изведени во шаржен реактор со реакционен волумен кој може да се менува или во проточните реактори, упатен е приодот за дизајн на реакторите со сите молски биланси. За разлика од реакциите во течна фаза (V или $v_o = \text{const.}$), во овој случај билансните равенки ќе бидат потребни за сите учесници во реакцијата токму поради променливите V односно v_o . Променливи ќе бидат количините во молови за шаржниот реактор, односно молските протоци кај проточните реактори. Ова имплицира дека брзинските изрази во билансните равенки за шаржниот реактор треба да се изразат преку моловите наместо преку молските концентрации, додека кај проточните реактори брзинските изрази треба да се изразат преку молските протоци наместо преку молските концентрации. Ќе биде потребна и дополнителна равенка која ќе произлезе од дефинирањето на молските концентрации преку моловите или молските протоци, а тоа е равенката за променлив волумен, односно волуменски проток.

Сега да видиме како брзинскиот израз и молските концентрации во него, како и билансните равенки, ќе се претстават преку моловите (шаржен реактор), односно преку молските протоци (проточни реактори), за реакција во гасна фаза со променлив вкупен број молови. Сите изведби и презентации понаму ќе бидат базирани на општата реакција опишана со равенките (133) и (134).

1) Шаржен реактор со променлив волумен:

Молскиите концентрации:

$$C_i = \frac{n_i}{V}.$$

Промената на волуменот: За гасните реакциони системи се добива со примена на некоја од равенките на состојба. Ќе се определиме за равенката (125) од првиот дел:

$$\frac{V}{V_o} = \frac{n_T}{n_{To}} \frac{Z}{Z_o} \frac{P_o}{P} \frac{T}{T_o}.$$

Комбинирајќи ги двата изрази и при услови на приближно идеално однесување на гасната реакциона смеса, за молската концентрација се добива:

$$\begin{aligned} C_i &= \frac{n_i}{V} = \frac{n_i}{V_o} \frac{n_{To}}{n_T} \frac{P}{P_o} \frac{T_o}{T}, \\ C_i &= C_{To} \frac{n_i}{n_T} \frac{P}{P_o} \frac{T_o}{T}, \\ C_{To} &= \frac{n_{To}}{V_o} = \frac{P_o}{RT_o}. \end{aligned} \quad (137)$$

Вкупната количина на реакционата смеса во молови се менува во текот на реакцијата, но во секој момент тоа е сума од моливите на сите учесници. Бидејќи се појавува во изразите (137), тоа ќе биде дополнителна равенка:

$$n_T = \sum_{i=1}^N n_i \quad (138)$$

и за разгледуваната реакција:

$$\begin{aligned} t = t: \quad n_T &= n_A + n_B + n_C + n_D, \\ t = 0: \quad n_{To} &= n_{Ao} + n_{Bo} + n_{Co} + n_{Do}. \end{aligned} \quad (139)$$

Брзинскиите изрази: Во општата форма на брзинскиот израз $r_i = f(T, C_1, C_2, \dots)$, со замена на молските концентрации со изразите (137) и со дополнителната равенка (138), се добива брзински израз преку молови:

$$\begin{aligned} T = \text{const.} \Rightarrow C_i &= C_{To} \frac{n_i}{n_T} \frac{P}{P_o}, \\ r_i &= k f_n(n_1, n_2, \dots). \end{aligned} \quad (140)$$

Кон изразот (140) се додава релацијата помеѓу брзините. За разгледуваната општа реакција (133) тоа е релацијата:

$$\frac{r_i}{v_i} = \text{const.} \Rightarrow \frac{r_A}{-a} = \frac{r_B}{-b} = \frac{r_C}{c} = \frac{r_D}{d}. \quad (135)$$

Молскиот биланс: За шаржен реактор со променлив волумен молските биланси за кој било учесник во реакцијата ги пишуваме согласно со равенката (7):

$$\frac{dn_i}{dt} = r_i V. \quad (7)$$

Примената на равенката (7) за сите четири учесници во разгледуваната реакција (133) ќе изгледа вака:

$$\begin{aligned} \frac{dn_A}{dt} &= r_A V \Rightarrow -\frac{dn_A}{dt} = (-r_A) V \\ \frac{dn_B}{dt} &= r_B V \Rightarrow -\frac{dn_B}{dt} = (-r_B) V = \frac{b}{a} (-r_A) V \\ \frac{dn_C}{dt} &= r_C V \Rightarrow \frac{dn_C}{dt} = \frac{c}{a} (-r_A) V \\ \frac{dn_D}{dt} &= r_D V \Rightarrow \frac{dn_D}{dt} = \frac{d}{a} (-r_A) V \end{aligned} \quad (141)$$

Четириите диференцијални равенки (билансни равенки) ги опишуваат временските промени на количините во молови на секој учесник во реакцијата. За решавање на системот од диференцијалните равенки претходно е потребно навистина да се сведат на само четири променливи: n_A , n_B , n_C и n_D . За таа цел, покрај веќе применетата релација (135), се додаваат и следниве дополнителни алгебарски равенки:

– зависноста на брзинскиот израз од концентрациите:

$$(-r_A) = k C_A^\alpha C_B^\beta; \quad (134)$$

– изразите за молските концентрации (137), за $T = \text{const.}$:

$$\begin{aligned} C_A &= \frac{n_A}{V} (= C_{To} \frac{n_A}{n_T} \frac{P}{P_o}); & C_B &= \frac{n_B}{V} (= C_{To} \frac{n_B}{n_T} \frac{P}{P_o}); \\ C_C &= \frac{n_C}{V} (= C_{To} \frac{n_C}{n_T} \frac{P}{P_o}); & C_D &= \frac{n_D}{V} (= C_{To} \frac{n_D}{n_T} \frac{P}{P_o}). \end{aligned} \quad (142)$$

(Забелешка: Иако во брзинскиот израз се појавуваат само C_A и C_B , со внесување на изразите за сите концентрации при решавањето на системот диференцијални равенки ќе се добиваат истовремено информации за временската промена и на сите n_i и на сите C_i !).

– равенката за волуменот, за $T = \text{const.}$ и $Z/Z_o=0$:

$$\frac{V}{V_o} = \frac{n_T}{n_{To}} \frac{Z}{Z_o} \frac{P_o}{P} \frac{T}{T_o} \Rightarrow V = \frac{n_T}{C_{To}} \frac{P_o}{P}; \quad (143)$$

– равенката за вкупните молови:

$$n_T = n_A + n_B + n_C + n_D. \quad (139)$$

Со наведените замени брзинскиот израз (134) ќе изгледа вака:

$$\begin{aligned} (-r_A) &= k C_A^\alpha C_B^\beta, \\ (-r_A) &= k \frac{n_A^\alpha n_B^\beta}{V^{(\alpha+\beta)}} = k \left(\frac{C_{To}}{n_T} \right)^{(\alpha+\beta)} \left(\frac{P}{P_o} \right)^{(\alpha+\beta)} n_A^\alpha n_B^\beta. \end{aligned} \quad (144)$$

За $P = \text{const.}$:

$$(-r_A) = k f_n(n_A, n_B, \dots) = k \frac{n_A^\alpha n_B^\beta}{V^{(\alpha+\beta)}} = k \left(\frac{C_{To}}{n_T} \right)^{(\alpha+\beta)} n_A^\alpha n_B^\beta.$$

Значи, имаме *систем од 4 диференцијални равенки* (равенките (141)) и, за разгледуваната реакција, уште 8 *дојолнителни експлицитни/алгебарски равенки* (изразот (134), релацијата (135), 4 изрази (142) и изразите (139) и (143)). Секој солвер за диференцијални равенки ќе даде решение за неколку секунди!

2) PFR за реакција во гасна фаза со променлив вкупен број молови (променлив волуменски проток):

Молскиџе концентрации:

$$C_i = \frac{F_i}{v}.$$

Промената на волуменскиот проток се изразува аналогно на равенката (125) од првиот дел:

$$\frac{\nu}{\nu_o} = \frac{F_T}{F_{To}} \frac{Z}{Z_o} \frac{P_o}{P} \frac{T}{T_o}.$$

Комбинирајќи ги двата изрази и при услови на приближно идеално однесување на гасната реакциона смеса, за молската концентрација се добива:

$$\begin{aligned} C_i &= \frac{F_i}{\nu} = \frac{F_i}{\nu_o} \frac{F_{To}}{F_T} \frac{P}{P_o} \frac{T_o}{T}, \\ C_i &= C_{To} \frac{F_i}{F_T} \frac{P}{P_o} \frac{T_o}{T}, \\ C_{To} &= \frac{F_{To}}{\nu_o} = \frac{P_o}{RT_o}. \end{aligned} \quad (145)$$

Вкупниот молски проток на реакционата смеса се менува во текот на реакцијата надолж реакторот, но во секоја позиција тоа е сума од протоците на сите учесници:

$$F_T = \sum_{i=1}^N F_i. \quad (146)$$

За разгледуваната реакција:

– во која било позиција:

$$F_T = F_A + F_B + F_C + F_D,$$

– на влезот, $V = 0$:

$$F_{To} = F_{Ao} + F_{Bo} + F_{Co} + F_{Do}. \quad (147)$$

Брзинскиот израз: Во општата форма на брзинскиот израз $r_i = f(T, C_1, C_2, \dots)$, со замена на молските концентрации со изразите (145) и со равенката (146), се добива брзински израз преку молски протоци:

$$T = \text{const.}, \quad \Delta P \approx 0 \quad \Rightarrow \quad C_i = C_{To} \frac{F_i}{F_T}, \quad (148)$$

$$r_i = k f_F(F_1, F_2, \dots).$$

Кон изразот (148) се додава релацијата помеѓу брзините. За разгледуваната општа реакција тоа е релацијата (135):

$$\frac{r_i}{v_i} = \text{const.} \Rightarrow \frac{r_A}{-a} = \frac{r_B}{-b} = \frac{r_C}{c} = \frac{r_D}{d}. \quad (135)$$

Молскиџе биланси: За стационарен PFR молскиот биланс, без ограничувања во смисла на тоа дали волуменскиот проток ќе се менува надолж реакторот, е равенката (15):

$$\frac{dF_i}{dV} = r_i. \quad (15)$$

Според тоа, таа може да се примени за кој било учесник во реакџијата која се одвива во гасна фаза со променлив вкупен број молови. Системот од диференцијални равенки ќе изгледа вака:

$$\begin{aligned} \frac{dF_A}{dV} = r_A &\Rightarrow -\frac{dF_A}{dV} = (-r_A) \\ \frac{dF_B}{dV} = r_B &\Rightarrow -\frac{dF_B}{dV} = (-r_B) = \frac{b}{a}(-r_A) \\ \frac{dF_C}{dV} = r_C &\Rightarrow \frac{dF_C}{dV} = \frac{c}{a}(-r_A) \\ \frac{dF_D}{dV} = r_D &\Rightarrow \frac{dF_D}{dV} = \frac{d}{a}(-r_A) \end{aligned} \quad (149)$$

Четириџе диференцијални равенки (билансни равенки) ги опишуваат промените на молските протоци со положбата во реакторот на секој учесник во реакџијата. За решавање на системот од диференцијалните равенки со четириџе променливи: F_A , F_B , F_C и F_D , дополнителните алгебарски равенки, покрај релацијата (135), се:

– зависноста на брзинскиот израз од концентрациите:

$$(-r_A) = k C_A^\alpha C_B^\beta; \quad (134)$$

– изразите за молските концентрации (145), за $T, P = \text{const.}$:

$$\begin{aligned} C_A &= \frac{F_A}{v} (= C_{To} \frac{F_A}{F_T}); & C_B &= \frac{F_B}{v} (= C_{To} \frac{F_B}{F_T}); \\ C_C &= \frac{F_C}{v} (= C_{To} \frac{F_C}{F_T}); & C_D &= \frac{F_D}{v} (= C_{To} \frac{F_D}{F_T}). \end{aligned} \quad (150)$$

(Забелешка: Иако во брзинскиот израз се појавуваат само концентрациите на реактантите, со внесувањето на изразите за молските концентрации на сите учесници во реакцијата при решавањето на системот диференцијални равенки ќе се добиваат истовремено информации за промената и на сите F_i и на сите C_i !).

– равенката за волуменскиот проток при $T, P = \text{const.}$:

$$\frac{v}{v_o} = \frac{F_T}{F_{To}} \Rightarrow v = \frac{F_T}{C_{To}}; \quad (151)$$

– равенката за вкупниот молски проток:

$$F_T = F_A + F_B + F_C + F_D. \quad (147)$$

Со наведените замени брзинскиот израз (134) ќе изгледа вака:

$$(-r_A) = k C_A^\alpha C_B^\beta$$

$$(-r_A) = k f_F(F_A, F_B, \dots) = k \frac{F_A^\alpha F_B^\beta}{v^{(\alpha+\beta)}} = k \left(\frac{C_{To}}{F_T} \right)^{(\alpha+\beta)} F_A^\alpha F_B^\beta. \quad (152)$$

Значи, имаме *систем од 4 диференцијални равенки* (равенките (149)) и за разгледуваната реакција уште 8 *дојдовни-иделни експлицитни/алгебарски равенки* (изразите (134)/(152), релацијата (135), 4 изрази (150) и изразите (147) и (151)). Примената на софтверски пакет со солвер за диференцијални равенки секако ќе биде неопходна.

3) CSTR за реакција во гасна фаза со променлив вкупен број молеви (променлив волуменски проток):

Молските концентрации и промената на волуменскиот проток се изразуваат на ист начин како за PFR (види како се добиени изразите (145)).

Вкупниот молски приток на реакционата смеса се менува поради случувањето на реакцијата, и тоа од влезот до излезот, при што во реакторот и на излезот од него ќе биде ист и ќе претставува сума од протоците на сите учесници. За разгледуваната реакција равенката (146) ќе се примени на:

– влезот во реакторот

$$F_{To} = F_{Ao} + F_{Bo} + F_{Co} + F_{Do},$$

– излезот од реакторот:

$$F_T = F_A + F_B + F_C + F_D.$$

Брзинскиџе изрази и релацијаџа џомеџу брзиниџе (исто како за PFR):

$$T = \text{const.}, \quad \Delta P \approx 0 \quad \Rightarrow \quad C_i = C_{To} \frac{F_i}{F_T}, \quad (148)$$

$$r_i = k f_F(F_1, F_2, \dots).$$

$$\frac{r_i}{v_i} = \text{const.} \Rightarrow \frac{r_A}{-a} = \frac{r_B}{-b} = \frac{r_C}{c} = \frac{r_D}{d}. \quad (135)$$

Молскиџе биланси: За стационарен CSTR молскиот биланс за кој било учесник во реакџијата претставува алгебарска равенка. Ќе ја избереме формата која не прави ограничувања во поглед на променливоста на волуменскиот проток, а тоа е равенката (86):

$$F_{io} - F_i + r_i V = 0 \quad \Rightarrow \quad V = \frac{F_{io} - F_i}{-r_i}. \quad (86)$$

Во равенката (86), да се потсетиме, F_i и r_i се однесуваат на услови во реакторот, а тие се исти со условите на излезот од него! Применета на равенката за сите учесници во реакџијата која се одвива во гасна фаза со променлив вкупен број молекули, ќе резултира во систем од алгебарски равенки:

$$\begin{aligned} V &= \frac{F_{Ao} - F_A}{(-r_A)} \\ V &= \frac{F_{Bo} - F_B}{(-r_B)} \Rightarrow V = \frac{F_{Bo} - F_B}{(b/a)(-r_A)} \\ V &= \frac{F_{Co} - F_C}{-r_C} \Rightarrow V = \frac{F_C - F_{Co}}{(c/a)(-r_A)} \\ V &= \frac{F_{Do} - F_D}{-r_D} \Rightarrow V = \frac{F_D - F_{Do}}{(d/a)(-r_A)} \end{aligned} \quad (153)$$

Четириите алгебарски равенки (билансни равенки) (153) ги опишуваат скоковитите промени на молските протоци од влезот до излезот од реакторот на сите учесници во реакцијата. За решавање на системот од алгебарските равенки со четириите променливи: F_A , F_B , F_C и F_D , дополнителните алгебарски равенки, покрај релацијата (135), се:

– зависноста на брзинскиот израз од концентрациите:

$$(-r_A) = k C_A^\alpha C_B^\beta; \quad (134)$$

– изразите за молските концентрации, за $T, P = \text{const.}$:

$$\begin{aligned} C_A &= \frac{F_A}{v} (= C_{T0} \frac{F_A}{F_T}); & C_B &= \frac{F_B}{v} (= C_{T0} \frac{F_B}{F_T}); \\ C_C &= \frac{F_C}{v} (= C_{T0} \frac{F_C}{F_T}); & C_D &= \frac{F_D}{v} (= C_{T0} \frac{F_D}{F_T}); \end{aligned} \quad (150)$$

– равенката за волуменскиот проток при $T, P = \text{const.}$:

$$\frac{v}{v_o} = \frac{F_T}{F_{T0}} \Rightarrow v = \frac{F_T}{C_{T0}}; \quad (151)$$

– равенките за вкупниот молски проток (147) и брзинскиот израз (152).

Значи, за CSTR, за разлика од шаржниот реактор и PFR, ќе треба да се реши *систем од 4 алгебарски равенки* (равенките (153)) *и 8 дополнителни експлицитни, илчии така алгебарски равенки* (изразите (134)/(152), релацијата (135), 4 изрази (150) и изразите (147) и (151)). Примената на софтверски пакет со солвер за решавање систем нелинеарни алгебарски равенки секако ќе биде неопходна.

Системите од равенките за дизајн на трите типа реактори сумирано се дадени на табелата 7.3 заедно со дополнителните експлицитни алгебарски равенки. Во дополнителните равенки е додаден и изразот за степенот на конверзија, не поради тоа што е потребен да се решат системите од диференцијални или алгебарски равенки, туку да се има како податок. Табелата 7.3 претставува своевиден алгоритам за решавање проблеми поврзани со реакции во гасна фаза со природот преку молови или молски протоци.

Табела 7.3

Молски биланси за реакција во гасна фаза

Реакција во гасна фаза: $aA + bB \rightarrow cC + dD$		
Кинетика: $(-r_A) = k C_A^\alpha C_B^\beta$		
V или v променливи.		
Шаржен реактор	CSTR	PFR
Равенките (141):	Равенките (153):	Равенките (149):
1. $\frac{dn_A}{dt} = r_A V$ 2. $\frac{dn_B}{dt} = r_B V$ 3. $\frac{dn_C}{dt} = r_C V$ 4. $\frac{dn_D}{dt} = r_D V$	1. $V = \frac{F_{Ao} - F_A}{(-r_A)}$ 2. $V = \frac{F_{Bo} - F_B}{(-r_B)}$ 3. $V = \frac{F_{Co} - F_C}{-r_C}$ 4. $V = \frac{F_{Do} - F_D}{-r_D}$	1. $\frac{dF_A}{dV} = r_A$ 2. $\frac{dF_B}{dV} = r_B$ 3. $\frac{dF_C}{dV} = r_C$ 4. $\frac{dF_D}{dV} = r_D$
Дополнителни експлицитни алгебарски равенки:		
1. $\frac{r_A}{-a} = \frac{r_B}{-b} = \frac{r_C}{c} = \frac{r_D}{d}$ 2. $(-r_A) = k C_A^\alpha C_B^\beta$ 3. $\frac{V}{V_o} = \frac{n_T}{n_{To}} \frac{Z}{Z_o} \frac{P_o}{P} \frac{T}{T_o}$ 3а: $Z = Z_o; T = T_o$ $V = V_o \frac{n_T}{n_{To}} \frac{P_o}{P} = \frac{n_T}{C_{To}} \frac{P_o}{P}$ 4. $C_A = \frac{n_A}{V} = C_{To} \frac{n_A}{n_T} \frac{P}{P_o}$ 5. $C_B = \frac{n_B}{V} = C_{To} \frac{n_B}{n_T} \frac{P}{P_o}$ 6. $C_C = \frac{n_C}{V} = C_{To} \frac{n_C}{n_T} \frac{P}{P_o}$ 7. $C_D = \frac{n_D}{V} = C_{To} \frac{n_D}{n_T} \frac{P}{P_o}$ 8. $n_T = n_A + n_B + n_C + n_D$ 9. $X = \frac{n_{Ao} - n_A}{n_{Ao}}$	1. $\frac{r_A}{-a} = \frac{r_B}{-b} = \frac{r_C}{c} = \frac{r_D}{d}$ 2. $(-r_A) = k C_A^\alpha C_B^\beta$ 3. $\frac{v}{v_o} = \frac{F_T}{F_{To}} \frac{Z}{Z_o} \frac{P_o}{P} \frac{T}{T_o}$ 3а: $Z = Z_o; T = T_o; \Delta P \approx 0$ $v = v_o \frac{F_T}{F_{To}} = \frac{F_T}{C_{To}}$ 4. $C_A = \frac{F_A}{v} = C_{To} \frac{F_A}{F_T}$ 5. $C_B = \frac{F_B}{v} = C_{To} \frac{F_B}{F_T}$ 6. $C_C = \frac{F_C}{v} = C_{To} \frac{F_C}{F_T}$ 7. $C_D = \frac{F_D}{v} = C_{To} \frac{F_D}{F_T}$ 8. $F_T = F_A + F_B + F_C + F_D$ 9. $X = \frac{F_{Ao} - F_A}{F_{Ao}}$	

**Пример 1. Пресметка на PFR
со природот преку молски притоци**

Реверзибилната реакција во гасна фаза, $A \rightleftharpoons 2B$, се одвива изотермно ($T = 500 \text{ K}$) и изобарно ($P_o = 4,1 \text{ atm}$) во PFR. Реакцијата е со елементарна кинетика. Да се определи промената на молските протоци на учесниците во реакцијата по должината на реакторот. Волуменот на реакторот е $V_R = 100 \text{ dm}^3$, а на неговиот влез се додава чист реактант со молски проток $F_{Ao} = 10 \text{ mol/min}$. Брзинската константа на правата реакција и рамнотежната константа ги имаат следните вредности: $k = 2,7 \text{ min}^{-1}$ и $K_C = 1,2 \text{ mol/dm}^3$.

Решението да се изведе со природот преку молските протоци, но и со природот со степенот на конверзија заради споредба!

Решение:

Бидејќи реакцијата се случува во проточен реактор, во PFR, ако сакаме решение директно преку молските протоци, тогаш од табелата 7.3 ја следиме колоната за PFR. Системот од диференцијални равенки, како што се равенките (149), кои ќе ја опишуваат промената на молските протоци по должината на реакторот, ќе содржи само 2 равенки:

$$\frac{dF_A}{dV} = r_A$$

$$\frac{dF_B}{dV} = r_B$$

Бидејќи реакцијата е со елементарна кинетика, брзинскиот израз го има следниов облик:

$$(-r_A) = k \left(C_A - \frac{1}{K_C} C_B^2 \right)$$

или

$$r_A = -k \left(C_A - \frac{1}{K_C} C_B^2 \right).$$

Ова е првата дојолнителна експлицитна алгебарска равенка.

Врската помеѓу брзините се воспоставува преку релацијата:

$$\frac{r_i}{\nu_i} = \text{const.} \Rightarrow \frac{r_A}{-1} = \frac{r_B}{2},$$

од што следува *втора дојолнителна равенка*:

$$r_B = 2(-r_A).$$

Следниот чекор е молските концентрации да се изразат преку молските протоци. Ги користиме изразите (145):

$$C_i = C_{To} \frac{F_i}{F_T} \frac{P}{P_o} \frac{T_o}{T}$$

$$T = \text{const.}, \quad \Delta P \approx 0:$$

$$C_A = C_{To} \frac{F_A}{F_T}$$

$$C_B = C_{To} \frac{F_B}{F_T}$$

Ова се *уште две дојолнителни експлицитни равенки* за концентрациите за кои се потребни изразите за вкупната молска концентрација на влезот и равенка за вкупниот молски проток:

$$C_{To} = \frac{F_{To}}{\nu_o} = \frac{P_o}{RT_o},$$

$$F_T = F_A + F_B.$$

Дотука имаме вкупно 6 *дојолнителни равенки*. Како *седма дојолнителна равенка* може да се додаде и израз за степенот на конверзија кој не е неопходен за решавање на равенките, туку се добива како информација. Тоа што уште треба да се направи е 1) да се избере соодветен софтвер со солвер за диференцијални равенки, 2) да се внесат нумеричките вредности за k , K_C , P_o , T_o , R , 3) да се дефинираат влезните услови, т.е. да се внесат вредностите за $F_A = F_{Ao}$ и $F_B = F_{Bo}$, и 4) да се внесе вредноста за волуменот на реакторот до која треба да се изврши интегрирањето.

Како изгледа внесувањето на системот од 2 диференцијални равенки, внесувањето на 6+1 дополнителни експлицитни изрази и нумеричките вредности во солверот за диференцијални равенки од софтверскиот пакет POLYMATH и какво е решението, се гледа од приложениот извештај од примена на избраниот солвер и од графичката презентација на зависностите $F_A(V)$, $F_B(V)$ и $X(V)$. (Забелешка: Графикот $X(V)$ е даден за $V_R = 300 \text{ dm}^3/\text{s}$!)

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
V	0	0	100	100
FA	10	2.3295449	10	2.3295449
FB	0	0	15.34091	15.34091
FT	10	10	17.670455	17.670455
R	0.082	0.082	0.082	0.082
k	2.7	2.7	2.7	2.7
KC	1.2	1.2	1.2	1.2
Po	4.1	4.1	4.1	4.1
T	500	500	500	500
CTo	0.1	0.1	0.1	0.1
CB	0	0	0.0868167	0.0868167
CA	0.1	0.0131833	0.1	0.0131833
rA	-0.27	-0.27	-0.0186363	-0.0186363
rB	0.54	0.0372725	0.54	0.0372725
X	0	0	0.7670455	0.7670455

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

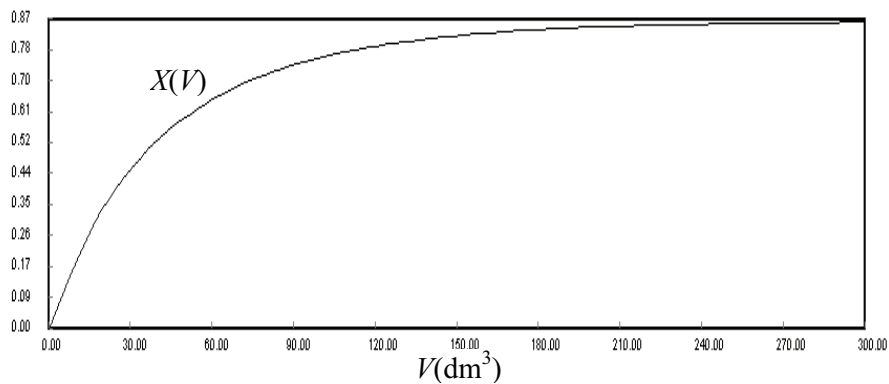
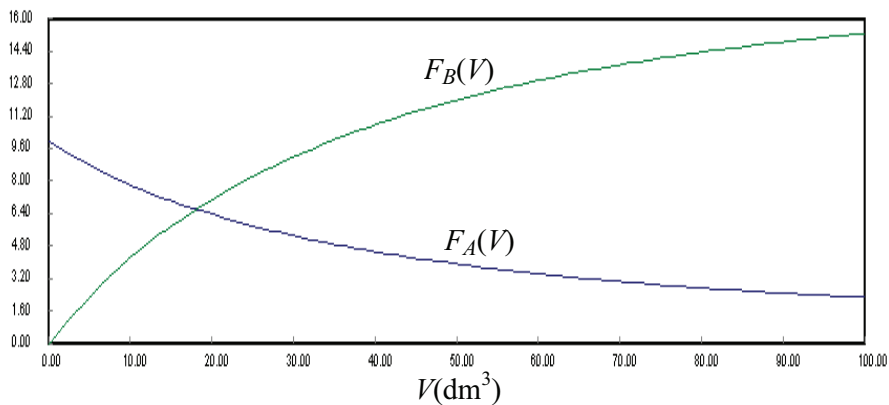
- [1] $d(FA)/d(V) = rA$
- [2] $d(FB)/d(V) = rB$

Explicit equations as entered by the user

- [1] $FT = FA + FB$
- [2] $R = 0.082$
- [3] $k = 2.7$
- [4] $KC = 1.2$
- [5] $Po = 4.1$
- [6] $T = 500$
- [7] $CTo = Po/T/R$
- [8] $CB = CTo * FB/FT$
- [9] $CA = CTo * FA/FT$
- [10] $rA = -k * CA + (k/KC) * (CB^2)$
- [11] $rB = 2 * (-rA)$
- [12] $X = (10 - FA)/10$

Comments

[1]	$d(FA)/d(V) = rA$	Molski bilans na A
[2]	$d(FB)/d(V) = rB$	Molski bilans na B
[3]	$rA = -k \cdot CA + (k/KC) \cdot (CB^2)$	Brzinski izraz vo odnos na A
[4]	$rB = 2 \cdot (-rA)$	Relacija na brzini
[5]	$k = 2.7$	Brzinska konstanta na pravata reakcija
[6]	$KC = 1.2$	Ramnotezna konstanta
[7]	$CA = CT0 \cdot FA/FT$	Molska koncentracija na A
[8]	$CB = CT0 \cdot FB/FT$	Molska koncentracija na B
[9]	$CT0 = Po/T/R$	Vkupna molska komcentracija na vlezot
[10]	$FT = FA + FB$	Vkupan molski protok
[11]	$Po = 4.1$	Pritisok na vlezot
[12]	$T = 500$	Temperatura za izotermna rabota
[13]	$R = 0.082$	Gasna konstanta
[14]	$X = (10 - FA)/10$	Stepen na konverzija



Како што се гледа од извештајот, кај PFR со волумен од $V_R = 100 \text{ dm}^3$ излезните молски протоци на реактантот и продуктот се:

$$F_A(V_R) = 2,329 \text{ mol/min}$$

$$F_B(V_R) = 15,341 \text{ mol/min}$$

Изразено преку излезниот степен на конверзија:

$$X_{\text{излез}} = 0,767.$$

Колку е оваа состојба блиску или далеку од рамнотежата, ќе откриеме ако ја пресметаме, на пример, рамнотежната конверзија од податокот за рамнотежната константа. Еве вака:

Во дефиницијата за рамнотежна константа молските концентрации ги заменуваме со молските протоци:

$$K_C = \frac{C_B^2}{C_A} = \frac{C_{T0}^2 (F_B / F_T)^2}{C_{T0} (F_A / F_T)} = C_{T0} \frac{F_B^2}{F_T F_A} = \frac{P_o}{RT_o} \frac{F_B^2}{F_A (F_A + F_B)} = 1,2.$$

Како што може да се види, ова е една алгебарска равенка со две непознати! Произлегува дека рамнотежната состојба не ќе можеме да ја пресметаме без претходно да ја пронајдеме релацијата $F_A - F_B$! Значи ли ова дека сепак мораме да се повикаме на стехиометријата? Одговорот е *не, не мораме*.

Бидејќи одговорот е не, тоа значи во задавањето на вредноста на волуменот на реакторот, до која сакаме да се изврши интегрирањето, да се зема постепено поголема вредност од зададениот волумен на реакторот ($V_R = 100 \text{ dm}^3$). Во последователните извештаи со резултати од примената на POLYMATH ќе дојдеме до момент кога молските протоци на реактантот и продуктот нема битно да се менуваат, а за брзината на реакцијата ќе се добива вредност од редот 10^{-3} . Ова се случува околу $V \approx 300 \text{ dm}^3$ и се зема како постигната рамнотежа. Степенот на конверзија на реактантот е околу вредноста $X_{\text{рамн}} \approx 0,864$. Оваа состојба јасно се гледа на графичката презентација $X(V)$!

Меѓутоа, рамнотежниот состав може да се пресмета и само со користење на стехиометриската корелација за да се открие релацијата F_A – F_B . Постапката е следнава:

$$F_A = F_{Ao} - \xi \Rightarrow \xi = F_{Ao} - F_A$$

$$F_B = F_{Bo} + 2\xi \Rightarrow F_B = 2(F_{Ao} - F_A)$$

$$F_T = F_A + F_B = F_A + 2(F_{Ao} - F_A) = 2F_{Ao} - F_A$$

$$K_C = \frac{P_o}{RT_o} \frac{4(F_{Ao} - F_A)^2}{F_A(2F_{Ao} - F_A)}$$

$$1,2 = \frac{4,1 \text{ atm}}{0,082(\text{dm}^3 \text{ atm})/(\text{mol} \cdot \text{K}) \cdot 500 \text{ K}} \cdot \frac{4(10 - F_A)^2}{10(2 \cdot 10 - F_A)}$$

$$F_{A,\text{рамн.}} = 1,35 \text{ mol/min}; F_{B,\text{рамн.}} = 17,28 \text{ mol/min}.$$

Бидејќи се работи за квадратна равенка, значи алгебарска, можеме да го користиме солверот за нелинеарни равенки во истиот софтверски пакет.

Добиениот резултат е различен од вредностите за молските протоци на излезот од реакторот. Колкава е разликата полесно е да се спореди преку вредностите за излезната конверзија, 0,767, и рамнотежната конверзија:

$$X_{\text{рамн.}} = \frac{F_{Ao} - F_{A,\text{рамн.}}}{F_{Ao}} = \frac{10 - 1,35}{10} = 0,865.$$

На крајот, без детали, сакаме да видиме што сè треба да се направи за да се користи приодот преку степенот на конверзија и потоа да се споредат двата приода:

Приодот преку степенот на конверзија (односно приодот со комбинацијата стехиометрија + кинетика + равенка за дизајн)

1) Равенка за дизајн, равенката (69):

$$F_{Ao} \frac{dX}{dV} = (-r_A).$$

2) Стехиометрија – молски концентрации преку X (сл.13 од првиот дел):

$$C_A = C_{Ao} \frac{(1-X)}{(1+\varepsilon X)}; \quad C_B = C_{Ao} \frac{(\theta_B + \nu_{B/A} X)}{(1+\varepsilon X)};$$

$$\varepsilon = y_{Ao} \frac{\sum \nu_i}{(-\nu_A)} = 1 \frac{2-1}{1} = 1; \quad \theta_B = \frac{F_{Bo}}{F_{Ao}} = 0; \quad \nu_{B/A} = \frac{\nu_B}{(-\nu_A)} = \frac{2}{1} = 2.$$

$$C_A = C_{Ao} \frac{(1-X)}{(1+X)}; \quad C_B = C_{Ao} \frac{2X}{(1+X)}.$$

3) Брзински израз (стехиометрија + кинетика):

$$(-r_A) = k(C_A - \frac{1}{K_C} C_B^2) = k \left(C_{Ao} \frac{(1-X)}{(1+X)} - \frac{1}{K_C} \frac{(2C_{Ao} X)^2}{(1+X)^2} \right).$$

4) Комбинација (стехиометрија+кинетика+равенка за дизајн).

Решението ќе го побараме со истиот солвер за диференцијални равенки, софтверскиот пакет POLYMATH. Извештајот од примена на избраниот солвер е следниот:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

<u>Variable</u>	<u>initial value</u>	<u>minimal value</u>	<u>maximal value</u>	<u>final value</u>
V	0	0	100	100
X	0	0	0.7670455	0.7670455
Po	4.1	4.1	4.1	4.1
k	2.7	2.7	2.7	2.7
KC	1.2	1.2	1.2	1.2
T	500	500	500	500
R	0.082	0.082	0.082	0.082
CAo	0.1	0.1	0.1	0.1
CB	0	0	0.0868167	0.0868167
CA	0.1	0.0131833	0.1	0.0131833
FAo	10	10	10	10
rA	-0.27	-0.27	-0.0186363	-0.0186363

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

[1] $d(X)/d(V) = -rA/FAo$

Explicit equations as entered by the user

- [1] $P_o = 4.1$
- [2] $k = 2.7$
- [3] $KC = 1.2$
- [4] $T = 500$
- [5] $R = 0.082$
- [6] $CA_o = P_o/R/T$
- [7] $CB = 2*CA_o*X/(1+X)$
- [8] $CA = CA_o*(1-X)/(1+X)$
- [9] $FA_o = 10$
- [10] $rA = -k*CA+(k/KC)*(CB^2)$

Comments

[1] $d(X)/d(V) = -rA/FA_o$	<i>Ravenka za dizajn na PFR</i>
[2] $rA = -k*CA+(k/KC)*(CB^2)$	<i>Brzinski izraz vo odnos na A</i>
[3] $k = 2.7$	<i>Brzinska konstanta na pravata reakcija</i>
[4] $KC = 1.2$	<i>Ramnotezna konstanta</i>
[5] $CA = CA_o*(1-X)/(1+X)$	<i>Molska koncentracija na A</i>
[6] $CB = 2*CA_o*X/(1+X)$	<i>Molska koncentracija na B</i>
[7] $P_o = 4.1$	<i>Pritisok na vlezot</i>
[8] $T = 500$	<i>Temperatura za izotermna rabota</i>
[9] $R = 0.082$	<i>Gasna konstanta</i>
[10] $FA_o = 10$	<i>Moslki protok na A na vlezot vo reaktorot</i>
[11] $CA_o = P_o/R/T$	<i>Molska koncentracija na A na vlezot vo reaktorot</i>

Графичката презентација на зависноста $X(V)$ е истата од првиот дел на овој пример.

Иако вториов приод изгледа поедноставен, така е само навидум, бидејќи користевме скратена постапка без да се задржуваме на детали во подготовката, односно без составување стехиометриска таблица, потоа брзински израз и комбинација. Но резултатот, спореден сега само во однос на конверзијата, е ист.

Препорака е да се користи приодот со помалку подготовка за користење на соодветен софтверски пакет. Тоа е приодот со молските биланси на сите учесници во реакцијата. За прости-те реакциони системи овој приод главно се однесува на реакциите во гасна фаза со променлив вкупен број молови.

8. НЕСТАЦИОНАРНА РАБОТА НА РЕАКТОРИТЕ

Во ова поглавје ќе се навратиме на реакторите од резервоарски тип со цел да се покаже нестационарниот период на работа на проточниот CSTR, како и работата на полушаржните реактори. Во овој дел ќе се анализира само изотермната работа на реакторите.

8.1. Нестационарен период на работа на CSTR (Startup of a CSTR)

Станува збор за математичко формулирање на стартот на работата на CSTR. Со ваква формулација се овозможува пресметка на времето за кое режимот на работа на реакторот ќе се стабилизира. Овие пресметки главно се однесуваат на реакциите во течна фаза.

Стартна равенка за математичко опишување на нестационарниот период на работа на CSTR е равенката на општ молски биланс применета на конечна контролирана зафатнина, односно веќе прикажаната основна равенка за овој тип реактори, равенката (8a):

$$F_{io} - F_i + r_i V = \frac{d(C_i V)}{dt}. \quad (8a)$$

Равенката (8a), применета на реактантот A , ќе изгледа вака:

$$F_{Ao} - F_A + r_A V = \frac{d(C_A V)}{dt}. \quad (154)$$

За да може равенката (154) да се реши, потребно е да се воведат релации со молската концентрација на реактантот во молските протоци и во брзинскиот израз. На тој начин оваа равенка ќе ја опишува промената на молската концентрација на

реактантот со времето. Дали е интересно да се работи со изрази преку конверзија? За стартот на работата на проточните реактори конверзијата нема некое значење, бидејќи не можат да се раздвојат моловите што се акумулираат од оние што реагираат.

Молската концентрација и молскиот проток се корелираат преку волуменскиот проток. Ако во брзинскиот израз, покрај молската концентрација на реактантот A , се вклучени и молските концентрации на други учесници во реакцијата, тогаш врската помеѓу нив се бара преку стехиометриска таблица. Со воведување на замената:

$$F_{Ao} = C_{Ao}v_o; \quad F_A = C_A v, \quad (57)$$

и со користење на условот за константен волуменски проток, равенката (154) за реакции во течна фаза ќе се добие во следниов облик:

$$C_{Ao}v_o - C_A v + r_A V = \frac{d(C_A V)}{dt}$$

$$V_{\text{смеса}} = V_o \equiv V; \quad v_o = v = \text{const.}; \quad \tau = V/v_o;$$

$$C_{Ao} - C_A + r_A \tau = \tau \frac{dC_A}{dt}. \quad (155)$$

Диференцијалната равенка (155) се решава со примена на следниве почетни услови:

1) Реакторот е наполнет со течна фаза во количина $V = V_o = V_{\text{смеса}}$, во која концентрацијата на реактантот е: $t = 0$; $C_A = C_{A,i} = 0$.

2) Реакторот е наполнет со течна фаза во количина $V = V_o = V_{\text{смеса}}$, во која концентрацијата на реактантот е: $t = 0$; $C_A = C_{A,i}$.

Забелешка: Во равенката (155) C_{Ao} е концентрација на реактантот во струјата на влезот во реакторот, додека во почетните услови $C_{A,i}$ е концентрација на реактантот во реакторот пред тој да започне со работа!

Равенката (155) може да се примени на секој учесник во реакцијата во нејзиниот општ облик,

$$C_{i0} - C_i + r_i \tau = \tau \frac{dC_i}{dt}. \quad (156)$$

Аналитичко решение (интегрирање) на равенката (155) е можно само за иреверзибилна реакција од прв ред (брзинскиот израз ја вклучува само концентрацијата на реактантот) или за реакциите од нулти ред.

За реакција од прв ред, на пример $A \rightarrow B$, во молскиот биланс (155) се заменува брзинскиот израз,

$$(-r_A) = k C_A,$$

се дели со τ и се добива равенката:

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{C_{A0}}{\tau} - \left(\frac{1 + k\tau}{\tau} \right) C_A. \quad (157)$$

Решението на равенката (157) ќе зависи од почетниот услов. Општото решение се добива со условот $t = 0$; $C_A = C_{A,i}$. Овој услов значи дека во реакторот на самиот старт е присутна течна смеса во која почетната (иницијална) концентрација на реактантот е $C_{A,i}$. Оваа концентрација најчесто е колку и концентрацијата на реактантот во струјата на влезот во реакторот, C_{A0} .

Равенката (157) е диференцијална равенка и може да се реши на три начини: со Laplace-овата трансформација, со примена на интеграциониот фактор IF или со примена на солверот за диференцијални равенки. Решението е следното:

$$C_A = \frac{C_{A0}}{1 + k\tau} - \left[\frac{C_{A0}}{1 + k\tau} - C_{A,i} \right] \exp \left[- (1 + k\tau) \frac{t}{\tau} \right]. \quad (158)$$

Равенката (158) е математичка формулација на промената на концентрацијата на реактантот во реакторот и на неговиот излез со времето. Таа еднакво е валидна како за почетниот услов

$t = 0$; $C_A = C_{A,i}$, така и за почетниот услов $t = 0$; $C_A = C_{A,i} = 0$. Во вториов случај равенката (158) се редуцира на:

$$C_A = \frac{C_{Ao}}{1 + k\tau} \left(1 - \exp \left[- (1 + k\tau) \frac{t}{\tau} \right] \right). \quad (159)$$

За анализа на равенките (158) и (159) претходно ќе се потсетиме на стационарен режим на работа на CSTR, во кој се случува реакција од прв ред во течна фаза. Стационарната работа на реакторот се опишува со редуцираната форма на равенката (155):

$$C_{Ao} - C_{A,\text{излез}} = (-r_A)\tau.$$

Во оваа равенка се заменува брзинскиот израз и таа се средува. Се добива следниов израз:

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{C_{Ao} - C_A}{k C_A}; \quad C_A \equiv C_{A,\text{излез}}; \\ C_A &= \frac{C_{Ao}}{(1 + k\tau)} \equiv C_{A,\text{стационарен}} \equiv C_{As}. \end{aligned} \quad (160)$$

Изразот (160) се комбинира со равенките (158) и (159). Се добиваат зависимости на концентрацијата на реактантот од времето преку C_{As} :

$$C_A = C_{As} - [C_{As} - C_{A,i}] \exp \left[- (1 + k\tau) \frac{t}{\tau} \right] \quad (158)/(161)$$

или

$$C_A = C_{As} \left(1 - \exp \left[- (1 + k\tau) \frac{t}{\tau} \right] \right). \quad (159)/(161)$$

Равенките (161) се користат за пресметка на времето за кое ќе се постигне стационарен режим на работа на CSTR, а тоа значи времето за кое концентрацијата на тоа што е во реакторот и во излезната струја ќе ја достигне вредноста C_{As} ! Согласно со равенките (161) тоа време е бескрајно! Еве како тоа се објас-

нува: Бидејќи овие равенки се валидни до постигнување стационарен режим на работа на реакторот, т. е. до $t = t_s$ кога $C_A = C_{As}$, произлегува дека $(1 + k\tau) \frac{t_s}{\tau} \rightarrow \infty$, што може да е така само ако $t_s \rightarrow \infty$! Затоа се зема дека стационарен режим виртуелно се постигнува за време за кое концентрацијата во излезната струја ќе достигне 99% од C_{As} .

Од равенката (161), за случајот кога $C_{Ai} = 0$, времето за постигнување стационарна состојба може да се изрази експлицитно,

$$t_s = \frac{\tau}{1 + k\tau} \ln \left(\frac{C_{As}}{C_{As} - C_A} \right). \quad (162)$$

За разгледуваната реакција од прв ред и за условот $t = t_s$, $C_A = 0,99C_{As}$, равенката (162) се претвора во зависност: (време потребно за постигнување стационарен режим) = f (волуменско време, кинетика):

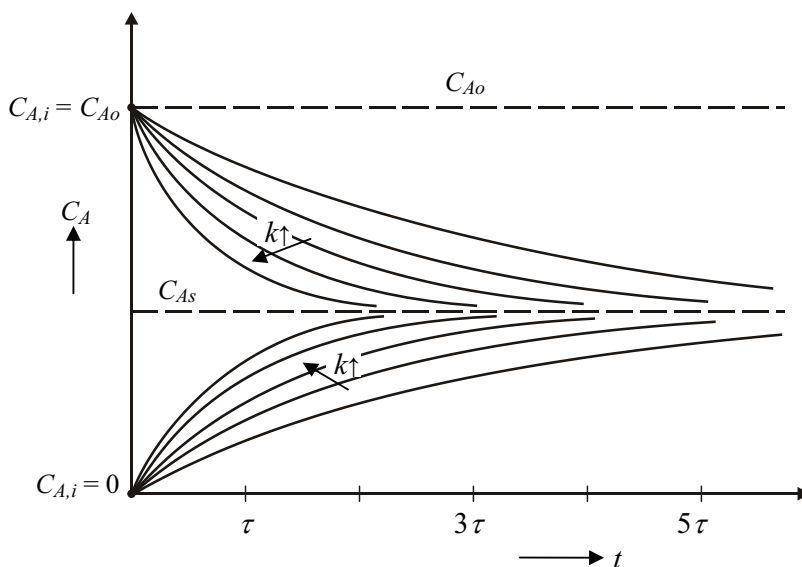
$$t_s = 4,6 \left(\frac{\tau}{1 + k\tau} \right). \quad (163)$$

Изразот (163) има две гранични ситуации (за ист реактор и исто волуменско време). Тоа се:

- 1) бавна реакција: $k \ll, t_s \rightarrow 4,6\tau$,
- 2) брза реакција: $k \gg, t_s \rightarrow \frac{4,6}{k}$.

За повеќето системи со реакција од прв ред стационарен режим на работа на CSTR се постигнува за време кое е 3–4 пати подолго од волуменското време, $t_s = 3\tau$, $t_s = 4\tau$, но во некои ситуации и за пократко време.

На сликата 41 графички е претставена промената на концентрацијата на реактантот во реакторот со времето, и тоа 1) за случај кога $C_{A,i} = C_{Ao}$ (криви во горниот дел на графикот) и 2) за случај кога $C_{A,i} = 0$ (криви во долниот дел на графикот). Разликите во текот на кривите во двата дела од графикот се однесуваат на различни вредности на брзинските константи.



Сл. 41. Нестационарен период на работа на CSTR.
Графичко претставување на зависноста (161)

Како што може да се констатира од равенката (161) и да се види од сликата 41 за случајот кога $C_{A,i} = 0$ (криви во долниот дел од графикот), концентрацијата на реактантот е пониска од $C_{A,s}$ сè додека трае нестационарниот период на работа на реакторот. И сè до постигнување на $C_{A,s}$ концентрацијата на реактантот во реакторот расте! Од друга страна, за цело време концентрацијата на реактантот во влезната струја е $C_{A,o}$. Колку поголема е вредноста на брзинската константа толку е пократко времето на нестационарен период на работа на реакторот. Кога C_A ќе се приближи до $C_{A,s}$, практично започнува стационарен режим на работа на реакторот, кога влезната концентрација $C_{A,o}$ нагло опаѓа на $C_{A,s}$! Ситуацијата е како слика во огледало за случајот кога $C_{A,i} = C_{A,o}$: додека трае нестационарниот период на работа на реакторот, концентрацијата на реактантот постојано е поголема од $C_{A,s}$ и постојано опаѓа сè додека не ја постигне таа вредност. Во стационарниот режим на работа реакторот се однесува исто за двата случаја.

За реакција од нулти ред, со брзински израз $(-r_A) = k$, примената на равенката (155) за условот $t = 0$, $C_A = C_{A,i} = 0$, ќе резултира во изразот:

$$C_A = (C_{A0} - k\tau)(1 - \exp(-t/\tau)). \quad (164)$$

Аналоген израз на изразот (161) ќе се добие со внесување на концентрацијата на реактантот на излезот од реакторот за стационарен режим на работа:

$$C_{A0} - C_{A,\text{излез}} = (-r_A)\tau = k\tau \Rightarrow C_{As} = C_{A0} - k\tau$$

$$C_A = C_{As}(1 - \exp(-t/\tau)). \quad (165)$$

Од равенката (165) времето за постигнување стационарна состојба се изразува експлицитно,

$$t = \tau \ln\left(\frac{C_{As}}{C_{As} - C_A}\right) \quad (166)$$

и, за разгледуваната кинетика од нулти ред, со замената $t = t_s$, $C_A = 0,99C_{As}$, се добива следниов аналоген израз на изразот (163):

$$t_s = 4,6 \cdot \tau. \quad (167)$$

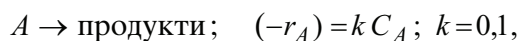
Како што се гледа од изразите (164) до (167), за реакциите со кинетика од нулти ред периодот на нестационарна работа на реакторот зависи само од волуменското време!

За реакциите со кинетика која не е линеарна, стартна равенка за пресметка на времето на нестационарна работа на CSTR е равенката (155), односно (156). За решавање на такви диференцијални равенки сме упатени на софтверски пакети со солвери за диференцијални равенки.

8.1.1. Примери за нестационарен период на работа на CSTR

Пример 1

Реакција во течна фаза со кинетика од прв ред,



треба да се изведува изотермно во CSTR. Влезниот проток во реакторот и волуменот на реакторот се такви што даваат волуменско време од $\tau = 1$. Концентрацијата на реактантот во влезната смеса е во единици кои, усогласени со кинетиката и волуменското време, ѝ даваат нумеричка вредност од $C_{Ao} = 1$. Да се пресмета колку време е потребно за да се постигне стационарен режим на работа на CSTR во двете варијанти:

а) концентрацијата на реактантот во течната фаза во реакторот на почетокот е $C_{A,i} = 0$,

б) концентрацијата на реактантот во течната фаза во реакторот на почетокот е $C_{A,i} = C_{Ao}$.

Решение:

Најнапред да пресметаме каква е концентрацијата на реактантот во реакторот и на неговиот излез кога работи во стационарен режим. Се користи равенката (160) во која се заменуваат дадените податоци за кинетиката и за реакторот:

$$\tau = \frac{C_{Ao} - C_A}{k C_A}; \quad C_A \equiv C_{A,\text{излез}},$$

$$C_A = \frac{C_{Ao}}{(1 + k \tau)} = \frac{1}{(1 + 0,1 \cdot 1)} = 0,90909 = C_{As}.$$

Равенката (155) или равенката (157) ќе се решаваат со двата почетни услови, но до излезна концентрација $C_{A,\text{излез}} = 0,99 C_{As}$.

а) Се определуваме за равенката (155), но поделена со волуменското време,

$$\frac{dC_A}{dt} = r_A + \frac{C_{Ao}}{\tau} - \frac{C_A}{\tau}. \quad (155)$$

Исто така се определуваме за солвер на диференцијални равенки (од софтверскиот пакет POLYMATH). На овој начин ќе добиеме истовремено и графички приказ на резултатите, а ќе можеме да ги менуваме вредностите за k , τ и C_{Ao} , односно да анализираме различни ситуации.

Равенката (155) ја решаваме така што ќе го погодуваме времето до кое ќе се постигне $C_{A,\text{излез}} = 0,99 C_{As} = 0,99 \cdot 0,90909 = 0,9$. Резултатите и начинот на користење на солверот се дадени подолу.

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0	0	4.2	4.2
Ca	0	0	0.9001338	0.9001338
Cao	1	1	1	1
k	0.1	0.1	0.1	0.1
tau	1	1	1	1
r	0	-0.0900134	0	-0.0900134
Cas	0.9090909	0.9090909	0.9090909	0.9090909

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

[1] $d(Ca)/d(t) = r + (Cao/tau) - (Ca/tau)$

Explicit equations as entered by the user

[1] $Cao = 1$

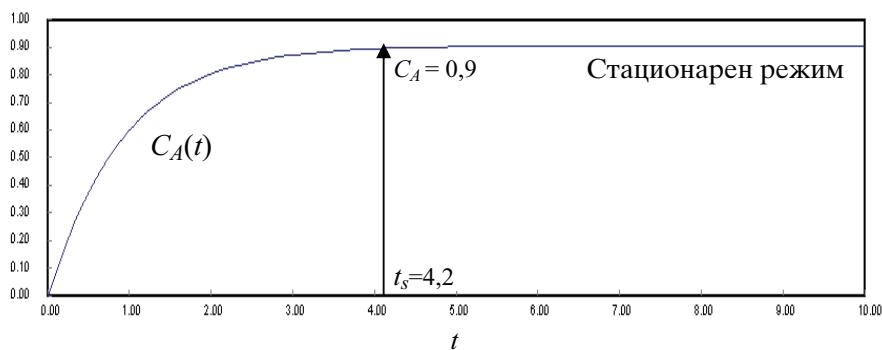
[2] $k = 0.1$

[3] $tau = 1$

[4] $r = -k \cdot Ca$

[5] $Cas = Cao / (1 + k \cdot tau)$

Значи, времето на нестационарен период на работа на реакторот кога се постигнува $C_{A,\text{излез}} = 0,99 C_{As} = 0,9$ е $t = t_s = 4,2 = 4,2 \tau$. Овој резултат, согласно со анализата на равенката (163), покажува дека реакцијата е бавна. Графичкото претставување е дадено за подолго време за да може да се разбере што би се случувало после времето $t = 4,2$, но и за да се вцрта стационарната работа на реакторот.



б) Сега решението на равенката (155),

$$\frac{dC_A}{dt} = r_A + \frac{C_{Ao}}{\tau} - \frac{C_A}{\tau}, \quad (155)$$

го повторуваме со почетен услов $C_{A,i} = C_{Ao}$. Но приближувањето до стационарната состојба во оваа варијанта треба да значи:

$$C_A = C_{As} + 1\%C_{As} = \frac{C_{A,s}}{0,99} = \frac{0,90909}{0,99} = 0,918.$$

Оваа концентрација се постигнува со $t = 2,111 = 2,111\tau$. Може да се заклучи дека со варијантата кога на почетокот концентрацијата на реактантот во реакторот е иста со влезната, до стационарна состојба се стигнува побргу отколку во варијантата кога реактантот не е присутен во реакторот! За време од $t = 10$ се постигнува $C_A = 0,90909 = C_{As}$! Еве ги резултатите (како извештај и графички):

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

<u>Variable</u>	<u>initial value</u>	<u>minimal value</u>	<u>maximal value</u>	<u>final value</u>
t	0	0	2.111	2.111
Ca	1	0.9180061	1	0.9180061
Cao	1	1	1	1
k	0.1	0.1	0.1	0.1
tau	1	1	1	1
r	-0.1	-0.1	-0.0918006	-0.0918006
Cas	0.9090909	0.9090909	0.9090909	0.9090909

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

[1] $d(Ca)/d(t) = r + (Cao/tau) - (Ca/tau)$

Explicit equations as entered by the user

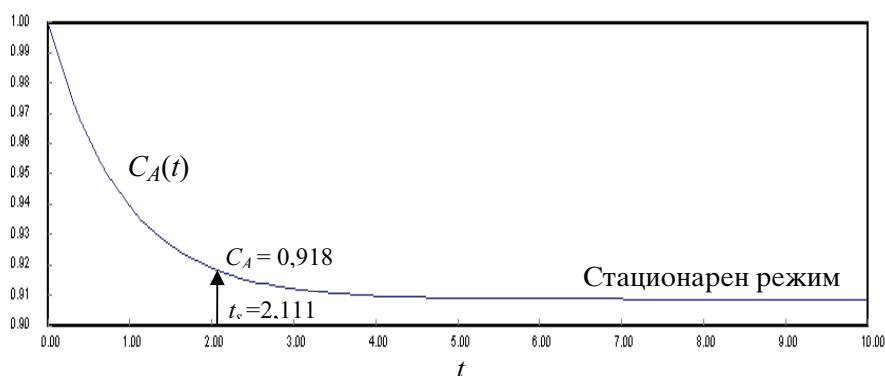
[1] $Cao = 1$

[2] $k = 0.1$

[3] $tau = 1$

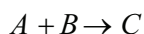
[4] $r = -k*Ca$

[5] $Cas = Cao/(1+k*tau)$



Пример 2

Реакција во течна фаза со кинетика од втор ред,



$$(-r_A) = k C_A C_B \text{ (mol/l) / min; } k = 0,07 \text{ (l/mol) / min,}$$

треба да се изведува изотермно во CSTR со волумен од $V = 200$ l. Влезната струја во реакторот е стехиометриска смеса од реактантите A и B со концентрации $C_{Ao} = C_{Bo} = 2$ mol/l, додека волуменскиот проток е $\nu_o = 10$ (l/min). Да се пресмета колку е долг периодот на нестационарна работа на реакторот за двете варијанти:

а) концентрацијата на реактантите во течната фаза во реакторот на почетокот е $C_{A,i} = C_{B,i} = 0$;

б) концентрацијата на реактантите во течната фаза во реакторот на почетокот е $C_{A,i} = C_{B,i} = C_{Ao} = C_{Bo}$.

Решение:

Прво, се пресметува концентрацијата на реактантите во стационарен режим на работа на реакторот. Без детали и објаснување, процедурата и резултатот се следните:

$$\tau = \frac{C_{Ao} - C_A}{(-r_A)} = \frac{C_{Ao} - C_A}{k C_A C_B}$$

$$C_A = C_B; \tau = V / \nu_o = (200 \text{ литри}) / (10 \text{ литри / min}) = 20 \text{ min}$$

$$20 = \frac{2 - C_A}{0,07 \cdot C_A^2} \Rightarrow C_A = C_{As} = 0,8903 \text{ mol/l}$$

$$C_{A,i} = C_{B,i} = 0; \quad C_A = 0,99 C_{As} = 0,99 \cdot 0,8903 = 0,8814 \text{ mol/l}$$

$$C_{A,i} = C_{B,i} = C_{Ao}; \quad C_A = C_{As} / 0,99 = 0,8903 / 0,99 = 0,8993 \text{ mol/l}$$

Значи, времето за приближување до стационарен режим ќе се проценува до постигнување $C_A = 0,8814 \text{ mol/l}$ или $C_A = 0,8993 \text{ mol/l}$, зависно од тоа дали почетокот на работата на реакторот ќе биде со реакциона смеса без или со реактанти.

а) и б) Користејќи го солверот за диференцијални равенки од POLYMATH за решавање на равенката

$$\frac{dC_A}{dt} = r_A + \frac{C_{Ao}}{\tau} - \frac{C_A}{\tau}, \quad (155)$$

се добиваат следниве резултати:

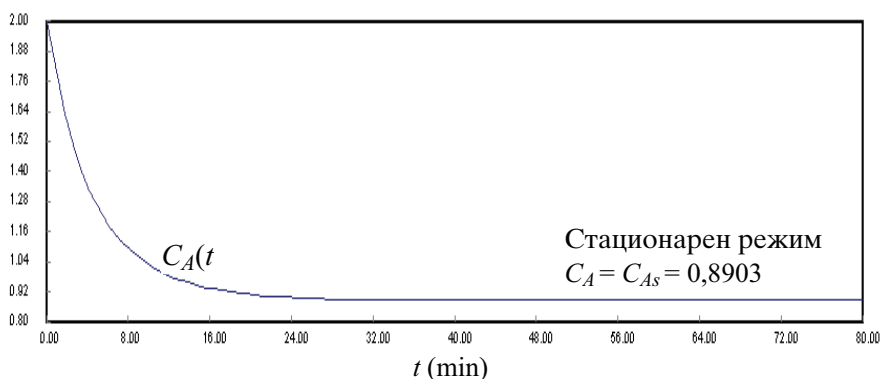
$$C_{A,i} = 0; \quad C_A = 0,8814, \quad t_s = 28,7 \text{ min} = (28,7 / 20) \approx 1,43 \tau$$

$$C_A = C_{As} = 0,8903, \quad t \approx 80 \text{ min} = 4 \tau$$

$$C_{A,i} = C_{Ao}; \quad C_A = 0,8993, \quad t_s = 25,5 \text{ min} = (25,5 / 20) \approx 1,27 \tau$$

$$C_A = 0,8903, \quad t \approx 80 \text{ min} = 4 \tau$$

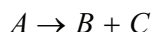
Како што се гледа од резултатите, оваа реакција е брза! За време $t = 4\tau$ концентрацијата на реактантите веќе одамна не се менува! Еве го графичкиот приказ за условот $C_{A,i} = C_{B,i} = C_{Ao} = C_{Bo}$:



Пример 3

Целта на овој пример е да се анализираат трите решенија за стационарна работа на CSTR добиени во примерот 6 од поглавјето 4.3.6. Станува збор за изотермно одвивање на неелементарна реакција во гасна фаза во CSTR со волумен $V = 60,64 \text{ m}^3$. Податоците потребни за пресметките се следните:

1) Стехиометрија и кинетика:



$$(-r_A) = \frac{k_1 C_A}{(1 + k_2 C_A)^2} \text{ (mol/m}^3\text{) / min}$$

$$k_1 = 0,253 \text{ min}^{-1}; \quad k_2 = 0,429 \text{ m}^3/\text{mol}.$$

2) Концентрацијата на реактантот и волуменскиот проток на влезот во реакторот се $C_{Ao} = 68,7 \text{ mol/m}^3$ и $v_o = 116,5 \text{ l/min}$.

Бидејќи во примерот 6 од поглавјето 4.3.6 за стационарен режим на работа на реакторот се утврдени три решенија, во овој пример тие решенија да се анализираат преку решавање на равенката на молскиот биланс за нестационарен период на работа на реакторот. Почетната (иницијална) концентрација на реактантот во смесата додадена на почетокот во реакторот да се менува од $C_{A,i} = 0$ (инертен гас) до вредност колку што е влезната концентрација $C_{A,i} = C_{Ao} = 68,7 \text{ mol/m}^3$ (чист реактант).

Решение:

Најнапред ќе го повториме решението за стационарен режим на работа на реакторот. Се определуваме за варијантата со молски концентрации наместо со степенот на конверзија. Пресметката подразбира решавање на равенката на молскиот биланс за реактантот:

$$C_{Ao}v_o - C_A v = (-r_A)V. \quad (62)$$

Во оваа равенка брзината на реакцијата се заменува со зададениот брзински израз. Волуменскиот проток е променлив (реакција во гасна фаза со променлив вкупен број молекули), поради што е потребно да се најде израз за него преку молската

концентрација на реактантот и условите на влезот во реакторот. Без да ја повторуваме постапката, само ќе го преземеме изразот (V) од примерот 6 во поглавјето 4.3.6,

$$V = \frac{2F_{Ao}}{C_{Ao} + C_A}.$$

Со замена на овој израз и изразот за брзина на реакција во равенката за дизајн (62) е добиена равенка со една непозната – излезната молска концентрација на реактантот:

$$F_{Ao} - C_A \frac{2F_{Ao}}{(C_{Ao} + C_A)} = V \frac{k_1 C_A}{(1 + k_2 C_A)^2}.$$

Со средување на оваа равенка е добиена кубната равенка:

$$k_2^2 C_A^3 + \left(\frac{k_1 V}{F_{Ao}} - k_2^2 C_{Ao} + 2k_2 \right) C_A^2 + \left(\frac{k_1 C_{Ao} V}{F_{Ao}} - 2k_2 C_{Ao} + 1 \right) C_A - C_{Ao} = 0,$$

односно со нумеричките вредности за k_1 , k_2 , V , C_{Ao} и F_{Ao} ,

$$C_A^3 - 53,6228 C_A^2 + 400,705 C_A - 373,288 = 0.$$

Решението на равенката со користење на солверот за алгебарски равенки од POLYMATH го даде следниов резултат:

$$C_{A1} = 1,086 \text{ mol/m}^3 \quad (X_1 = 0,9689)$$

$$C_{A2} = 7,657 \text{ mol/m}^3 \quad (X_2 = 0,79918)$$

$$C_{A3} = 44,88 \text{ mol/m}^3 \quad (X_3 = 0,20989)$$

За стационарен режим на работа на реакторот се добиени три решенија, значи *3 стационарни операции точки*. Прашање е кое решение е актуелно?

Во отсуство на термички ефекти, вакво решение може да биде резултат само на необичната кинетика на реакцијата. Ако се анализира зависноста $(-r_A) = f(C_A)$, ќе се констатира дека $(-r_A)$ започнува со вредност соодветна на концентрацијата C_{Ao} , потоа, со смалување на C_A , брзината расте до максимална вредност, па опаѓа до нула. Кај нормалните кинетики, со смалување на концентрацијата на реактантот брзината само опаѓа! Од друга страна,

концентраџијата на реактантот во реакторот во стационарен режим на работа може само да се намали. Оттука произлегува дека кај CSTR се можни повеќе решенија, односно стационарни состојби. Најнапред да видиме како изгледа паралелна анализа на кинетиката и изотермната работа на реакторот во стационарен режим. Ова значи да го анализираме текот на кривите $(-r_A) = f(C_A)$:

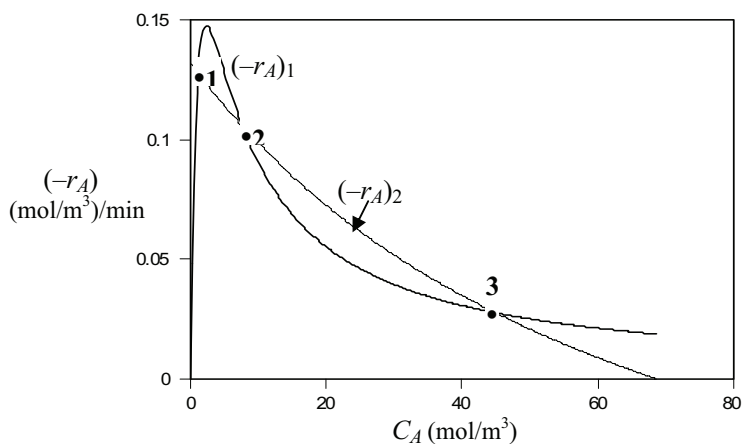
1) од кинетичкиот израз,

$$(-r_A)_1 \equiv (-r_A) = \frac{k_1 C_A}{(1 + k_2 C_A)^2},$$

2) од равенката за дизајн,

$$\begin{aligned} C_{Ao} v_o - C_A v &= (-r_A) V \\ F_{Ao} - C_A \frac{2F_{Ao}}{(C_{Ao} + C_A)} &= (-r_A) V \\ (-r_A)_2 \equiv (-r_A) &= \frac{F_{Ao}}{V} \left[1 - \frac{2C_A}{(C_{Ao} + C_A)} \right]. \end{aligned}$$

Во изразите $(-r_A)_1$ и $(-r_A)_2$ се заменуваат нумеричките вредности за брзинските константи, волуменот на реакторот и подадоците за влезната струја. Се еволуираат решенија за различни концентрации на реактантот во интервалот $C_A = 0$ до $C_A = C_{Ao} = 68,7 \text{ mol/m}^3$. Добиените решенија се претставени графички на следната слика:



Како што се гледа од сликата, помеѓу двете криви се добиени три пресечни точки. Тоа се решенијата на равенката за дизајн: секое решение е операциона точка чии координати се брзината на реакцијата и концентрацијата на реактантот! Кое од овие решенија е актуелната состојба во стационарниот CSTR не е можно да се определи само врз база на анализата на стационарниот режим на работа на реакторот. Произлегува дека анализата мора да биде базирана на равенката на молскиот биланс за нестационарна работа на реакторот, и тоа за различни почетни услови.

Имено, не е сеедно со каква содржина ќе започне работата на реакторот: дали ќе биде наполнет со чист реактант (каква што е влезната струја во реакторот) или со некој инертен гас. За да се открие влијанието на составот на почетната смеса во реакторот врз стационарните состојби, ќе го анализираме нестационарниот период на работа на реакторот со смеси со иницијални концентрации на реактантот во интервалот $C_{A,i} = 0$ до $C_{A,i} = C_{Ao} = 68,7 \text{ mol/m}^3$. Ова значи да ја решаваме равенката (154):

$$F_{Ao} - F_A + r_A V = \frac{d(C_A V)}{dt} = V \frac{dC_A}{dt}, \quad (154)$$

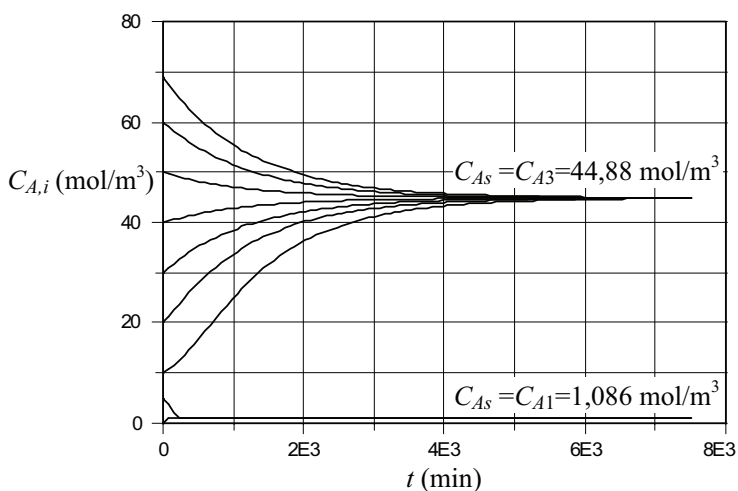
со следниве замени:

$$1) \ r_A = -\frac{k_1 C_A}{(1 + k_2 C_A)^2} \quad \text{и} \quad 2) \ F_A = C_A v = C_A \frac{2F_{Ao}}{C_{Ao} + C_A}.$$

Диференцијалната равенка (154) ја решаваме со солверот за диференцијални равенки од E-Z *Solve*. Ќе се добијат толку решенија $C_A(t)$ колку што иницијални концентрации на реактантот ќе избереме. Сите решенија во облик на криви се претставени на гафикот што следи.

Како што се гледа од гафикот, за условите на работа на реакторот од овој пример се потврдуваат како актуелни само стационарните состојби со најниската и највисоката конверзија, и тоа: 1) За иницијални концентрации на реактантот од $C_{A,i} < 5 \text{ mol/m}^3$ работата на реакторот брзо се стационарира со вредност на излезната концентрација од $C_{A,\text{излез}} = 1,086 \text{ mol/m}^3$ ($X = 0,9689$). 2) За иницијални концентрации $C_{A,i} > 10 \text{ mol/m}^3$, па сè до $68,7 \text{ mol/dm}^3$,

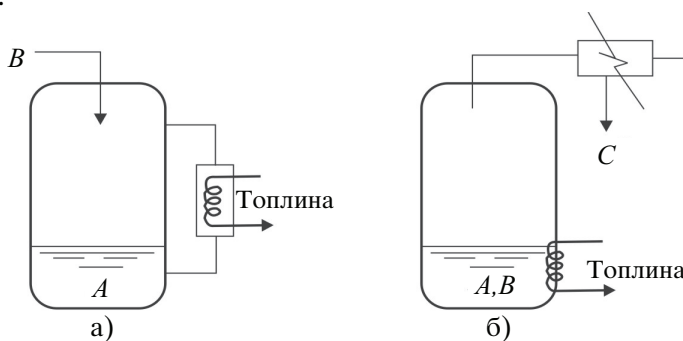
работата на реакторот бавно се стационарира со вредност на излезна концентраџија од $C_{A,\text{излез}} = 44,88 \text{ mol/m}^3$ ($X = 0,20989$). Бидејќи саканото решение е стабилна стационарна работа на реакторот со висока конверзија на реактантот, за актуелно да се одржува ваква состојба, реакторот својата работа треба да ја започне со содржина со ниска концентраџија на реактантот. Добро решение би било во почетокот реакторот да е исполнет само со инертен гас.



8.2. Полушаржни реактори (Semibatch Reactors)

Знаеме дека реакторите од резервоарски тип со мешалка речиси секогаш се со изведба која овозможува да се применуваат и за дисконтинуирана (шаржен реактор) и за континуирана (CSTR) работа. Полушаржниот реактор е исто така од резервоарски тип со мешалка, но не е типичен шаржен реактор, и тоа не во поглед на неговата конструкџија или изведба. Тие во тој поглед се исти. Разликата е во тоа што секогаш станува збор за реакции во кои учествуваат барем два реактанта, при што едниот се додава шаржно (значи дисконтинуирано, или реакторот на почетокот се полни само со едниот реактант), додека другиот реактант, сѐ додека се одвива реакџијата во реакторот, се додава континуирано. Или пак станува збор за реакции во кои еден од

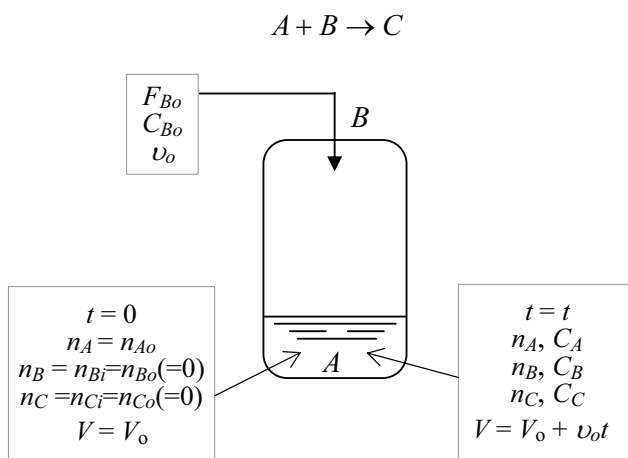
создадените продукти се одведува континуирано. Според тоа, **двајта основни џиџа џолушарџни реакџори** се: **а)** еден од реактантите се додава континуирано или **б)** еден од продуктите се одведува континуирано. За **џрвиоџ џиџ** полушарџен реактор се разликуваат три различни ситуациџ: 1) еден од двата реактанта се додава континуирано затоа џто неговата концентраџија треба да се одрџува на ниско ниво (хомогени комплексни реакции во течна фаза и формирање несакани или странични продукти), 2) кога реакцииџе се силно егзотермни едниот реактант се додава континуирано, со џто се обезбедува битната контрола на температурата на реакџиониот систем, и 3) третиот случај се реакцииџе во двофазни системи кога еден од реактантите е во гасна фаза, додека другиот реактант е во течна фаза. Тогаш гасната фаза се додава континуирано барботирајќи во шарџно додадената течна фаза. Хлорирањето и хидролизата се класични примери за овој тип полушарџни реактори. **Вџориоџ џиџ** полушарџни реактори, кога продуктот на реакџијата се одведува континуирано од системот, се однесува на **реакџивнаџа десџиџлациџа**. Станува збор за реверзибилни реакции во течна фаза кога реактантите се додаваат шарџно, додека продуктот се одведува континуирано. Како резултат на тоа рамнотеџата се поместува надесно, концентраџијата на реактантите се дрџи на повисоко ниво, а потребното време за реакџија се намалува. Типични примери за реактивна десџиџлациџа се ацетилирањето и естериџификаџата. Двата основни типа полушарџни реактори се прикажани на сликата 42.



Сл. 42. Полушарџен реактор.

- а) Континуирано доведување на реактант.
б) Континуирано одведување на продукт

Вниманието понатаму ќе го насочиме на реакции кои се случуваат во течна фаза кога еден од реактантите се додава континуирано со константен молски проток. Шематски дијаграм на ваков полушаржен реактор, во кој се случува реакција во течна фаза со стехиометрија, $A + B \rightarrow C$ е прикажан на сликата 43. На шемата, исто така, се претставени потребните елементи за составување на молските биланси.



Сл. 43. Полушаржен реактор: молски биланси

Математичкото изразување на тоа што се случува во реакторот значи да ја изведеме **равенката за дизајн на полушаржен реактор**. И за овој тип реактор равенката за дизајн се изведува преку молските биланси на учесниците во реакцијата. Што е решение или што се пресметува со равенката за дизајн?

Да се потсетиме прво на **дизајн на изотермен шаржен реактор** (види го поглавјето 3), а тоа значи да се определи колку долго треба да се случува реакцијата за да се постигне сакан или проектиран досег на реакција, односно степен на конверзија. За математичка формулација на изотермната работа на реакторот беа потребни равенките на молските биланси на сите учесници во реакцијата или само една равенка на молскиот биланс на избраниот учесник како база за пресметки. Вториов приод е

вообичаен за простите реакции кои се опишуваат со една стехиометриска равенка и еден брзински израз (независно од обликот на зависноста на брзината на реакцијата од концентрациите на релевантните учесници). Обично учесникот што се избира е клучен реактант (ако се повеќе) или еден единствен реактант. *Равенкаџа на молскиот џиланс на клучниот/избраниот реакџант е и равенкаџа за дизајн на шаржен реакџор и џаа е диференцијална равенка.* Тоа што е карактеристично за шаржниот реактор е дека може да биде со различна конструкција во смисла да може или да не може да се менува неговиот работен волумен. Секако, ова беше важно само за реакциите во гасна фаза со променлив вкупен број молови. Ако ова потсетување за шаржен реактор е потребно за да се изведе равенката за дизајн на полшаржен реактор, тогаш интересен е само шаржниот реактор со фиксен работен волумен или, како што обично се изразуваме, шаржниот реактор со константен волумен!

Под дизајн на изоџермен џроџочен реакџор од резервоарски тип – **CSTR** (види го поглавјето 4) се подразбира користење на релацијата помеѓу волуменот на реакторот, влезниот проток на клучниот реактант, брзината на реакцијата и излезната конверзија. Таа релација е равенката за дизајн на овој тип реактор која, исто така, произлезе од молскиот биланс на клучниот реактант. *Равенкаџа за дизајн е алџебарска равенка.*

Кај *џолушаржниот реакџор*, кога шаржно се додава само едниот реактант, додека другиот се додава во текот на реакцијата со константен волуменски проток, за математичко изразување на тоа што се случува во реакторот е потребно да се дефинираат молските биланси на сите учесници во реакцијата. Но зависно од тоа дали реакцијата е реверзибилна (брзината зависи од концентрациите и на реактантите и на продуктите) или иреверзибилна (брзината зависи само од концентрациите на реактантите), како и од тоа дали молските биланси се изразени преку молските концентрации, преку количините во молови или пак преку степенот на конверзија, бројот на билансни равенки може да биде и помал од бројот на учесниците во реакцијата. Во секој случај е потребно да се состави и стехиометриска таблица! Дали и таа ќе се разликува од стехиометриските таблица за шаржен реактор и CSTR?

Од ова размислување произлегува дека **равенката за дизајн на изотермен полушаржен реактор** всушност **се молскиот биланс**. Тоа што треба да се нагласи пред да ги напишеме молските биланси е дека **волуменот на течната фаза во реакторот се менува со времето** поради додавањето на нови и нови количини од другиот реактант. Во шаржниот реактор волуменот на течната реакциона смеса останува константен и покрај случувањето на реакцијата. Ова значи дека полушаржниот реактор со одреден работен волумен не може да работи, условно, бесконечно: ќе се преполни! Како заклучок, кај полушаржниот реактор поради случувањето на реакцијата со времето се менуваат и составот на смесата и нејзиниот волумен. Промената на составот со времето е континуирана, од што следува дека билансните равенки ќе бидат диференцијални или дека **равенката за дизајн на полушаржен реактор е систем од диференцијални равенки** или **само една диференцијална равенка**. Со решавање на билансните равенки се пресметува времето потребно да се постигне проектирана конверзија на шаржно додадениот реактант. Димензиите, т.е. волуменот на реакторот нема да има влијание врз времето на реакцијата (идеално мешање!). Но волуменот ќе зависи само од тоа колкави количини продукт треба да се произведат во дефинирано време со ваков реактор.

8.2.1. Равенка за дизајн на полушаржен реактор преку молски концентрации

Равенката за дизајн ќе биде претставена: 1) **со два молски биланса**, за двата реактанта, ако реакцијата е **иреверзибилна** (брзината на реакцијата зависи само од концентрациите на реактантите). Со решавање на системот од двете диференцијални равенки се пресметуваат концентрациите на реактантите како функција од времето. Концентрациите на продуктите потоа се пресметуваат од стехиометриска таблица; или 2) **со молски биланси на сите учесници** во реакцијата ако таа е **реверзибилна** (брзината на реакцијата ги вклучува, односно зависи од концентрациите на сите учесници). Во оваа варијанта концентрациите на сите учесници се добиваат одеднаш и не е неопходна стехиометриска таблица. Сепак, без разлика на тоа дали реакцијата е

иреверзибилна или реверзибилна и дали брзинскиот израз ги содржи или не концентрациите на сите учесници во реакцијата, секогаш кога равенката за дизајн се изразува преку молските концентрации и кога се користи некој од многуте солвери за решавање на обични диференцијални равенки, упатно е да се состави систем од толку диференцијални равенки колку што се учесници! И, ќе видиме подоцна, овие молски биланси нема да бидат диференцијални равенки со променливи кои можат да се раздвојат.

Да се вратиме на нашиот пример, на реакцијата $A + B \rightarrow C$, односно на реакцијата во која учествуваат два реактанта, при што A се додава шаржно, додека B се додава со константен проток. Да земеме, прво, дека реакцијата е иреверзибилна со елементарна кинетика. Ова значи дека брзината на реакцијата ќе зависи линеарно и од концентрацијата на шаржно додадениот реактант и од концентрацијата на реактантот кој се додава континуирано и, конечно, ќе биде од вкупно втор ред.

За поставување молски биланси на учесниците во реакцијата во полушаржен реактор ќе тргнеме од општиот молски биланс за систем со макроскопски волумен (идеално мешање, нема просторни промени):

$$F_{io} - F_i + r_i V = \frac{dn_i}{dt}. \quad (6)$$

За очекување е дека **молскиот биланс на реакцијата A додаден шаржно** ќе има ист облик како за шаржен реактор. Разликата ќе биде само во изразувањето на волуменот на реакционата смеса во реакторот, тој ќе биде временски променлив. Но **молскиот биланс на реакцијата B додаван континуирано** ќе мора да го содржи и членот влез во реакторот!

Молски биланс на реакцијата A :

$$r_A V(t) = \frac{dn_A}{dt}. \quad (7_A) / (168)$$

Молски биланс на реакцијата B :

$$F_B = 0 \Rightarrow F_{Bo} + r_B V(t) = \frac{dn_B}{dt}. \quad (169)$$

Молските биланси (168) и (169) ќе се изразат преку молските концентрации со помош на следниве релации и операции:

$$C_i = \frac{n_i}{V}; \quad V = V(t); \quad n_i = n_i(t) \Rightarrow C_i = C_i(t). \quad (170)$$

Изводите во билансите (168) и (169) се комбинираат со релацијата (170), се извршува диференцирањето и се добива:

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{d(C_A V)}{dt} = C_A \frac{dV}{dt} + V \frac{dC_A}{dt}, \quad (171)$$

$$\frac{dn_B}{dt} = \frac{d(C_B V)}{dt} = C_B \frac{dV}{dt} + V \frac{dC_B}{dt}. \quad (172)$$

Потребната релација $V(t)$ се добива со масен биланс на целиот систем: (влез) – (излез) = (акумулација на маса во реакторот),

$$\rho_o v_o - 0 = \frac{d(\rho V)}{dt}. \quad (173)$$

Решението на равенката (173) за реакција во течна фаза изведена изотермно кога $\rho = \rho_o = \text{const.}$ е следното:

$$v_o = \frac{dV}{dt} \Rightarrow v_o \int dt = \int dV \Rightarrow V = V(t) = V_o + v_o t. \quad (174)$$

Во решението (174) V_o е почетниот волумен на течната фаза на реактантот A во реакторот! Впрочем, за реакции во течна фаза, кога густината не се менува битно со промена на температурата, линеарната зависност на волуменот на реакционата смеса со времето може да се добие едноставно како: (маса на смеса во реакторот во време t) = (маса во реакторот во време $t = 0$) + (додавана маса),

$$m_{\text{смеса}} = m_{\text{смеса},o} + \rho_o v_o t$$

$$m = \rho V; \quad \rho = \text{const.} \quad (174)$$

$$\rho V = \rho_o V_o + \rho_o v_o t \Rightarrow V = V_o + v_o t.$$

Понатаму, изразите (174) ги заменуваме во равенките (171) и (172):

$$\frac{dn_A}{dt} = C_A \frac{dV}{dt} + V \frac{dC_A}{dt} = \nu_o C_A + V(t) \frac{dC_A}{dt}, \quad (175)$$

$$\frac{dn_B}{dt} = C_B \frac{dV}{dt} + V \frac{dC_B}{dt} = \nu_o C_B + V(t) \frac{dC_B}{dt}. \quad (176)$$

Изводите (175) и (176) ги заменуваме во билансните равенки (168) и (169), со чие средување се добиваат конечни облици на молските биланси на реактантите во изрази на молските концентрации:

$$\frac{dC_A}{dt} = r_A - \frac{\nu_o C_A}{V(t)}. \quad (177)$$

Равенката (177) е обликот што ќе биде внесуван во солверите за диференцијални равенки потсетувајќи се дека r_A е брзина на формирање на реактантот A , а таа е негативна. Ако сепак равенката (177) ја напишеме преку брзината на трошење на реактантот A , $(-r_A)$, таа ќе изгледа вака:

$$-\frac{dC_A}{dt} = (-r_A) + \frac{\nu_o C_A}{V(t)}. \quad (177_1)$$

За реактантот B ќе ја добиеме равенката:

$$\frac{dC_B}{dt} = \frac{F_{Bo}}{V(t)} + r_B - \frac{\nu_o C_B}{V(t)}, \quad (178)$$

во која r_B е брзина на формирање на B , а таа е негативна. Конечен облик на равенката (178) се добива со замената $F_{Bo} = C_{Bo}\nu_o$:

$$\frac{dC_B}{dt} = r_B + \frac{\nu_o (C_{Bo} - C_B)}{V(t)}. \quad (179)$$

Во равенката (179) C_{Bo} е концентрација на реактантот B во влезната струја! Ова е равенката што ќе биде внесувана во солверите за диференцијални равенки.

Системот од диференцијални равенки кои ги опишуваат промените на концентрациите на реактантите со времето во полушаржниот реактор се равенките (177) и (179).

Овој систем равенки е доволен и се решава доколку брзинскиот израз ги вклучува само концентрациите на реактантите! Ова е случај со разгледуваната реакција, таа е иреверзибилна со елементарна кинетика. Инаку би биле потребни дополнителни билансни равенки за други учесници кои би се појавиле во брзинскиот израз.

Потребниот **почетен услов** се дефинира со нумерички вредности на концентрациите на реактантите во реакторот на почетокот:

$$\begin{aligned} t = 0 \Rightarrow C_A = C_{Ai} \equiv C_{Ao}, \\ C_B = C_{Bi} = 0. \end{aligned} \quad (180)$$

Сега се поставува прашањето како ќе се пресмета концентрацијата на продуктот C . Исто така, можеби ќе посакаме информација за степенот на конверзија на реактантот A . На првото прашање одговорот е: 1) Ќе се додаде уште една диференцијална равенка – молски биланс на продуктот C , или 2) ќе се примени стехиометриска таблица. На второто прашање одговорот е дека кон системот од диференцијални равенки ќе се додаде уште една алгебарска равенка со која се дефинира **степеној на конверзија**:

$$X_A \equiv X(t) = \frac{n_{Ao} - n_A}{n_{Ao}} = \frac{C_{Ao}V_o - C_A V(t)}{C_{Ao}V_o}. \quad (181)$$

За разгледуваната реакција, третата **диференцијална равенка која ја опишува промената на концентрацијата на продуктој C во реакторот** се добива на ист начин како за реактантите. Еве ја процедурата и крајниот облик на равенката:

$$\begin{aligned} r_C V(t) = \frac{dn_C}{dt} = \frac{d(C_C V)}{dt} = C_C \frac{dV}{dt} + V(t) \frac{dC_C}{dt} = C_C v_o + V(t) \frac{dC_C}{dt}, \\ \frac{dC_C}{dt} = r_C - \frac{v_o C_C}{V(t)}. \end{aligned} \quad (182)$$

Во равенката (182) r_C е брзина на формирање на продуктот и е позитивна.

Брзината на реакцијата во однос на секој учесник се добива со стехиометриска корелација на брзини, а за разгледуваниот пример ќе изгледа вака:

$$\frac{r_A}{\nu_A} = \frac{r_B}{\nu_B} = \frac{r_C}{\nu_C} \Rightarrow \frac{r_A}{-1} = \frac{r_B}{-1} = \frac{r_C}{1},$$

$$(-r_A) = (-r_B) = r_C = kC_A C_B. \quad (183)$$

Ако равенката (182) се додаде кон системот диференцијални равенки (177) и (179), а почетниот услов се дополни со $C_C = C_{Ci} = 0$, тогаш системот од диференцијални равенки (177), (179) и (182), заедно со алгебарските равенки (174) и (181), и корелацијата на брзините заедно со брзинскиот израз (183), се сите потребни внесувања во солверот за диференцијални равенки:

$$\frac{dC_A}{dt} = r_A - \frac{\nu_o C_A}{V(t)} \quad (177)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = r_B + \frac{\nu_o (C_{Bo} - C_B)}{V(t)} \quad (179)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = r_C - \frac{\nu_o C_C}{V(t)} \quad (182)$$

$$V = V(t) = V_o + \nu_o t \quad (174)$$

$$X_A \equiv X(t) = \frac{C_{Ao} V_o - C_A V(t)}{C_{Ao} V_o} \quad (181)$$

$$(-r_A) = (-r_B) = r_C = kC_A C_B \quad (183)$$

Почетен услов:

$$t = 0 \Rightarrow \begin{aligned} C_A &= C_{Ai} \equiv C_{Ao} \\ C_B &= C_{Bi} = 0 \\ C_C &= C_{Ci} = 0 \end{aligned} \quad (180)$$

Исто така, во солверот треба да се внесат и нумеричките вредности за V_o , ν_o , C_{Bo} , k , како и времето до кое треба да се изврши интегрирањето, односно решавањето на диференцијалните равенки, $t = t_{\text{крај}}$.

Резултат на решавањето се информациите за временската промена на сите концентрации, како и на волуменот на реакционата смеса и на степенот на конверзија.

8.2.2. Стехиометриска таблица за полушаржен реактор

Веќе беше размислувано околу разликите помеѓу стехиометриската таблица за полушаржен реактор и тие за шаржен реактор и CSTR. Разликата ќе се однесува на спецификацијата на почетниот и влезниот услов: за реактантот A тоа ќе бидат неговите почетни молови во смесата која се додава шаржно во реакторот; за реактантот B условот ќе биде почетно-влезен, бидејќи овој реактант може но не мора да биде присутен во смесата во реакторот на почетокот, но секако ќе се додава на влезот во реакторот; за продуктите на реакција се дефинира почетен услов кој природно ќе значи нула молови на продуктите.

Избирајќи го шаржно додадениот реактант A како база за пресметки, стехиометриската таблица за реакцијата $A+B \rightarrow C$ ќе изгледа вака:

1	2	3	4	5	6*	7*
	Почеток во реактор $n_{i,i}$	Влез во реактор F_{io}	Почеток + Влез	$n_i(\xi)$	$n_i(n_A)$	$n_i(X)$
A	$n_{Ai} = n_{Ao}$	$F_{Ao} = 0$	n_{Ao}	$n_A = n_{Ao} - \xi$	$n_A = n_A$	$n_A = n_{Ao}(1 - X)$
B	n_{Bi}	F_{Bo}	$n_{Bi} + F_{Bo}t$	$n_B = (n_{Bi} + F_{Bo}t) - \xi$	$n_B = (n_{Bi} + F_{Bo}t) - (n_{Ao} - n_A)$	$n_B = (n_{Bi} + F_{Bo}t) - n_{Ao}X$
C	$n_{Ci} = 0$	$F_{Co} = 0$	0	$n_C = \xi$	$n_C = (n_{Ao} - n_A)$	$n_C = n_{Ao}X$

* За формирање на колоните 6 и 7 употребени се релациите:

$$1) n_A = n_{Ao} - \xi \Rightarrow \xi = n_{Ao} - n_A,$$

$$2) X = \frac{n_{Ao} - n_A}{n_{Ao}} \Rightarrow \xi = n_{Ao}X.$$

За да се изведат изразите за молските концентрации, колоните 6 или 7 се делат со временски променливиот волумен:

Колона 6: $C_i(n_A, t) = \frac{n_i(n_A)}{V(t)}, \quad V(t) = V_o + v_o t;$

Колона 7: $C_i(X, t) = \frac{n_i(X)}{V(t)}, \quad V(t) = V_o + v_o t.$

Се добиваат следниве 2 дополнителни колони на стехиометриската таблица:

8	9
$C_i(n_A, t) = \frac{n_i(n_A)}{V(t)} \equiv C_i(C_A, t)$	$C_i(X, t) = \frac{n_i(X)}{V(t)}$
$C_A = \frac{n_A}{V(t)} \equiv C_A$	$C_A = \frac{n_{Ao}(1-X)}{V(t)} = \frac{n_{Ao}(1-X)}{V_o + v_o t}$
$C_B = \frac{(n_{Bi} + F_{Bo}t) - (n_{Ao} - n_A)}{V(t)}$ $= \frac{(n_{Bi} + F_{Bo}t)}{V(t)} - \frac{C_{Ao}V_o}{V(t)} + C_A$	$C_B = \frac{(n_{Bi} + F_{Bo}t) - n_{Ao}X}{V(t)}$ ----- $n_{Bi} = 0,$ $C_B = \frac{F_{Bo}t - n_{Ao}X}{V_o + v_o t}$
$C_C = \frac{(n_{Ao} - n_A)}{V(t)} = \frac{C_{Ao}V_o}{V(t)} - C_A$	$C_C = \frac{n_{Ao}X}{V(t)} = \frac{n_{Ao}X}{V_o + v_o t}$

Забелешки:

1) Составената стехиометриска таблица се однесува на разгледуваната реакџија, со еден продукт, C. За секоја друга стехиометрија таблицата се изведува по иста методологија!

2) Комплетната стехиометриска таблица може да се примени за секоја варијанта на решавање на равенките што ја опишуваат работата на полушаржниот реактор: со 2 или со 3 диференцијални равенки. Секој ред од колоните 6, 7, 8 и 9 може да биде потребен при поставување или решавање на проблемот.

8.2.3. Равенка за дизајн на полушаржен реактор преку количини во молови

Равенката за дизајн ќе претставува систем од равенки на молските биланси за сите учесници во реакџијата (или со билансите само за реактантите, зависно од типот на реакџијата).

Молските биланси ќе бидат со изворниот облик. За разгледуваната реакција тоа се равенките (168), (169) и појдовната равенка за изведување на равенката (182):

$$\begin{aligned}r_A V(t) &= \frac{dn_A}{dt} \\ F_{Bo} + r_B V(t) &= \frac{dn_B}{dt} \\ r_C V(t) &= \frac{dn_C}{dt}\end{aligned}\quad (184)$$

Што е потребно за да се реши овој систем диференцијални равенки?

1) Да се дефинира почетниот услов:

$$t = 0: \quad n_A = n_{Ao}; \quad n_B = n_{Bi} (= 0); \quad n_C = n_{Ci} = 0.$$

2) Да се заменат сите членови преку бројот молови на A , B и C , односно молските концентрации во брзинскиот израз се заменуваат вака:

$$C_A = \frac{n_A}{V(t)}; \quad C_B = \frac{n_B}{V(t)}; \quad C_C = \frac{n_C}{V(t)} \quad \text{со} \quad V(t) = V_o + v_o t.$$

3) Да се примени релацијата за брзините:

$$(-r_A) = (-r_B) = r_C = k C_A C_B.$$

4) Да се внесат нумеричките вредности за V_o , v_o , k и F_{Bo} .

За разгледуваната реакција по сите замени се добива следниов систем од диференцијални равенки:

$$\begin{aligned}\frac{dn_A}{dt} &= -k \frac{n_A n_B}{V_o + v_o t} \\ \frac{dn_B}{dt} &= -k \frac{n_A n_B}{V_o + v_o t} + F_{Bo} \\ \frac{dn_C}{dt} &= k \frac{n_A n_B}{V_o + v_o t}\end{aligned}\quad (185)$$

Ако сепак сакаме податоци за молските концентрации или степенот на конверзија, тие изрази се додаваат како допол-

нителни експлицитни равенки во солверот во кој се внесени диференцијалните равенки (185)!

Забелешка: Ако врз системот од диференцијални равенки (185) се применат податоците од колоната 6 од стехиометриската таблица, тие ќе се претворат во една диференцијална равенка! Значи, била потребна стехиометријата! Докажи!

8.2.4. Равенка за дизајн на полушаржен реактор преку степенот на конверзија

Равенката за дизајн на полушаржен реактор преку степенот на конверзија ќе биде претставена само со една диференцијална равенка. Оваа равенка ќе ја опишува промената на конверзијата со времето, независно од типот на реакцијата (иреверзибилна или реверзибилна, само да е проста, односно чија целост се дефинира со една стехиометриска равенка и со еден брзински израз!). Степенот на конверзија го дефинираме со изразот (181), ја имаме стехиометриската таблица! Сè што е потребно понатаму за да се изведе равенката за дизајн преку конверзија е да се применат податоците од колоната 7 од стехиометриската таблица во системот од молските биланси (184):

$$\begin{aligned} r_A V(t) &= \frac{dn_A}{dt} \\ F_{Bo} + r_B V(t) &= \frac{dn_B}{dt} \\ r_C V(t) &= \frac{dn_C}{dt} \end{aligned} \quad (184)$$

Најнапред се диференцираат изразите од колоната 7:

$$\begin{aligned} \frac{dn_A}{dt} &= -n_{Ao} \frac{dX}{dt} \\ \frac{dn_B}{dt} &= F_{Bo} - n_{Ao} \frac{dX}{dt} \\ \frac{dn_C}{dt} &= n_{Ao} \frac{dX}{dt} \end{aligned} \quad (186)$$

Потоа равенките (184) се комбинираат со изводите (186):

$$\begin{aligned}n_{Ao} \frac{dX}{dt} &= (-r_A)V(t) \\n_{Ao} \frac{dX}{dt} &= (-r_B)V(t) \\n_{Ao} \frac{dX}{dt} &= r_C V(t)\end{aligned}\tag{187}$$

Сите равенки се исти бидејќи е користена стехиометриската таблица која е составена врз база на општата стехиометриска корелација. Потсетувајќи се на корелација за брзините:

$$(-r_A) = (-r_B) = r_C = kC_A C_B, \tag{183}$$

конечно е јасно дека е потребна само една од равенките (187):

$$\frac{dX}{dt} = \frac{1}{n_{Ao}} (-r_A)V(t) = \frac{1}{n_{Ao}} kC_A C_B V(t). \tag{188}$$

Сè што е потребно за комплетирање на равенката (188) е да се преземат податоците од колоната 9 од стехиометриската таблица!

Решението на равенката (188) е информацијата за промената на конверзијата на шаржно додадениот реактант со времето. Потребниот почетен услов е: $t = 0$; $X = 0$. Иако е една и обична диференцијална равенка, не може да се реши со методот раздвојување на променливите, бидејќи на десната страна од равенката се појавуваат комбинирани и времето и конверзијата (во C_A и C_B)!

Ако сакаме и други информации, на пример за составот на смесата преку количини во молови или преку молски концентрации, во солверот за диференцијални равенки, покрај равенката (188) и почетниот услов, ги додаваме и експлицитните изрази за овие величини како што се опишани во стехиометриската таблица!

8.2.5. Реверзибилни реакции во полушаржен реактор.

Рамнотежна конверзија

Равенките за дизајн на полушаржен реактор во кој се изведува проста реверзибилна реакција се исти како за иреверзибилна реакција со иста стехиометриска шема.

Ако реакцијата $A + B \rightarrow C$ се разгледува како реверзибилна, $A + B \rightleftharpoons C$, равенките за дизајн ќе бидат исти како за иреверзибилната реакција:

1) Равенките за дизајн преку молски концентрации:

$$\frac{dC_A}{dt} = r_A - \frac{\nu_o C_A}{V(t)} \quad (177)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = r_B + \frac{\nu_o (C_{Bo} - C_B)}{V(t)} \quad (179)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = r_C - \frac{\nu_o C_C}{V(t)} \quad (182)$$

2) Равенките за дизајн преку молови:

$$\begin{aligned} \frac{dn_A}{dt} &= r_A V(t) \\ \frac{dn_B}{dt} &= F_{Bo} + r_B V(t) \\ \frac{dn_C}{dt} &= r_C V(t) \end{aligned} \quad (184)$$

3) Равенката за дизајн преку степенот на конверзија:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{1}{n_{Ao}} (-r_A) V(t) \quad (188)$$

Различен е само брзинскиот израз, но не и корелацијата на брзините:

$$(-r_A) = (-r_B) = r_C = k_1 C_A C_B - k_2 C_C. \quad (189)$$

Независно за кои равенки за дизајн ќе се определиме, стехиометриската таблица, што е веќе составена за истата реакција како иреверзибилна, е иста. Всушност, за првиот и вториот сет равенки нема да биде потребна, освен ако не сакаме информација за моловите во првиот случај или молските концентрации во вториот случај. Ако се определиме за равенката за дизајн преку конверзија, тогаш колоната 9 од стехиометриската таблица ќе биде неопходна за брзинскиот израз да се претстави преку

степенот на конверзија. Исто така, оваа колона, како дополнителни изрази, ќе биде потребна ако ја сакаме и информацијата за концентрациите.

Почетните услови за решавање на равенките се следните:

$$t = 0: \quad \begin{array}{lll} 1) & C_A = C_{Ao} & 2) & n_A = n_{Ao} & 3) & X = 0 \\ & C_B = C_{Bi} (= 0) & & n_B = n_{Bi} (= 0) & & \\ & C_C = C_{Ci} = 0 & & n_C = n_{Ci} = 0 & & \end{array}$$

Равенките ќе се решаваат/интегрираат до постигнување рамнотежа!

Сега логично се поставува прашањето дали рамнотежната состојба во реакциониот систем во реакторот ќе се менува со времето? Знаеме дека кај реверзибилните реакции, за дефинирани почетни услови (состав, температура, притисок), рамнотежната состојба е еднозначно определена. Во полушаржниот реактор во кој реакцијата се случува изотермно и изобарно би требало рамнотежната состојба да зависи само од почетниот состав! Но бидејќи почетниот состав постојано ќе се менува поради континуираното додавање на реактантот *B* (види ја стехиометриската таблица, колоната 4), со времето ќе се менува и рамнотежната состојба!

За да се докаже ова тврдење, условот за рамнотежа ќе го примениме на разгледуваната реакција и ќе видиме што ќе се добие за **рамнотежната конверзија**. Ги користиме равенката (189) и податоците од колоната 9 од стехиометриската таблица:

$$(-r_A) = 0 \Rightarrow K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_C^*}{C_A^* C_B^*} = \frac{\frac{n_{Ao} X^*}{V(t)}}{\frac{n_{Ao}(1-X^*)}{V(t)} \frac{[(n_{Bi} + F_{Bo}t) - n_{Ao}X^*]}{V(t)}}.$$

Земајќи дека $n_{Bi} = 0$, а $V(t) = V_o + v_o t$, со средување на изразот се добива:

$$K = \frac{X^* (V_o + v_o t)}{(1 - X^*)(F_{Bo}t - n_{Ao}X^*)}. \quad (190)$$

Потсетувајќи се дека рамнотежната константа е функција само од температурата, $K = K(T)$, но дека рамнотежната состојба зависи и од почетниот состав, согласно со изразот (190) произлегува дека во полушаржниот реактор рамнотежната конверзија ќе зависи и од времето! Од очигледната квадратна равенка за рамнотежната конверзија согласно со изразот (190) се добива следново:

$$X^* = \frac{[K(n_{Ao} + F_{Bo}t) + (V_o + v_o t)] - \sqrt{[K(n_{Ao} + F_{Bo}t) + (V_o + v_o t)]^2 - 4K^2 n_{Ao} F_{Bo}t}}{2Kn_{Ao}} \quad (191)$$

Забелешка: Изразот (191) е едното, логично, решение на квадратната равенка (190)!

Како што се гледа од изразот (191), **рамнотежниот конверзија** зависи од времето, и тоа така што **расте со времето – рамнотежниот се поместува надесно!** Зошто е тоа така? Само поглед на $F_{Bo}t$ и сè е јасно: овој производ е замена за почетна концентрација на реактантот B ! Таа со времето се менува, почнува од нула и потоа расте, бидејќи во системот континуирано се внесуваат нови количини B . Со тоа се зголемува и волуменот на реакционата смеса (членот $v_o t$), што значи дека имаме две временски зависни места во изразот (191), кои за шаржен или проточен систем би биле константни (почетна количина или влезен проток!). Токму поради континуираната промена на почетниот услов во системот (зголемување на количината на B), и рамнотежата континуирано ќе се поместува од нула кон повисоки конверзии. Ова ќе се случува додека има смисла, а тоа е моментот кога ќе се потроши шаржно додадениот реактант A . Во тој момент и рамнотежната конверзија и конверзијата пресметана со равенката за дизајн ќе се изедначат со единица, $X^* = X = 1,0$.

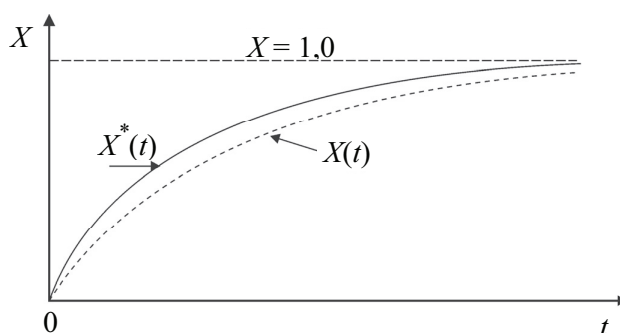
За да се добие слика за истовремените промени на операционата и рамнотежната конверзија на шаржно додадениот реактант, изразот (191) се решава истовремено со равенката за дизајн на полушаржен реактор за разгледуваната реверзибилна реакција преку изрази на конверзија. Оваа равенка се добива со

примена на равенката (188) комбинирана со брзинскиот израз (189) и со примена на податоците од колоната 9 од стехиометриската таблица:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{1}{n_{Ao}} (-r_A) V(t) = \frac{1}{n_{Ao}} (k_1 C_A C_B - k_2 C_C) (V_o + v_o t),$$

$$\frac{dX}{dt} = k_1 \left(\frac{(1-X)[(n_{Bi} + F_{Bo}t) - n_{Ao}X]}{(V_o + v_o t)} - \frac{X}{K} \right); \quad K = \frac{k_1}{k_2}. \quad (192)$$

На сликата 44 графички се прикажани решенијата на равенката (191), $X^*(t)$, и на равенката (192), $X(t)$. Како што се гледа од сликата, а согласно со изразот (191) и почетниот услов за решавање на равенката (192), во време $t = 0$ рамнотежната конверзија и операционата конверзија се нула. Потоа, за секое време, рамнотежната конверзија природно ќе биде повисока од операционата конверзија. Двете конверзии ќе се изедначат кога ќе се потроши целата количина на шаржно додадениот реактант.

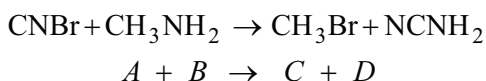


Сл. 44. Графичко претставување на зависностите $X^*(t)$ и $X(t)$ во полушаржен реактор

8.2.6. Примери за полушаржни реактори

Пример 1

Метилбромид е продукт на иреверзибилна реакџија во течна фаза помеѓу бромцијанид (CNBr) и метиламин (CH_3NH_2):



Реакцијата е со елементарна кинетика и се изведува во полушаржен реактор, изотермно. При избраната температура за изотермна работа на реакторот брзинската константа има вредност $k = 2,2 \text{ (dm}^3/\text{mol)/s}$.

Во реакторот шаржно се додава воден раствор на реактантот A со концентрација $C_{Ao} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$ и во количина од 5 dm^3 . Реактантот B се додава континуирано со волуменски проток од $\nu_o = 0,05 \text{ dm}^3/\text{s}$ и со концентрација $C_{Bo} = 0,025 \text{ mol/dm}^3$.

Да се пресметаат $C_i(t)$ и $r_i(t)$ со користење на солверот за диференцијални равенки од софтверскиот пакет POLYMATH. Добиените резултати да се анализираат.

Решение:

За решавање на проблемот ќе го избереме системот од молски биланси (равенката за дизајн за полушаржен реактор) преку молските концентрации. Во овој пример учесници во реакцијата се четири и толку молски биланси треба да се состават.

За реактантите тоа ќе бидат равенки исти како равенките (177) и (179):

$$\frac{dC_A}{dt} = r_A - \frac{\nu_o C_A}{V(t)} \quad (1)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = r_B + \frac{\nu_o (C_{Bo} - C_B)}{V(t)} \quad (2)$$

За продуктите се составуваат 2 нови равенки како равенката (182):

$$\frac{dC_C}{dt} = r_C - \frac{\nu_o C_C}{V(t)} \quad (3)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = r_D - \frac{\nu_o C_D}{V(t)} \quad (4)$$

Бидејќи двата продукта се со исти стехиометриски коефициенти, равенките (3) и (4) се идентични.

Брзинскиот израз и релацијата помеѓу брзините, за разгледуваната реакција земена како елементарна, изгледаат вака:

$$\begin{aligned}(-r_A) &= k C_A C_B \\ (-r_A) &= (-r_B) = r_C = r_D \equiv r.\end{aligned}\quad (5)$$

Кон четирите диференцијални равенки за молските биланси, покрај брзинските изрази, се додава и равенката за променливиот со времето волумен во реакторот:

$$V = V(t) = V_o + v_o t, \quad (6)$$

како и изразот за степенот на конверзија, ако ја сакаме и оваа информација:

$$X_A \equiv X(t) = \frac{C_{Ao}V_o - C_A V(t)}{C_{Ao}V_o}. \quad (7)$$

Со оглед на тоа дека во брзинскиот израз се вклучени само концентрациите на реактантите, можеме да го решаваме системот од две диференцијални равенки – равенките (1) и (2), заедно со брзинскиот израз (5) и нумеричките вредности за брзинската константа k , влезната концентрација на B , влезниот волуменски проток на B и почетниот волумен на шаржно додадениот раствор со реактантот A . Кон овие податоци се додава почетниот услов:

$$t = 0: \quad C_A = C_{Ao}; \quad C_B = C_{Bi} = 0; \quad C_{Ci} = C_{Di} = 0.$$

Како резултат на решавањето на равенките ќе се добие информација за временската промена на молските концентрации на реактантите и за временската промена на брзината на реакцијата. Информацијата за степенот на конверзија се добива ако во програмата се внесе и изразот (7).

Ако сакаме информација за временската промена на концентрациите на продуктите, тогаш или 1) составуваме стехиометриска таблица и во програмата ги внесуваме изразите за концентрациите на продуктите преку концентрацијата на реактантот A (види ја стехиометриската таблица за полушаржен реактор, колоната 8) или 2) се определуваме за систем од 4 диференцијални равенки – сите молски биланси, во кој случај истовремено се добива информација за временската промена на молските концентрации на сите учесници во реакцијата!

Бараните резултати се добиени со примена на солверот за диференцијални равенки од POLYMATH. Тие се прикажани подолу во форма на извештај и графички.

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

<u>Variable</u>	<u>initial value</u>	<u>minimal value</u>	<u>maximal value</u>	<u>final value</u>
t	0	0	500	500
Ca	0.05	7.731E-06	0.05	7.731E-06
Cb	0	0	0.0125077	0.0125077
Cc	0	0	0.0121468	0.0083256
Cd	0	0	0.0121468	0.0083256
k	2.2	2.2	2.2	2.2
vo	0.05	0.05	0.05	0.05
Vo	5	5	5	5
V	5	5	30	30
Cbo	0.025	0.025	0.025	0.025
r	0	0	1.643E-04	2.127E-07
Cao	0.05	0.05	0.05	0.05
X	0	0	0.9990722	0.9990722

ODE Report (RK45)

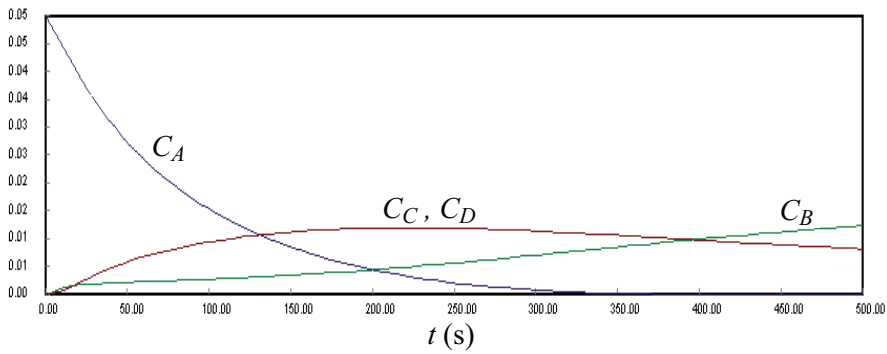
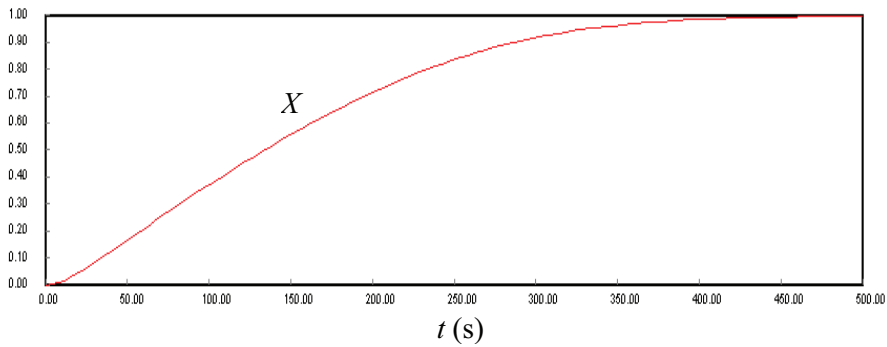
Differential equations as entered by the user

- [1] $d(Ca)/d(t) = -r-(vo*Ca/V)$
- [2] $d(Cb)/d(t) = -r+(vo*(Cbo-Cb)/V)$
- [3] $d(Cc)/d(t) = r-(vo*Cc/V)$
- [4] $d(Cd)/d(t) = r-(vo*Cd/V)$

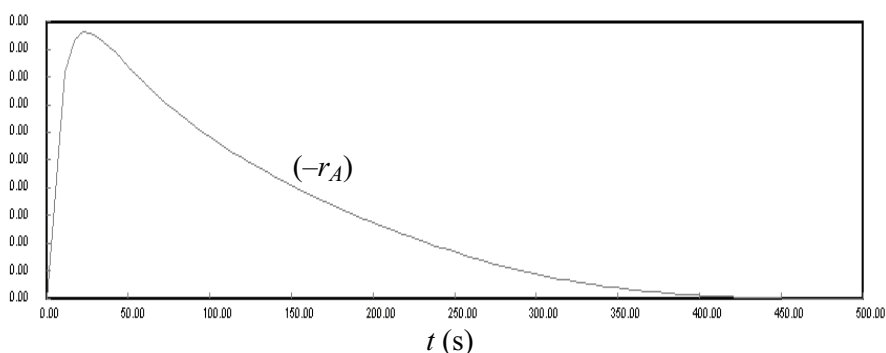
Explicit equations as entered by the user

- [1] $k = 2.2$
- [2] $vo = 0.05$
- [3] $Vo = 5$
- [4] $V = Vo+(vo*t)$
- [5] $Cbo = 0.025$
- [6] $r = k*Ca*Cb$
- [7] $Cao = 0.05$
- [8] $X = (Cao*Vo-Ca*V)/Cao/Vo$

Добиените резултати се однесуваат на време на работа на реакторот од $t = 500$ s. Ова време не е случајно избрано. Како што се гледа од дијаграмот за зависноста $X(t)$, тоа е време кога е постигната 99,9% конверзија на реактантот A. Бидејќи реакцијата е иреверзибилна, таа може да се случи до целосна потрошувачка на шаржно додадениот реактант.

Зависности $C_i(t)$ Зависност $X(t)$

Ако се анализираат зависностите $C_i(t)$, ќе се добие истата слика за концентрацијата на шаржно додадениот реактант, таа ќе се стреми кон нула. Но концентрацијата на другиот реактант што се додава континуирано, макар што се троши со реакцијата, постојано ќе расте! И тоа на почетокот побавно, но како го снемува A така B нагло расте, бидејќи и понатаму се додава континуирано, но се троши со помала брзина! Концентрациите на продуктите минуваат низ максимум кој се случува на $t \approx 200$ s. По тоа време, иако се создаваат со реакцијата, нивните концентрации се намалуваат поради разредувањето на смесата (се зголемува волуменот на смесата во реакторот).

Зависност $(-r_A) = f(t)$

Зависноста $(-r_A) = f(t)$ започнува од нула и поминува низ максимум! За време $t = 0$ брзината на реакцијата е нула, бидејќи иницијално во реакторот не е присутен реактантот B ! Максимумот на брзината се случува на $t \approx 22$ s, а потоа опаѓа до нула (ќе се потроши реактантот A). За целосно шаржен процес кривата на брзината на реакцијата би започнувала од најголемата вредност! Но во услови на континуирано додавање на другиот реактант, кривата ќе почнува од нула, а времето на максимумот ќе зависи од додаваната количина на B : максимумот ќе се поместува надесно и со смалување на волуменскиот проток на влезот и со смалување на влезната концентрација на B . Меѓутоа, со поместување на максимумот на $(-r_A)$ надесно ќе се зголемува времето на реакција до целосна потрошувачка на шаржно додадениот реактант. Проверете ги овие тврдења!

Пример 2

Да претпоставиме дека реакцијата од примерот 1 е реверзибилна и дека кинетиката е елементарна. Ако за нумеричка вредност на брзинската константа за правата реакција ја земеме таа за иреверзибилната реакција, тогаш, симулирајќи вредности за брзинската константа на повратната реакција, да се направи анализа на процесот во полушаржен реактор за сите други услови исти.

Решение:

Системот од диференцијални равенки што треба да се реши е ист како во примерот 1:

$$\frac{dC_A}{dt} = r_A - \frac{v_o C_A}{V(t)} \quad (1)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = r_B + \frac{v_o (C_{Bo} - C_B)}{V(t)} \quad (2)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = r_C - \frac{v_o C_C}{V(t)} \quad (3)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = r_D - \frac{v_o C_D}{V(t)} \quad (4)$$

Брзинскиот израз и релацијата помеѓу брзините за разгледуваната реакција земена како реверзибилна изгледаат вака:

$$\begin{aligned} (-r_A) &= k_1 C_A C_B - k_2 C_C C_D \\ (-r_A) &= (-r_B) = r_C = r_D \equiv r \end{aligned} \quad (5)$$

Кон четирите диференцијални равенки на молските биланси (1)–(4), покрај брзинските изрази (5), се додаваат и равенката за променливиот со времето волумен на реакционата смеса:

$$V = V(t) = V_o + v_o t \quad (6)$$

и изразот за степенот на конверзија:

$$X_A \equiv X(t) = \frac{C_{Ao} V_o - C_A V(t)}{C_{Ao} V_o}. \quad (7)$$

Резултатот на решавањето ќе бидат временските промени на молските концентрации на сите учесници во сега реверзибилната реакција, како и временската промена на конверзијата.

Ако ја сакаме информацијата за временската промена на рамнотежната конверзија, тогаш е потребна релацијата помеѓу рамнотежната константа и рамнотежната конверзија. За разгледуваната реакција ќе се добие следново:

$$(-r_A) = 0 \Rightarrow K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_C^* C_D^*}{C_A^* C_B^*} = \frac{\left(\frac{n_C^*}{V(t)}\right) \left(\frac{n_D^*}{V(t)}\right)}{\left(\frac{n_A^*}{V(t)}\right) \left(\frac{n_B^*}{V(t)}\right)} = \frac{n_C^* n_D^*}{n_A^* n_B^*}. \quad (8)$$

За да се внесе рамнотежната конверзија во изразот за рамнотежната константа, потребно е да се состави стехиометриска таблица за полушаржен реактор за разгледуваната реакција. Таа нема да биде различна од стехиометриската таблица за реакцијата $A + B \rightarrow C$, бидејќи количините или концентрациите, сега на двата продукта, се идентични поради еднаквите стехиометриски коефициенти. Така, земајќи дека $n_{Bi} = 0$, изразот (8) ќе се добие во следниов облик:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{n_C^* n_D^*}{n_A^* n_B^*} = \frac{(n_{Ao} X^*)(n_{Ao} X^*)}{[n_{Ao}(1 - X^*)][F_{Bo}t - n_{Ao} X^*]};$$

$$K = \frac{n_{Ao} (X^*)^2}{(1 - X^*)(F_{Bo}t - n_{Ao} X^*)}. \quad (9)$$

Во овој пример нумеричките вредности во изразот (9) се:

$$n_{Ao} = C_{Ao} V_o = 0,05 \text{ mol/dm}^3 \cdot 5 \text{ dm}^3 = 0,25 \text{ mol},$$

$$F_{Bo} = C_{Bo} v_o = 0,025 \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,05 \text{ dm}^3/\text{s} = 0,00125 \text{ mol/s}.$$

Со замена на овие вредности во изразот (9) се добива:

$$K = \frac{0,25 (X^*)^2}{(1 - X^*)(0,00125t - 0,25 X^*)}. \quad (10)$$

Следното што е потребно е експлицитно изразување на рамнотежната конверзија. Од изразите (9) или (10) јасно се гледа дека ќе се добие квадратна равенка. Бидејќи таа равенка ќе се додаде во програмата за решавање на системот диференцијални равенки (1)–(4), подобро е равенката да се формира од изразот (9):

$$X^* = \frac{[K(n_{Ao} + F_{Bo}t)] \pm \sqrt{[K(n_{Ao} + F_{Bo}t)]^2 - 4n_{Ao}(K - 1)K F_{Bo}t}}{2n_{Ao}(K - 1)}. \quad (11)$$

Само еден корен на квадратната равенка (11) е решение: оној со знак минус пред коренот, бидејќи само тоа решение има вредност помала од 1,0!

За внесување во програмата, равенката (11) треба да се напише на поедноставен начин. Се внесуваат неколку замени, на пример вака:

$$X^* \equiv Xr = \frac{A - \sqrt{B}}{D} \quad (12)$$

$$A = K(n_{Ao} + F_{Bo}t); B = A^2 - C;$$

$$C = 4n_{Ao}(K - 1)KF_{Bo}t; D = 2n_{Ao}(K - 1).$$

Конечно ја составуваме програмата во солверот за диференцијални равенки од POLYMATH. Бидејќи не е позната вредноста за брзинската константа за повратната реакџија, односно вредноста на рамнотежната константа, се изведуваат повеќе решенија со различни вредности за k_2 односно K . Прикажано е решението за $k_2 = 1,54 \text{ (dm}^3\text{/mol)/s}$.

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

<u>Variable</u>	<u>initial value</u>	<u>minimal value</u>	<u>maximal value</u>	<u>final value</u>
t	0	0	500	500
Ca	0.05	0.002025	0.05	0.002025
Cb	0	0	0.014525	0.014525
Cc	0	0	0.0087522	0.0063083
Cd	0	0	0.0087522	0.0063083
k2	1.54	1.54	1.54	1.54
vo	0.05	0.05	0.05	0.05
Vo	5	5	5	5
V	5	5	30	30
Cbo	0.025	0.025	0.025	0.025
k1	2.2	2.2	2.2	2.2
Cao	0.05	0.05	0.05	0.05
X	0	0	0.7570019	0.7570019
r	0	0	1.588E-04	3.424E-06
K	1.4285714	1.4285714	1.4285714	1.4285714
nao	0.25	0.25	0.25	0.25
Fbo	0.00125	0.00125	0.00125	0.00125
D	0.2142857	0.2142857	0.2142857	0.2142857
A	0.3571429	0.3571429	1.25	1.25
C	0	0	0.3826531	0.3826531
B	0.127551	0.127551	1.1798469	1.1798469
Xr	0	0	0.7643646	0.7643646

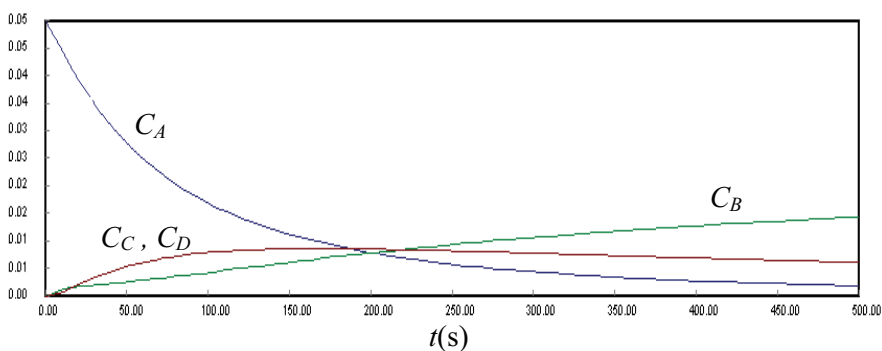
ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

- [1] $d(C_A)/d(t) = -r-(v_o \cdot C_A)/V$
- [2] $d(C_B)/d(t) = -r+(v_o \cdot (C_{Bo}-C_B))/V$
- [3] $d(C_C)/d(t) = r-(v_o \cdot C_C)/V$
- [4] $d(C_D)/d(t) = r-(v_o \cdot C_D)/V$

Explicit equations as entered by the user

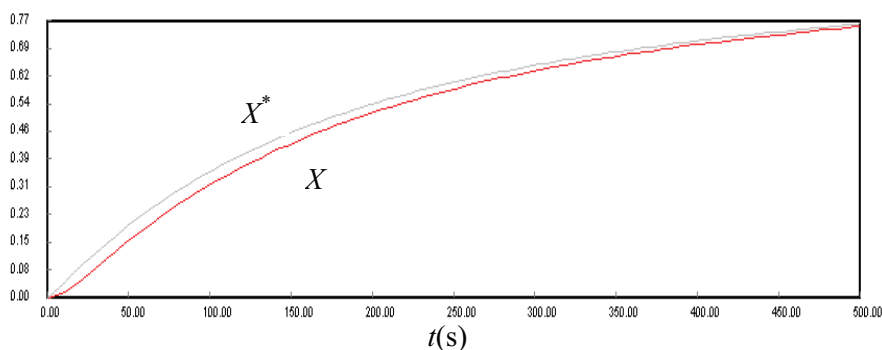
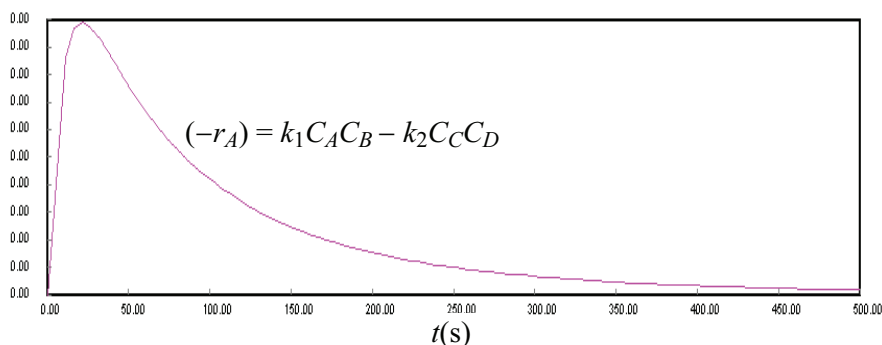
- [1] $k_2 = 1.54$
- [2] $v_o = 0.05$
- [3] $V_o = 5$
- [4] $V = V_o+(v_o \cdot t)$
- [5] $C_{Bo} = 0.025$
- [6] $k_1 = 2.2$
- [7] $C_{Ao} = 0.05$
- [8] $X = (C_{Ao} \cdot V_o - C_A \cdot V)/C_{Ao} \cdot V_o$
- [9] $r = k_1 \cdot C_A \cdot C_B - k_2 \cdot C_C \cdot C_D$
- [10] $K = k_1/k_2$
- [11] $nao = 0.25$
- [12] $F_{Bo} = 0.00125$
- [13] $D = 2 \cdot nao \cdot (K-1)$
- [14] $A = K \cdot (nao + F_{Bo} \cdot t)$
- [15] $C = 4 \cdot nao \cdot (K-1) \cdot K \cdot F_{Bo} \cdot t$
- [16] $B = (A^2) - C$
- [17] $X_r = (A - (B^{0.5}))/D$



Зависности $C_i(t)$

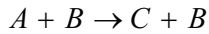
Коментарите во однос на зависностите $C_i(t)$ и $(-r_A) = f(t)$ се исти како во примерот 1. Што се однесува до зависностите $X(t)$ и $X^*(t)$, тие се просто криви што се „бркаат“ сè додека не се постигне еднаквоста $X = X^* = 1,0$, т.е. до целосна потрошувачка на реактантот A ! Ова значи дека и за реверзибилна реакција може

да се обезбеди висока конверзија под одредени услови, во овој случај со примена на полушаржен систем. За секое време, во овој пример помеѓу $t = 0$ и $t = 500$ s, рамнотежната конверзија е поголема од операционата. За $t = 500$ s, $X = 0,757$, додека $X^* = 0,765$, т.е. $X^* > X$. Ако решението се „растегне“ на пример до $t = 20000$ s, конверзиите ќе се изедначат: $X^* = X = 0,993$! Во реалноста сигурно нема да се инсистира на ваков крај на реакцијата затоа што $t = 20000$ s во споредба со $t = 500$ s е нерационално долго време. Од друга страна, волуменот на реакционата смеса би се зголемил од $V_o = 5 \text{ dm}^3$ до $V = V_o + \nu_o t = 5 + 0,05 \cdot 20000 = 1005 \text{ dm}^3$! И уште ова: кога оваа реакција би се одвивала во шаржен реактор со исти вредности за $C_{Ai} = C_{Ao}$, $C_{Bi} = C_{Bo}$, k_1 и k_2 , би се постигнала рамнотежна конверзија од само $X^* = 0,359$ за помалку од 40 секунди. Проверете!

Зависности $X(t)$ и $X^*(t)$ Зависност $(-r_A)=f(t)$

Пример 3

Хомогена каталитичка реакџија се одвива во полушаржен реактор, изотермно. Стехиометријата и кинетиката на реакџијата се следните:



$$(-r_A) = 0,0125 C_A C_B \text{ (m}^3/\text{kmol) / min.}$$

Реактантот A во реакторот се додава шаржно како раствор во количина од $V_o = 2,83 \text{ m}^3$ со концентрација $C_{Ao} = 32 \text{ kmol/m}^3$. Во реакторот иницијално нема катализатор. Катализаторот B , почнувајќи од $t = 0$, се додава како раствор со волуменски проток од $\nu_o = 0,14 \text{ m}^3/\text{min}$ и со концентрација $C_{Bo} = 8 \text{ kmol/m}^3$.

1) Колку молови C ќе има во реакторот по половина час и каква ќе биде временската промена на конверзијата.

2) Што ќе се случи ако A и B ги заменат улогите: реактантот A да се додава континуирано со волуменски проток $\nu_o = 0,14 \text{ m}^3/\text{min}$ и со концентрација $C_{Ao} = 0,32 \text{ kmol/m}^3$, додека катализаторот B да се додаде шаржно во количина од $V_o = 2,83 \text{ m}^3$ со концентрација $C_{Bo} = 8 \text{ kmol/m}^3$.

Да се анализираат и споредат двете варијанти на изведување на реакџијата во полушаржен реактор!

Решение:

1) Интересен пример од хомогена катализа: иако катализаторот не се троши со реакџијата, брзината на каталитичката реакџија ќе зависи од неговата концентрација. За решавање на овој проблем повторно сме упатени на избор на системот од молски биланси за полушаржен реактор. Ќе се определиме за билансни равенки преку количини во молови. За реактантот A тоа ќе биде равенка како равенката (168), додека за продуктот C како равенката (182):

$$r_A V(t) = \frac{dn_A}{dt} \quad (1)$$

$$r_C V(t) = \frac{dn_C}{dt} \quad (2)$$

Стартната равенка за составување на молскиот биланс за катализаторот B е равенката (169). Катализаторот не се троши со случувањето на реакцијата, но неговата концентрација се менува со времето поради променливиот волумен на смесата во реакторот. Равенката (169) ќе се редуцира во таа смисла и ќе изгледа вака:

$$F_{Bo} = C_{Bo}v_o = \frac{dn_B}{dt}. \quad (3)$$

Брзинскиот израз и релацијата помеѓу брзините за разгледуваната хомогена каталитичка реакција се:

$$\begin{aligned} (-r_A) &= 0,0125 C_A C_B; \\ (-r_A) &= r_C \equiv r. \end{aligned} \quad (4)$$

Кон трите диференцијални равенки за молските биланси, покрај брзинските изрази, се додаваат изразите за молските концентрации на реактантот и катализаторот, како и равенката за променливиот волумен на реакционата смес во реакторот:

$$C_A = \frac{n_A}{V}; \quad C_B = \frac{n_B}{V}; \quad (5)$$

$$V = V(t) = V_o + v_o t. \quad (6)$$

Ако ја сакаме информацијата за степенот на конверзија, се додава и изразот:

$$X_A \equiv X(t) = \frac{C_{Ao}V_o - C_A V(t)}{C_{Ao}V_o}. \quad (7)$$

Почетниот услов за решавање на диференцијалните равенки (1)–(3) е:

$$t = 0: \quad n_A = n_{Ao} = C_{Ao}V_o = 32 \cdot 2,83 = 90,56 \text{ kmol};$$

$$n_B = n_{Bi} = 0; \quad n_C = n_{Ci} = 0.$$

Како резултат на решавањето на равенките ќе се добие информација за временската промена на количините на реактантот, продуктот и катализаторот во молови, како и за волуменот на реакционата смес и конверзијата.

Програмата за примена на солверот за диференцијални равенки од POLYMATH заедно со резултатите е прикажана подолу во форма на извештај и графички. Како што се гледа, равенките се решаваани за време на работа на реакторот од еден час и од два часа со цел да се добие приближување до целосна потрошувачка на реактантот, како и максимумот на кривата $C_C(t)$.

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

<u>Variable</u>	<u>initial value</u>	<u>minimal value</u>	<u>maximal value</u>	<u>final value</u>
t	0	0	60	60
na	90.56	3.6406855	90.56	3.6406855
nb	0	0	67.2	67.2
nc	0	0	86.919315	86.919315
vo	0.14	0.14	0.14	0.14
Vo	2.83	2.83	2.83	2.83
V	2.83	2.83	11.23	11.23
Cb	0	0	5.9839715	5.9839715
Cbo	8	8	8	8
Ca	32	0.3241928	32	0.3241928
r	0	0	0.5870861	0.0242495
Cao	32	32	32	32
X	0	0	0.9597981	0.9597981
nao	90.56	90.56	90.56	90.56
Cc	0	0	9.0216848	7.7399211

ODE Report (RKF45)

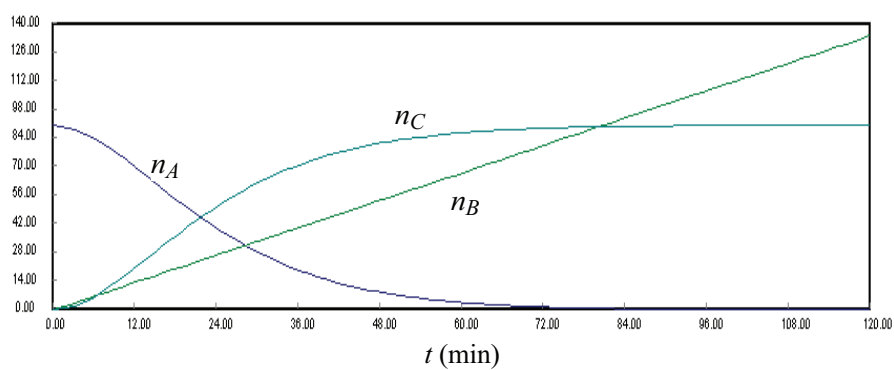
Differential equations as entered by the user

- [1] $d(na)/d(t) = -r \cdot V$
- [2] $d(nb)/d(t) = Cbo \cdot vo$
- [3] $d(nc)/d(t) = r \cdot V$

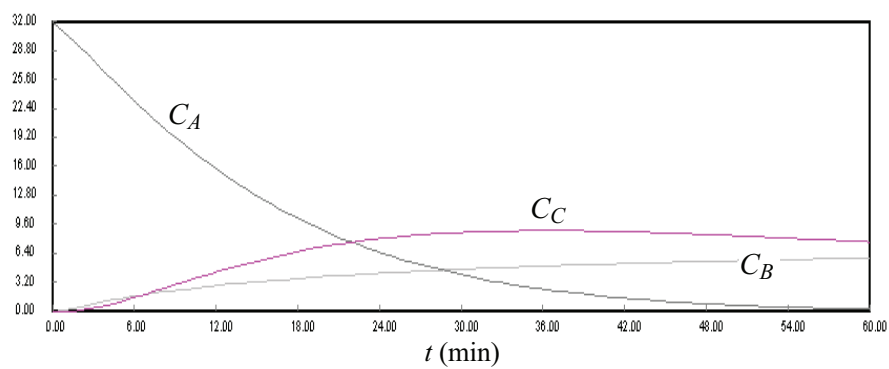
Explicit equations as entered by the user

- [1] $vo = 0.14$
- [2] $Vo = 2.83$
- [3] $V = Vo + vo \cdot t$
- [4] $Cb = nb/V$
- [5] $Cbo = 8$
- [6] $Ca = na/V$
- [7] $r = 0.0125 \cdot Ca \cdot Cb$
- [8] $Cao = 32$
- [9] $X = (Cao \cdot Vo - Ca \cdot V) / (Cao \cdot Vo)$
- [10] $nao = Cao \cdot Vo$
- [11] $Cc = nc/V$

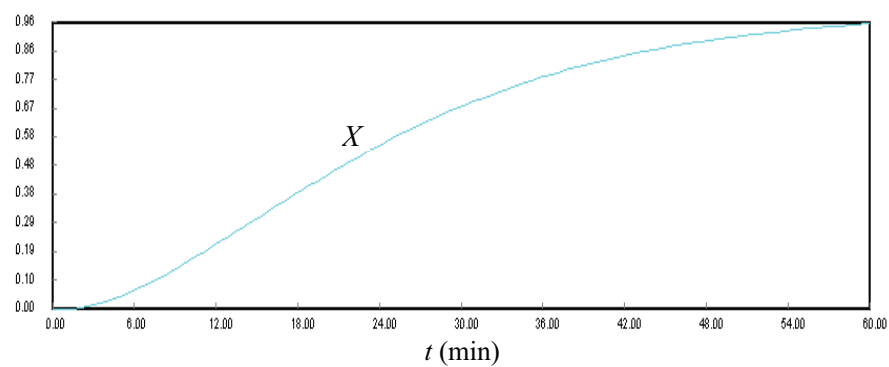
8. Нестационарна работа на реакторите



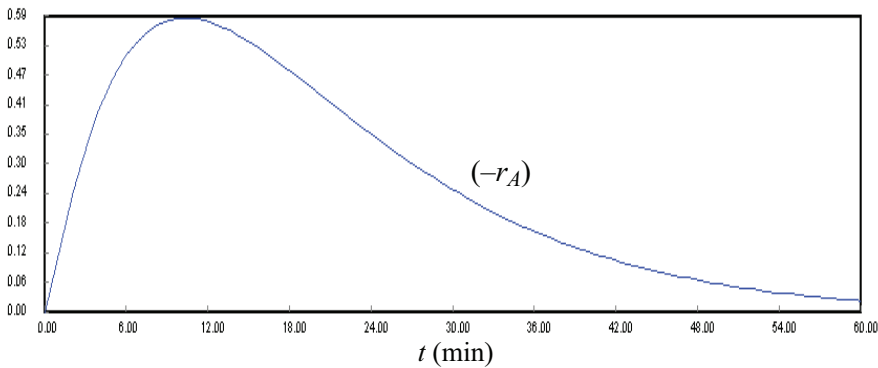
Зависности $n_i(t)$



Зависности $C_i(t)$



Зависност $X(t)$

Зависност $(-r_A) = f(t)$

Од добиените резултати за варијантата кога катализаторот се додава континуирано во реакторот се гледа дека за време од $t = 30$ min се создадени $n_C = 62,2$ kmol со конверзија на реактантот $X = 0,686$ и со пораст на волуменот на реакционата смеса во реакторот од $V_o = 2,83$ m³ до $V = 7,03$ m³. За ова време во реакторот ќе бидат додадени вкупно $n_B = 33,6$ kmol и ќе останат неизреагирани вкупно $n_A = 28,37$ kmol. Ако времето на реакција се продолжи до приближно $t = 80$ min, потрошувачката на реактантот ќе биде речиси целосна: кривата за продуктот покажува плато на $n_C = 90$ kmol, но кривата за катализаторот расте (се додава, но не се троши). Од графикот за зависностите $C_i(t)$ се констатира максимум на кривата $C_C(t)$ во време $t = 36,8$ min, додека максимумот на кривата $(-r_A) = f(t)$ е на $t = 11$ min.

2) Во оваа варијанта катализаторот се додава шаржно, и тоа во количина од $n_{Bo} = C_{Bo}V = 8 \cdot 2,83 = 22,64$ kmol. Со текот на реакцијата количината на катализаторот нема да се менува, но поради промена на волуменот ќе се менува неговата молска концентрација. За решавање на оваа варијанта на проблемот повторно ќе ги избереме молските биланси преку количини во молови. Молскиот биланс за реактантот A , што се додава континуирано и без иницијална количина во реакторот, ќе има форма како равенката (169),

$$F_A = 0 \Rightarrow F_{Ao} + r_A V(t) = \frac{dn_A}{dt},$$

$$C_{Ao} v_o + r_A V(t) = \frac{dn_A}{dt}. \quad (1)$$

За продуктот C молскиот биланс ќе биде ист како во варијантата 1),

$$r_C V(t) = \frac{dn_C}{dt}. \quad (2)$$

За катализаторот молскиот биланс ќе гласи вака:

$$F_{Bo} = F_B = 0; \quad r_B = 0 \Rightarrow \frac{dn_B}{dt} = 0. \quad (3)$$

Брзинскиот израз и релацијата помеѓу брзините се исти како во варијантата 1):

$$(-r_A) = 0,0125 C_A C_B;$$

$$(-r_A) = r_C \equiv r. \quad (4)$$

Кон трите диференцијални равенки за молските биланси, покрај брзинските изрази, се додаваат изразите за молските концентрации на реактантот и катализаторот, равенката за променливиот волумен на реакционата смеса во реакторот и изразот за степенот на конверзија:

$$C_A = \frac{n_A}{V}; \quad C_B = \frac{n_B}{V}; \quad (5)$$

$$V = V(t) = V_o + v_o t; \quad (6)$$

$$X_A \equiv X(t) = \frac{C_{Ao} v_o t - C_A V(t)}{C_{Ao} v_o t}. \quad (7)$$

Почетниот услов за решавање на диференцијалните равенки (1)–(3) е:

$$t = 0: \quad n_B = n_{Bo} = C_{Bo} V_o = 8 \cdot 2,83 = 22,64 \text{ kmol};$$

$$n_A = n_{Ai} = 0; \quad n_C = n_{Ci} = 0.$$

Забелешка: Дефинирањето на степенот на конверзија на реактантот за оваа варијанта, изразот (7), е веројатно несоодветно и без некое значење: земено е дека неговата почетна количина е вкупно додаваната и таа постојано се менува, се зголемува. Во време $t = 0$, изразот (7) е неопределен, додека за време $t \rightarrow \infty$ имаме $X_A \rightarrow (1 - C_A / C_{Ao}) = (1 - 0,106 / 0,32) = 0,668!$

Решението на равенките на молските биланси со солверот за диференцијални равенки од POLYMATH е дадено подолу во форма на извештај (за време од $t = 30 \text{ min}$) и графички (за време од $t = 120 \text{ min}$).

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0	0	30	30
na	0	0	0.6969143	0.6969143
nb	22.64	22.64	22.64	22.64
nc	0	0	0.6470857	0.6470857
vo	0.14	0.14	0.14	0.14
Vo	2.83	2.83	2.83	2.83
V	2.83	2.83	7.03	7.03
Cb	8	3.2204836	8	3.2204836
Cbo	8	8	8	8
Ca	0	0	0.0991343	0.0991343
r	0	0	0.0050203	0.0039908
Cao	0.32	0.32	0.32	0.32
X	0	0	0.4814622	0.4814622
nbo	22.64	22.64	22.64	22.64
Cc	0	0	0.0920463	0.0920463

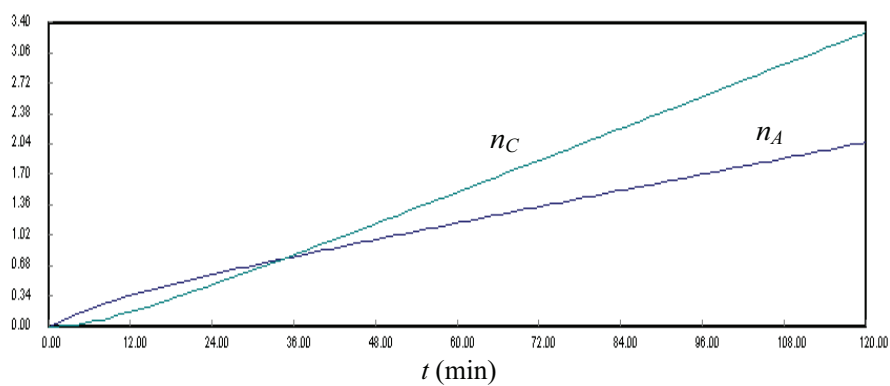
ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

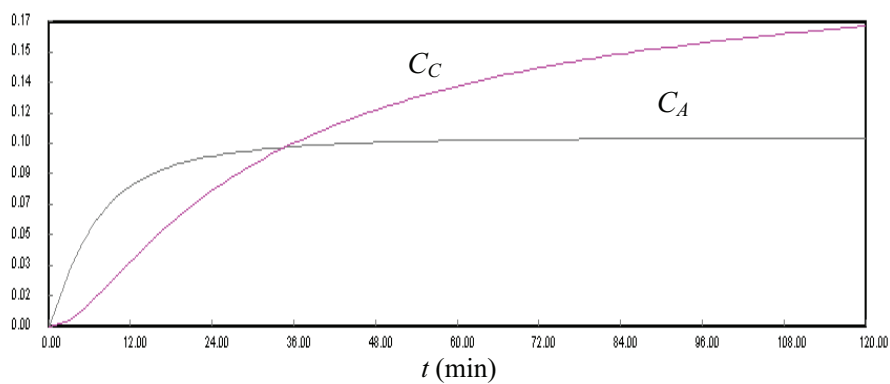
- [1] $d(na)/dt = -r \cdot V + Cao \cdot vo$
- [2] $d(nb)/dt = 0$
- [3] $d(nc)/dt = r \cdot V$

Explicit equations as entered by the user

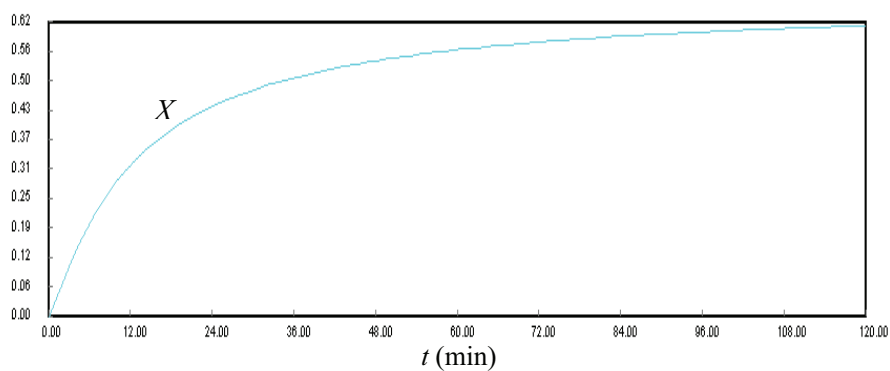
- [1] $vo = 0.14$
- [2] $Vo = 2.83$
- [3] $V = Vo + vo \cdot t$
- [4] $Cb = nb/V$
- [5] $Cbo = 8$
- [6] $Ca = na/V$
- [7] $r = 0.0125 \cdot Ca \cdot Cb$
- [8] $Cao = 0.32$
- [9] $X = (Cao \cdot vo \cdot t - Ca \cdot V) / (Cao \cdot vo \cdot t + 0.000001)$
- [10] $nbo = Cbo \cdot Vo$
- [11] $Cc = nc/V$



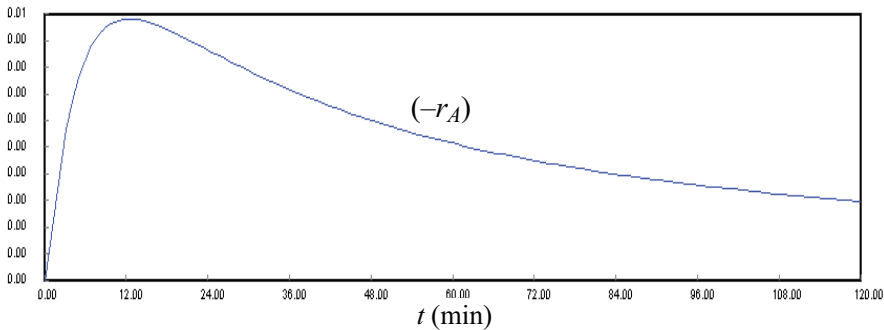
Зависности $n_i(t)$



Зависности $C_i(t)$



Зависност $X(t)$



Зависност $(-r_A) = f(t)$

Од добиените резултати за варијантата кога катализаторот се додава шаржно во количина од $n_B = 22,64 \text{ kmol}$, додека реактантот A се додава континуирано со 100 пати помала концентрација отколку почетната во варијантата 1), се гледа дека за време од $t = 30 \text{ min}$ се создадени $n_C = 0,647 \text{ kmol}$ со конверзија на реактантот од $X = 0,481$ и со пораст на волуменот на реакционата смеса во реакторот од $V_o = 2,83 \text{ m}^3$ до $V = 7,03 \text{ m}^3$. За ова време во реакторот ќе бидат додадени $n_{A,\text{вкупно}} = C_{Ao} v_o t = 0,32 \cdot 0,14 \cdot 30 = 1,344 \text{ kmol}$, неизреагирани се $n_A = 0,697 \text{ kmol}$, разликата изнесува $n_{A,\text{вкупно}} - n_A = 1,344 - 0,697 = 0,647 \text{ kmol}$, што е колку и создадената количина продукт.

Ако времето на реакција се продолжи, на пример до $t = 120 \text{ min}$, количината на реактантот во реакторот, и покрај тоа што се троши со реакцијата, постојано ќе расте затоа што се додава со ист проток, а се троши побавно (види зависност на брзината на реакцијата од времето). И количината на продуктот постојано ќе расте: тој се создава! Но двете криви, $n_A(t)$ и $n_C(t)$, ќе си ги сменат местата некаде на $t = 35 \text{ min}$. Ова е така затоа што акумулацијата на реактантот во реакторот е намалена за неговата потрошувачка, додека целата количина создаден продукт се акумулира! Количината на катализаторот останува непроменета: тој нема улога на реактант или продукт! Кривите за промената на концентрациите со времето го покажуваат следново: 1) За катализаторот тоа ќе биде крива која постојано опаѓа, поради разрежувањето. 2) За реактантот тоа ќе биде растечка крива (не

бил присутен во реакторот на почетокот на неговата работа) која по одредено време ($t > 60 \text{ min}$) добива плато. 3) За продуктот тоа ќе биде исто така растечка крива (се создава) која по одредено долго време добива плато. Ваков тек на кривите $C_A(t)$ и $C_C(t)$ кореспондира со константната брзина на додавање на реактантот A ($C_{Ao}v_o = \text{const.}$) и со достигнувањето константна вредност на брзината на трошење на A ($(-r_A)V$) во време $t > 60 \text{ min}$ (акумулираната количина A и волуменот на реакционата смеса V се зголемуваат на ист начин). 4) По одредено долго време, за условите во оваа варијанта, конверзијата ја достигнува својата максимална вредност $X = 0,667$. Не е можно да се постигне конверзија која ќе се стреми кон единица, бидејќи брзината со која се додава реактантот е постојано поголема од брзината со која тој се троши ($C_{Ao}v_o > (-r_A)V$).

Од споредба на решенијата од двете варијанти, за време $t = 30 \text{ min}$ се добива следнава слика:

1) шаржно додаден реактант, висока концентрација C_A и поголема количина катализатор:

$$n_C = 62,2 \text{ kmol}; X = 0,686; V = 7,03 \text{ m}^3; n_{B, \text{вкупно}} = 33,6 \text{ kmol};$$

2) шаржно додаден катализатор во количина помала од вкупно додадената во првата варијанта, ниска концентрација C_A :

$$n_C = 0,647 \text{ kmol}; X = 0,481; V = 7,03 \text{ m}^3; n_{B, \text{вкупно}} = 22,64 \text{ kmol}.$$

Од оваа анализа и споредба произлегува дека втората варијанта е нерационална. Значи, за да се добие поголема количина продукт за време на работа на реакторот за кое зголемувањето на волуменот на реакционата смеса е рационално, концентрациите и на реактантот и на катализаторот треба да се држат високи. Ова се постигнува со шаржно додавање на реактантот со висока концентрација и со континуирано додавање на катализаторот со проток што ќе обезбедува негова висока концентрација во реакторот.

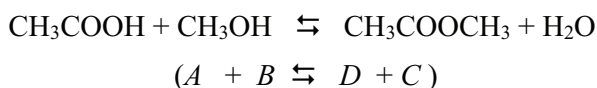
Пример 4. Реак̀ивна дес̀и́лација

Реактивната дестилација означува истовремено случување на два процеса: реакција и дестилација. Ова е атрактивен случај кога еден од реакционите продукти е со ниска точка на вриење,

што резултира во негово испарување од реакционата течна смеса. Ако овој продукт испарува веднаш со неговото формирање, тогаш тој не останува – не се акумулира во течната реакциона смеса. *Реактивната дестилација е случај на полушаржен реактор*, во кој реактантите се додаваат шаржно, додека еден од продуктите, оној кој испарува, се одведува континуирано.

Ќе го разгледаме случајот кога *продуктот, кој испарува веднаш со неговото формирање, континуирано и целосно се одведува од реакторот*.

Пример за реактивна дестилација е производството на метилацетат:



Ако претпоставиме дека реакцијата е елементарна и реверзибилна и дека метилацетатот е продуктот што испарува, тоа ќе значи дека неговото одведување при изотермни услови (температура на која продуктот е во парна фаза) ќе ја поместува рамнотежата надесно, т.е. брзината на реверзибилната реакција ќе биде занемарлива (ќе нема метилацетат во реакционата смеса!) и реакцијата ќе тече до комплетна потрошувачка на реактантите.

Земајќи претпоставени вредности за кинетиката на естерификацијата на оцетна киселина со метилалкохол и избрани вредности за почетните услови, да се изведат и решат равенки кои ќе ги опишуваат временските промени на концентрациите на учесниците кои остануваат во реакторот, временската промена на молскиот проток на метилацетатот, како и временската промена на брзината на реакцијата, конверзијата и волуменот на реакционата смеса.

Решение:

Ако претпоставиме дека во полушаржниот реактор двата реактанта се додадени шаржно и во еднакви количини, тогаш молските биланси за двата реактанта ќе бидат исти и ќе изгледаат како равенката (168). Молскиот биланс на водата ќе биде како равенката (182), додека молскиот биланс на испарливиот продукт ќе се добие поаѓајќи од стартната равенка (6). Еве како ќе изгледаат равенките на молските биланси:

Молски биланс на реакцијата А и В:

$$r_A V(t) = \frac{dn_A}{dt}; \quad (1)$$

$$r_B V(t) = \frac{dn_B}{dt}. \quad (2)$$

Молски биланс на продукцијой С (водајџа):

$$r_C V(t) = \frac{dn_C}{dt}. \quad (3)$$

Молски биланс на исфарливиот ̄продукт D (метилацетил-
̄ит):

$$\begin{aligned} F_{Do} &= 0; \quad \frac{dn_D}{dt} = 0; \\ -F_D + r_D V(t) &= 0 \quad \Rightarrow \quad F_D = r_D V(t). \end{aligned} \quad (4)$$

Брзински израз и релација на брзиниите:

$$\begin{aligned} (-r_A) &= k_1 C_A C_B - k_2 C_C C_D; \\ (-r_A) &= (-r_B) = r_C = r_D \equiv r. \end{aligned} \quad (5)$$

Ако метилацетатот од реакторот се отстранува така како се формира, тогаш неговата концентрација во реакционата смеса ќе биде занемарлива, односно нула, така што брзинскиот израз ќе се претвори во кинетика на правата реакција:

$$\begin{aligned} (-r_A) &= k_1 C_A C_B \\ (-r_A) &= (-r_B) = r_C = r_D \equiv r \end{aligned} \quad (6)$$

Релацијата на промената на волуменот на реакционата смеса во реакторот поради одведувањето на метилацетатот (намалување на волуменот!) се добива од општиот масен биланс:

$$\frac{d(\rho V)}{dt} = -F_D M_D. \quad (7)$$

Со комбинирање на равенката (7) со молскиот биланс на D (равенката (4)) и под претпоставка дека густината на реакционата смеса е константна (течна фаза, изотермен процес) се добива:

$$\frac{dV}{dt} = -F_D \frac{M_D}{\rho} = -(r_D V) \frac{M_D}{\rho}. \quad (8)$$

Во равенката (8) го заменуваме $r_D V$ со равенката (1) користејќи ја релацијата на брзини (6):

$$\frac{dV}{dt} = \frac{dn_A}{dt} \frac{M_D}{\rho} \Rightarrow V = V_o - (n_{Ao} - n_A) \frac{M_D}{\rho}. \quad (9)$$

Изразот (9) ќе ги придружува сите равенки на молските биланси, (1)–(4).

Конверзијата на реактантите (иста е кој било реактант да се избере!) се дефинира на веќе познат начин и има вистинско значење (реактантите се додаваат шаржно!):

$$X = \frac{n_{Ao} - n_A}{n_{Ao}}. \quad (10)$$

Ако сакаме, можеме да ги комбинираме равенката (9) и изразот (10): ќе добиеме израз за променлив волумен преку конверзијата,

$$V = V_o - n_{Ao} X \frac{M_D}{\rho}. \quad (9_x)$$

Со прикажаните изведби ја составуваме програмата за користење на POLYMATH: 3 диференцијални равенки – (1), (2) и (3), уште една равенка на молски биланс – равенката (4), 3 експлицитни изрази – (6), (9) и (10), како и нумеричките вредности за константните величини. Резултатите со извештај и графичкиот приказ се дадени подолу:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

<u>Variable</u>	<u>initial value</u>	<u>minimal value</u>	<u>maximal value</u>	<u>final value</u>
t	0	0	200	200
na	2	0.2202881	2	0.2202881
nb	2	0.2202881	2	0.2202881
nc	0	0	1.7797119	1.7797119
Vo	10	10	10	10
nao	2	2	2	2
X	0	0	0.8898559	0.8898559

Md	74	74	74	74
ro	1100	1100	1100	1100
k1	0.2	0.2	0.2	0.2
V	10	9.8802739	10	9.8802739
Ca	0.2	0.0222957	0.2	0.0222957
Cb	0.2	0.0222957	0.2	0.0222957
r	0.008	9.942E-05	0.008	9.942E-05
Fd	0.08	9.823E-04	0.08	9.823E-04
Cc	0	0	0.1801278	0.1801278

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

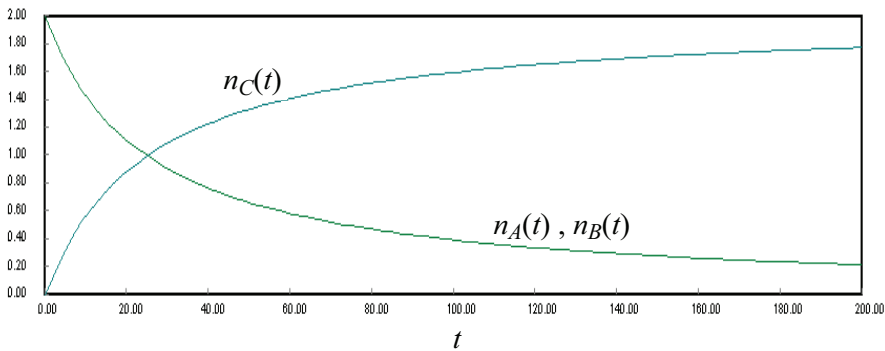
- [1] $d(na)/d(t) = -r \cdot V$
- [2] $d(nb)/d(t) = -r \cdot V$
- [3] $d(nc)/d(t) = r \cdot V$

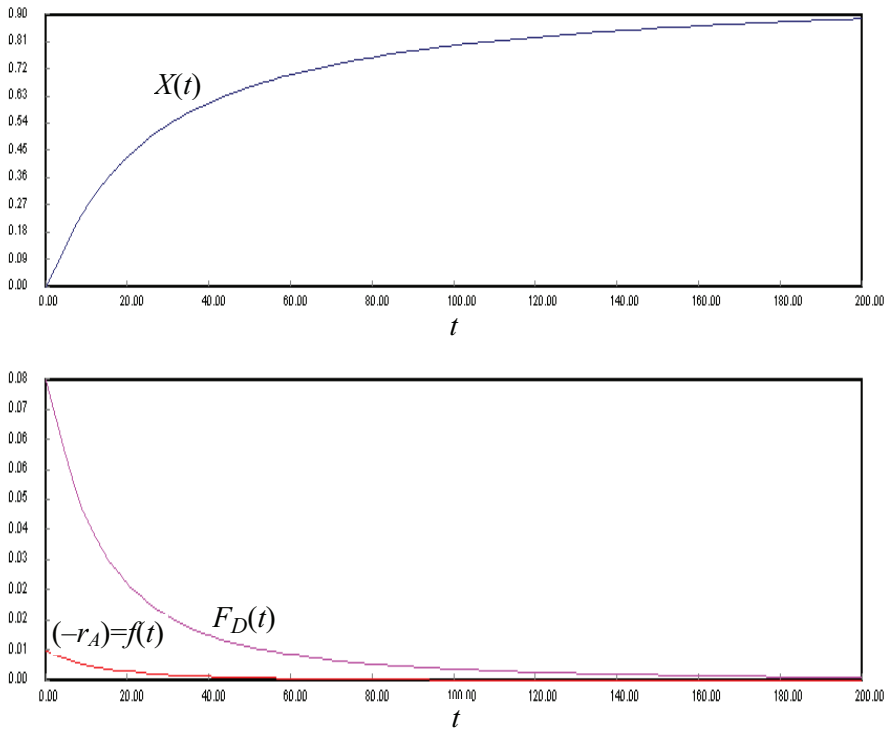
Explicit equations as entered by the user

- [1] $Vo = 10$
- [2] $nao = 2$
- [3] $X = (nao - na)/nao$
- [4] $Md = 74$
- [5] $ro = 1100$
- [6] $k1 = 0.2$
- [7] $V = Vo - ((nao - na) \cdot Md / ro)$
- [8] $Ca = na / V$
- [9] $Cb = nb / V$
- [10] $r = k1 \cdot Ca \cdot Cb$
- [11] $Fd = r \cdot V$
- [12] $Cc = nc / V$

Comments

- [1] $d(na)/d(t) = -r \cdot V$ *molski bilans na očetna kiselina*
- [2] $d(nb)/d(t) = -r \cdot V$ *molski bilans na metilalkohol*
- [3] $d(nc)/d(t) = r \cdot V$ *molski bilans na voda*
- [11] $Fd = r \cdot V$ *molski bilans na isparliviot metilacetat*

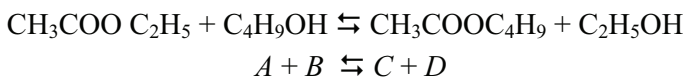




Коментар: Со избраните нумерички вредности (без димензии) се покажува дека $t = 200$ е разумно време: протокот на испарениот метилацетат е практично нула, исто како и брзината на реакцијата, додека конверзијата е $X = 0,89$. За $t = 20000$ се постигнуваат $X = 0,99$! Да се пребараат податоци во литературата и проблемот да се реши со вистински вредности за оние величини за кои во овој пример беа претпоставени.

Пример 5. Сјоредба полушаржен систем/ реактивна деспилација/шаржен систем

Чист бутанол се додава континуирано во полушаржен реактор во кој веќе шаржно е додаден чист етилацетат. Заедно реагираат и формираат бутилацетат и етанол. Реакцијата е реверзибилна и елементарна:



Реакџијата се изведува изотермно на 350 К. На оваа температура рамнотежната константа има вредност $K = 1,08$, додека вредноста на константата за брзината на правата реакџија е $k = 9 \cdot 10^{-5} \text{ (dm}^3/\text{mol)/s}$. На почетокот во реакторот шаржно се додаваат $V_o = 200 \text{ dm}^3$ етилацетат ($M = 88,1$) со густина $\rho = 901 \text{ kg/m}^3$ и концентраџија $C_{Ao} = 10,25 \text{ mol/dm}^3$. Бутанолот ($M = 74,1$) се додава со проток од $v_o = 0,05 \text{ dm}^3/\text{s}$ и со концентраџија $C_{Bo} = 12,05 \text{ mol/dm}^3$.

1) Да се изведат и графички да се прикажат временските промени на концентраџиите на учесниците во реакџијата, брзината на реакџијата, операционата и рамнотежната конверзија.

2) Да се прикаже решението за варијантата кога етанолот се одведува веднаш штом се формира (реактивна дестилација), и тоа:

а) реактантите се додаваат на ист начин како во полушаржен реактор: етилацетатот се додава шаржно, бутанолот континуирано,

б) двата реактанта се додаваат шаржно во иста количина (секој по 200 dm^3).

3) Да се прикаже решението за целосно шаржна работа на реакторот кога реактантите се додаваат во исти количини како во случајот 2-б).

За сите решенија да се разгледува работа на реакторот од 2 h.

Решение:

1) Равенките на молските биланси што ја опишуваат работата во полушаржен реактор се:

$$\begin{aligned}\frac{dn_A}{dt} &= r_A V \\ \frac{dn_B}{dt} &= r_B V + F_{Bo} \\ \frac{dn_C}{dt} &= r_C V \\ \frac{dn_D}{dt} &= r_D V\end{aligned}\tag{1}$$

За решавање на овој систем диференцијални равенки се потребни следниве почетни услови:

$$\begin{aligned} t = 0: \quad n_{Ai} &\equiv n_{Ao} = C_{Ao}V_o = 2050 \text{ mol}; \\ n_{Bi} &= 0; \quad n_{Ci} = 0; \quad n_{Di} = 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Понатаму е потребна релацијата за брзини:

$$-r_A = -r_B = r_C = r_D = k \left(C_A C_B - \frac{C_C C_D}{K} \right). \quad (3)$$

Променливиот волумен на реакционата смеса со времето, молските концентрации во брзинскиот израз и конверзијата во однос на шаржно додадениот етилацетат се претставуваат на следниот начин:

$$V = V_o + \nu_o t \quad (4)$$

$$C_A = n_A / V; \quad C_B = n_B / V; \quad C_C = n_C / V; \quad C_D = n_D / V; \quad (5)$$

$$X_A \equiv X = \frac{n_{Ao} - n_A}{n_{Ao}} \quad (6)$$

Изразот за рамнотежната конверзија на етилацетот се изведува преку условот за рамнотежа и примената на стехиометриската таблица, колоната 7:

$$(-r_A) = 0 \Rightarrow K = \frac{C_C C_D}{C_A C_B} = \frac{(n_C / V)(n_D / V)}{(n_A / V)(n_B / V)} = \frac{n_C n_D}{n_A n_B};$$

$$K = \frac{(n_{Ao} X^*)(n_{Ao} X^*)}{(n_{Ao}(1 - X^*))(F_{Bo}t - n_{Ao} X^*)};$$

$$F_{Bo} = C_{Bo} \nu_o = 12,05 \cdot 0,05 = 0,6025 \text{ mol/s};$$

$$X^* = \frac{K(n_{Ao} + F_{Bo}t) - \sqrt{K^2(n_{Ao} + F_{Bo}t)^2 - 4KF_{Bo}tn_{Ao}(K-1)}}{2n_{Ao}(K-1)}. \quad (7)$$

Со примена на солверот за диференцијални равенки од POLYMATH се добиваат следниве резултати:

POLYMATH Results**Calculated values of the DEQ variables**

<u>Variable</u>	<u>initial value</u>	<u>minimal value</u>	<u>maximal value</u>	<u>final value</u>
t	0	0	7200	7200
na	2050	715.7532	2050	715.7532
nb	0	0	3003.7532	3003.7532
nc	0	0	1334.2468	1334.2468
nd	0	0	1334.2468	1334.2468
vo	0.05	0.05	0.05	0.05
k	9.0E-05	9.0E-05	9.0E-05	9.0E-05
K	1.08	1.08	1.08	1.08
Vo	200	200	200	200
V	200	200	560	560
Cd	0	0	2.4537255	2.3825836
Ca	10.25	1.2781307	10.25	1.2781307
Cb	0	0	5.363845	5.363845
Cc	0	0	2.4537255	2.3825836
ra	0	-0.0011176	0	-1.44E-04
rb	0	-0.0011176	0	-1.44E-04
rc	0	0	0.0011176	1.44E-04
rd	0	0	0.0011176	1.44E-04
Cbo	12.05	12.05	12.05	12.05
Fbo	0.6025	0.6025	0.6025	0.6025
nao	2050	2050	2050	2050
X	0	0	0.6508521	0.6508521
D	328	328	328	328
A	2214	2214	6899.04	6899.04
C	0	0	3.073E+06	3.073E+06
B	4.902E+06	4.902E+06	4.452E+07	4.452E+07
Xe	0	0	0.690417	0.690417

ODE Report (RK45)

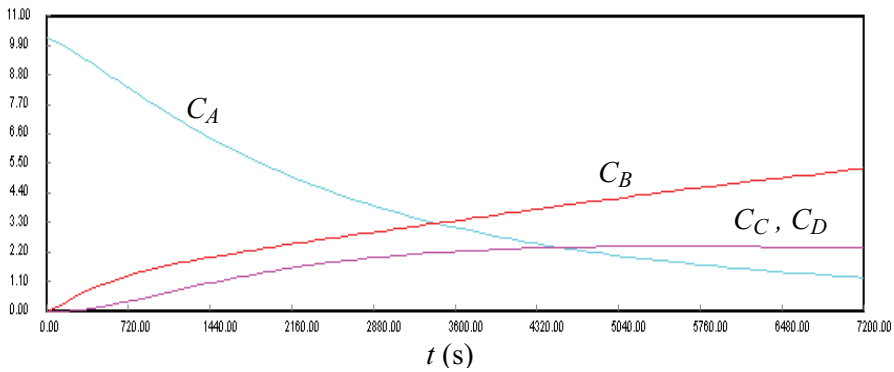
Differential equations as entered by the user

- [1] $d(na)/d(t) = ra \cdot V$
- [2] $d(nb)/d(t) = rb \cdot V + Fbo$
- [3] $d(nc)/d(t) = rc \cdot V$
- [4] $d(nd)/d(t) = rd \cdot V$

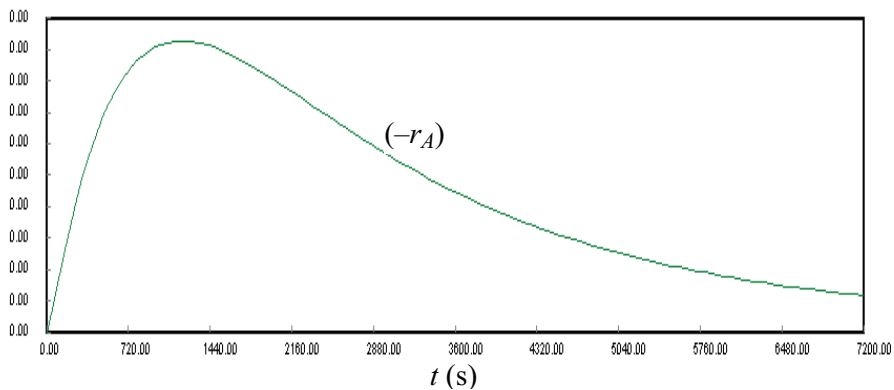
Explicit equations as entered by the user

- [1] $vo = 0.05$
- [2] $k = 9 \cdot (10^{-5})$
- [3] $K = 1.08$
- [4] $Vo = 200$
- [5] $V = Vo + vo \cdot t$
- [6] $Cd = nd/V$
- [7] $Ca = na/V$
- [8] $Cb = nb/V$
- [9] $Cc = nc/V$
- [10] $ra = -k \cdot ((Ca \cdot Cb) - (Cc \cdot Cd/K))$

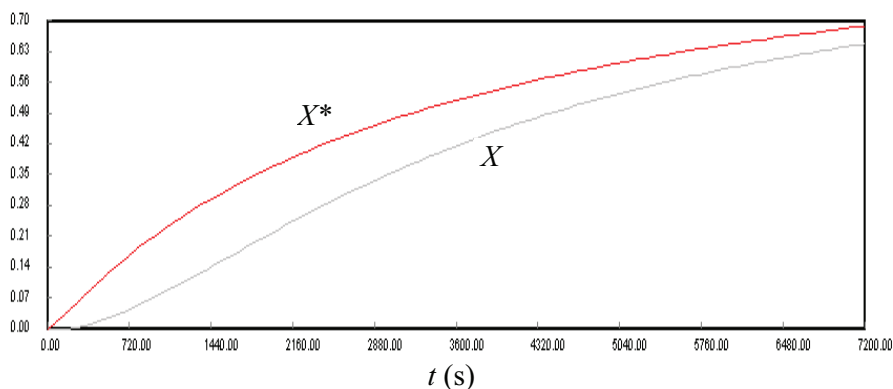
```
[11] rb = ra
[12] rc = -ra
[13] rd = -ra
[14] Cbo = 12.05
[15] Fbo = Cbo*vo
[16] nao = 2050
[17] X = (nao-na)/nao
[18] D = 2*nao*(K-1)
[19] A = K*(nao+Fbo*t)
[20] C = 4*K*Fbo*t*nao*(K-1)
[21] B = (A^2)-C
[22] Xe = (A-(B^0.5))/D
```



Временска промена на концентрациите
во полушаржен реактор



Временска промена на брзината на реакцијата
во полушаржен реактор



Временска промена на операционата и рамнотежната конверзија во полушаржен реактор

2-a) Во овој случај на реактивна дестилација, реактантите се додаваат на ист начин како во полушаржен реактор: етилацетатот се додава шаржно, додека бутанолот континуирано. Едниот продукт на реакцијата, етанолот, се одведува веднаш штом се формира.

Равенките на молските биланси што ја опишуваат работата на ваков полушаржен реактор со реактивна дестилација се:

$$\begin{aligned}\frac{dn_A}{dt} &= r_A V \\ \frac{dn_B}{dt} &= r_B V + F_{Bo} \\ \frac{dn_C}{dt} &= r_C V \\ 0 &= r_D V - F_D\end{aligned}\tag{7}$$

За решавање на системот од три диференцијални равенки и една алгебарска, равенките (7), потребни се следниве почетни услови:

$$\begin{aligned}t = 0: \quad n_{Ai} &\equiv n_{Ao} = C_{Ao} V_o = 2050 \text{ mol}; \\ n_{Bi} &= 0; \quad n_{Ci} = 0.\end{aligned}\tag{8}$$

Релацијата за брзини останува иста, но брзинскиот израз се трансформира во кинетика на иреверзибилна реакција, бидејќи во реакционата смеса во реакторот нема да биде присутен создадениот продукт:

$$-r_A = -r_B = r_C = r_D = k C_A C_B. \quad (9)$$

Волуменот на реакционата смеса се менува со времето и поради континуирано додавање на реактантот (бутанол) и поради одведување на продуктот (етанол):

$$V = V_o + v_o t - (n_{Ao} - n_A) \frac{M_D}{\rho}; \quad (10)$$

$$M_D = 46,07; \quad \rho = 890 \text{ kg/m}^3.$$

Густината на реакционата смеса во реакторот е земена како средна вредност од густините на сите учесници во реакцијата, а тие се движат од 800 за етанолот до 900 за етилацетатот.

Молските концентрации во брзинскиот израз и конверзијата во однос на шаржно додадениот етилацетат се претставуваат со изразите (5) и (6).

Се добиваат следниве резултати:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

<u>Variable</u>	<u>initial value</u>	<u>minimal value</u>	<u>maximal value</u>	<u>final value</u>
t	0	0	7200	7200
na	2050	237.97603	2050	237.97603
nb	0	0	2525.976	2525.976
nc	0	0	1812.024	1812.024
vo	0.05	0.05	0.05	0.05
k	9.0E-05	9.0E-05	9.0E-05	9.0E-05
nao	2050	2050	2050	2050
Vo	200	200	200	200
V	200	200	466.20231	466.20231
Cb	0	0	5.4181972	5.4181972
Ca	10.25	0.5104566	10.25	0.5104566
ra	0	-0.0013082	0	-2.489E-04
rb	0	-0.0013082	0	-2.489E-04
rc	0	0	0.0013082	2.489E-04
rd	0	0	0.0013082	2.489E-04
Cbo	12.05	12.05	12.05	12.05

Fbo	0.6025	0.6025	0.6025	0.6025
Cc	0	0	3.9478433	3.886776
X	0	0	0.8839141	0.8839141
Fd	0	0	0.3502646	0.1160461

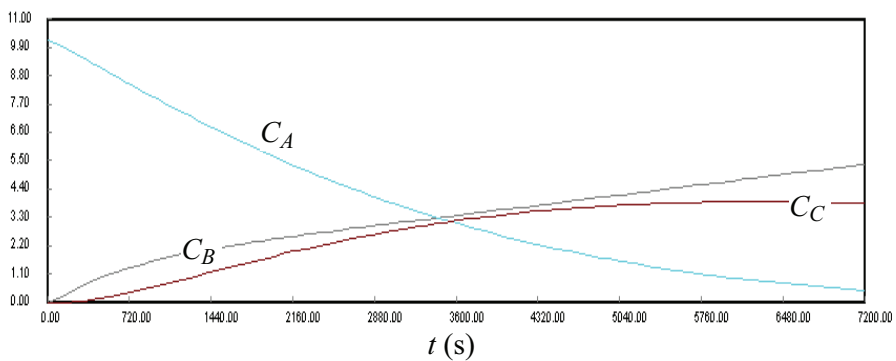
ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

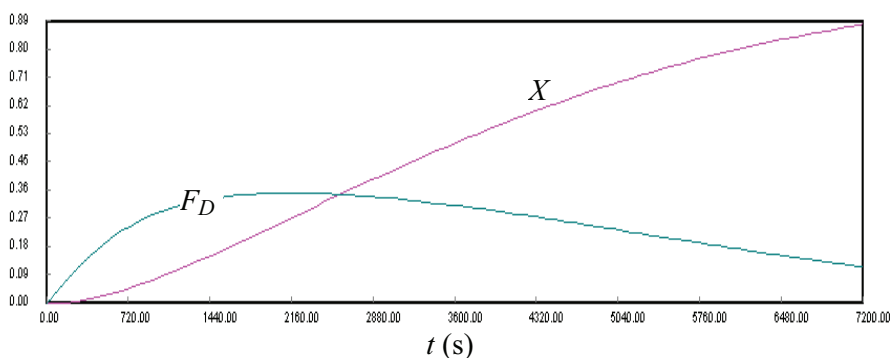
- [1] $d(na)/dt = ra \cdot V$
- [2] $d(nb)/dt = rb \cdot V + Fbo$
- [3] $d(nc)/dt = rc \cdot V$

Explicit equations as entered by the user

- [1] $vo = 0.05$
- [2] $k = 9 \cdot (10^{-5})$
- [3] $nao = 2050$
- [4] $Vo = 200$
- [5] $V = Vo + vo \cdot t - ((nao - na) \cdot 46.07 / 890)$
- [6] $Cb = nb / V$
- [7] $Ca = na / V$
- [8] $ra = -k \cdot Ca \cdot Cb$
- [9] $rb = ra$
- [10] $rc = -ra$
- [11] $rd = -ra$
- [12] $Cbo = 12.05$
- [13] $Fbo = Cbo \cdot vo$
- [14] $Cc = nc / V$
- [15] $X = (nao - na) / nao$
- [16] $Fd = rd \cdot V$



Временска промена на концентрациите
во полушаржен реактор со реактивна дестилација



Временска промена на конверзијата и на молскиот проток на одведуваниот етанол во полушаржен реактор со реактивна дестилација

2-6) Во оваа варијанта на реактивна дестилација двата реактанта се додаваат шаржно во иста количина ($V_A = V_B = 200 \text{ dm}^3$):

– етилацетат:

$$V_A = 200 \text{ dm}^3, M_A = 88,1, \rho = 901 \text{ kg/m}^3, C'_{Ao} = 10,25 \text{ mol/dm}^3, \\ n_{Ai} \equiv n_{Ao} = C_{Ao}V_A = 2050 \text{ mol};$$

– бутанол:

$$V_B = 200 \text{ dm}^3, M_B = 74,1, \rho = 894 \text{ kg/m}^3, C'_{Bo} = 12,05 \text{ mol/dm}^3, \\ n_{Bi} \equiv n_{Bo} = C_{Bo}V_B = 2410 \text{ mol};$$

– почетна количина реакциона смеса:

$$V_o = V_A + V_B = 200 + 200 = 400 \text{ dm}^3.$$

Продуктот на реакцијата, етанолот, се одведува од системот веднаш штом се формира.

Равенките на молските биланси што ја опишуваат работата на ваков полушаржен реактор со реактивна дестилација се:

$$\begin{aligned} \frac{dn_A}{dt} &= r_A V \\ \frac{dn_B}{dt} &= r_B V \\ \frac{dn_C}{dt} &= r_C V \\ 0 &= r_D V - F_D \end{aligned} \quad (11)$$

За решавање на системот од три диференцијални равенки и една алгебарска равенка, равенките (11), потребни се следниве почетни услови:

$$\begin{aligned} t = 0: \quad n_{Ai} &\equiv n_{Ao} = 2050 \text{ mol}; \\ n_{Bi} &\equiv n_{Bo} = 2410; \quad n_{Ci} = 0. \end{aligned} \quad (12)$$

Релацијата за брзини и брзинскиот израз се исти како за варијантата 2-а), релацијата (9).

Волуменот на реакционата смеса ќе се менува со времето само заради континуираното одведување на продуктот (етанол):

$$\begin{aligned} V &= V_o - (n_{Ao} - n_A) \frac{M_D}{\rho}; \\ M_D &= 46,07; \quad \rho = 890 \text{ kg/m}^3. \end{aligned} \quad (13)$$

Молските концентрации во брзинскиот израз и конверзијата во однос на шаржно додадениот етилацетат се претставуваат со изразите (5) и (6).

Се добиваат следниве резултати:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

<u>Variable</u>	<u>initial value</u>	<u>minimal value</u>	<u>maximal value</u>	<u>final value</u>
t	0	0	7200	7200
na	2050	259.81016	2050	259.81016
nb	2410	619.81016	2410	619.81016
nc	0	0	1790.1898	1790.1898
Vo	400	400	400	400
k	9.0E-05	9.0E-05	9.0E-05	9.0E-05
nao	2050	2050	2050	2050
V	400	307.33253	400	307.33253
Cb	6.025	2.0167411	6.025	2.0167411
Ca	5.125	0.8453715	5.125	0.8453715
ra	-0.002779	-0.002779	-1.534E-04	-1.534E-04
rb	-0.002779	-0.002779	-1.534E-04	-1.534E-04
rc	0.002779	1.534E-04	0.002779	1.534E-04
rd	0.002779	1.534E-04	0.002779	1.534E-04
Cc	0	0	5.8249279	5.8249279
X	0	0	0.8732633	0.8732633
Fd	1.1116125	0.0471573	1.1116125	0.0471573

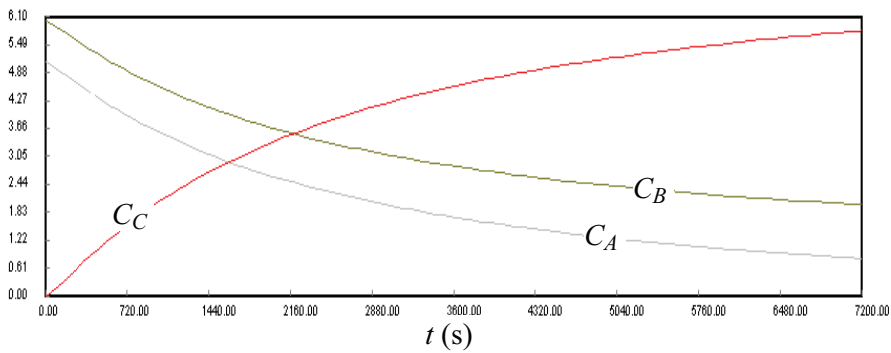
ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

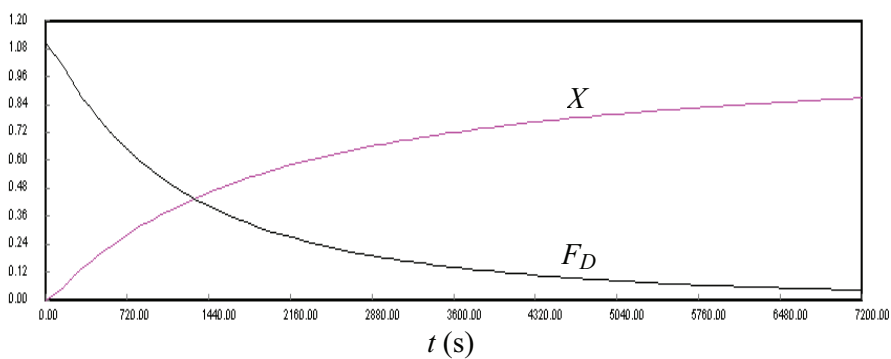
- [1] $d(na)/d(t) = ra \cdot V$
- [2] $d(nb)/d(t) = rb \cdot V$
- [3] $d(nc)/d(t) = rc \cdot V$

Explicit equations as entered by the user

```
[1] Vo = 400
[2] k = 9*(10^(-5))
[3] nao = 2050
[4] V = Vo-((nao-na)*46.07/890)
[5] Cb = nb/V
[6] Ca = na/V
[7] ra = -k*Ca*Cb
[8] rb = ra
[9] rc = -ra
[10] rd = -ra
[11] Cc = nc/V
[12] X = (nao-na)/nao
[13] Fd = rd*V
```



Временска промена на концентрациите
во полушаржен реактор со реактивна дестилација



Временска промена на конверзијата и на молскиот проток на одведуваниот етанол во полушаржен реактор со реактивна дестилација

3) Конечно, проблемот ќе го анализираме како целосно шаржна работа на реакторот: ниту еден од реактантите не се додава континуирано, ниту полесно испарливиот продукт не се одведува континуирано. Системот е затворен и реакцијата се случува изотермно.

Почетните количини на реактантите се како во варијантата 2-б):

– етилацетат:

$$V_A = 200 \text{ dm}^3, M_A = 88,1, \rho = 901 \text{ kg/m}^3, C'_{Ao} = 10,25 \text{ mol/dm}^3, \\ n_{Ai} \equiv n_{Ao} = C_{Ao} V_A = 2050 \text{ mol};$$

– бутанол:

$$V_B = 200 \text{ dm}^3, M_B = 74,1, \rho = 894 \text{ kg/m}^3, C'_{Bo} = 12,05 \text{ mol/dm}^3, \\ n_{Bi} \equiv n_{Bo} = C_{Bo} V_B = 2410 \text{ mol};$$

– почетна количина реакциона смеса:

$$V_o = V_A + V_B = 200 + 200 = 400 \text{ dm}^3.$$

Равенките на молските биланси што ја опишуваат работата на шаржен реактор се:

$$\begin{aligned} \frac{dn_A}{dt} &= r_A V \\ \frac{dn_B}{dt} &= r_B V \\ \frac{dn_C}{dt} &= r_C V \\ \frac{dn_D}{dt} &= r_D V \end{aligned} \quad (14)$$

Почетните услови за решавање на системот диференцијални равенки (14) се:

$$t = 0: n_{Ao} = 2050 \text{ mol}; n_{Bo} = 2410 \text{ mol}; n_{Co} = n_{Do} = 0. \quad (15)$$

Релацијата за брзини и брзинскиот израз се како кај полусхаржниот реактор (случајот 1), релацијата (3)).

Волуменот на реакционата смеса нема да се менува со времето, бидејќи реакцијата е во течна фаза и се изведува изотермно, $V = V_o = \text{const.} = 400 \text{ dm}^3$.

Молските концентрации во брзинскиот израз и конверзијата во однос на етилацетатот се претставуваат со изразите (5) и (6).

Се добиваат следниве резултати:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

<u>Variable</u>	<u>initial value</u>	<u>minimal value</u>	<u>maximal value</u>	<u>final value</u>
t	0	0	7200	7200
na	2050	922.15537	2050	922.15537
nb	2410	1282.1554	2410	1282.1554
nc	0	0	1127.8446	1127.8446
K	1.08	1.08	1.08	1.08
k	9.0E-05	9.0E-05	9.0E-05	9.0E-05
V	400	400	400	400
Cc	0	0	2.8196116	2.8196116
Cd	0	0	2.8196116	2.8196116
Ca	5.125	2.3053884	5.125	2.3053884
Cb	6.025	3.2053884	6.025	3.2053884
ra	-0.002779	-0.002779	-2.552E-06	-2.552E-06
nao	2050	2050	2050	2050
X	0	0	0.5501681	0.5501681
rb	-0.002779	-0.002779	-2.552E-06	-2.552E-06
rc	0.002779	2.552E-06	0.002779	2.552E-06

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

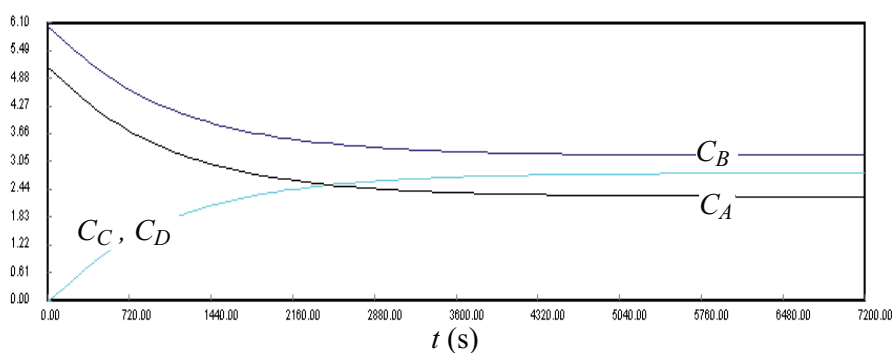
- [1] $d(na)/d(t) = ra \cdot V$
- [2] $d(nb)/d(t) = rb \cdot V$
- [3] $d(nc)/d(t) = rc \cdot V$

Explicit equations as entered by the user

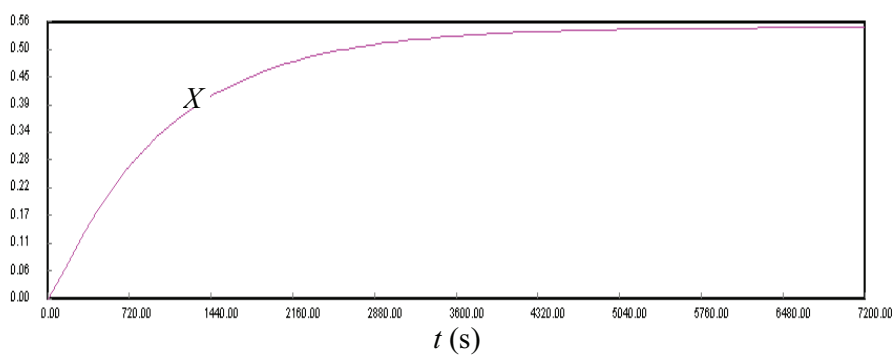
- [1] $K = 1.08$
- [2] $k = 9 \cdot (10^{-5})$
- [3] $V = 400$
- [4] $Cc = nc/V$
- [5] $Cd = Cc$
- [6] $Ca = na/V$
- [7] $Cb = nb/V$
- [8] $ra = -k \cdot ((Ca \cdot Cb) - (Cc \cdot Cd/K))$
- [9] $nao = 2050$
- [10] $X = (nao - na)/nao$
- [11] $rb = ra$
- [12] $rc = -ra$

За рамнотежната конверзија се добива вредноста $X^* = 0,5507!$

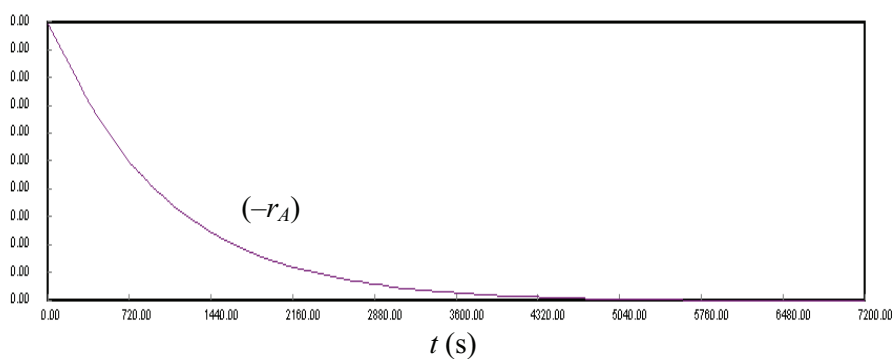
8. Нестационарна работа на реакторите



Временска промена на концентрациите во шаржен реактор



Временска промена на конверзијата во шаржен реактор



Временска промена на брзината на реакцијата во шаржен реактор

Анализата на добиените резултати е прикажана на следнава табела:

$t = 2 \text{ h} = 7200 \text{ s}$				
Резултат	1)	2-а)	2-б)	3)
V_o	200	200	400	400
V	560	466	307	400
n_{Ao}	2050	2050	2050	2050
$n_{B, \text{BK}}$ или n_{Bo}	4338	4338	2410	2410
n_C	1334	1812	1790	1128
X	0,65	0.884	0.873	0,55
X^*	0,69	—	—	0,5507
Вкупно додаден бутанол (полушаржен):				
$n_{B, \text{BK}} = C_{Bo} v_o t = 12,05 \cdot 0,05 \cdot 7200 = 4338 \text{ mol}$				

Треба да се определиме за база за споредба на резултатите! Волуменот на реакторот се исклучува поради променливиот волумен на реакционата смеса (се зголемува или намалува или е константен зависно од начинот на работа). Произлегува дека споредбата може да се направи во однос на конверзијата на етилацетатот, додадената количина бутанол или количината создаден бутилацетат:

- 1) според конверзијата изборот е помеѓу 2-а) и 2-б);
- 2) според количината додаден бутанол изборот е 2-б) и 3);
- 3) според создадената количина бутилацетат изборот е помеѓу 2-а) и 2-б).

Избор? Веројатно 2-б) затоа што: 1) бутанолот ќе се додаде шаржно (нема да биде потребна дополнителна опрема на реакторот); 2) ќе се додаде во многу помала количина отколку во случајот 2-а); 3) ќе се постигне иста продукција на бутилацетат со иста потрошувачка на етилацетат.

9. ПАД НА ПРИТИСОКОТ ВО ЦЕВНИ РЕАКТОРИ ЗА РЕАКЦИИ ВО ГАСНА ФАЗА

Сега ќе се навратиме на цевните реактори во кои се случува реакција во гасна фаза, изотермно. Во поглавјата 5 и 6 на повеќе места, односно секаде каде што беше потребно, е нагласено дека волуменскиот проток на смесата што струи низ реакторот може да се менува поради случувањето на реакцијата, што се карактеризира со променлив вкупен број молови, поради промената на температурата, но и поради промената на притисокот по должината на реакторот. Меѓутоа, последнава причина беше занемарувана (исклучок е примерот 7 во поглавјето 5.2.2). Вкупниот притисок, во дадена и секоја позиција во цевниот реактор, е директно вклучен во изразите за концентрациите на учесниците во реакцијата (парцијалните притисоци, молската концентрација), како и во изразот за волуменскиот проток. Сите овие величини на точно одреден начин се вклучени во брзинските изрази и во равенката за дизајн на цевен реактор. Во ова поглавје ќе се анализира ефектот од променливиот вкупен притисок врз големината и работата на реакторот.

Влијанието на падот на притисокот во цевните реактори поради совладување на отпорите од триење врз концентрацијата на реактантите и продуктите за реакции во течна фаза е незначително дури и кога таа промена е голема. Затоа ефектот од падот на притисокот врз брзината на реакцијата можеме да го игнорираме кога димензионираме реактор за реакција во течна фаза: течностите се некомп्रेसибилни, односно волуменскиот проток кај течностите нема да се менува поради промена на притисокот. Исто така, волуменскиот проток нема значително да се менува и со промена на температурата кога реакторот работи во неизотермни услови. За течните реакциони системи во цевен реактор молските концентрации зависат само од степенот на конверзија (или генерално, од досегот/досезите на реакцијата) пора-

ди таква зависност на молските протоци на учесниците во реакцијата и се изразуваат преку општата дефиниција за проточни системи на следниов начин:

$$C_i = \frac{F_i}{v} = \frac{F_i(X)}{v_o}; \quad v = v_o = \text{const.}$$

За реакциите во гасна фаза, кога концентрациите на учесниците во реакцијата се пропорционални на вкупниот притисок, **ќе мора да се води сметка за ефектот од падот на притисокот**. Овој ефект може да биде клучен за успешната работа на реакторот, но и обратно.

Молската концентрација на учесник во реакција (и на инерт) што се изведува во гасна фаза во проточните системи, се дефинира преку молскиот проток на учесникот и волуменскиот проток на реакционата смеса, односно преку изразот (141, прв дел).

За простите реакциони системи, чија целосност е опишана со една стехиометриска равенка и еден брзински израз, молскиот проток на учесникот во реакцијата се изразува преку степенот на конверзија со примена на општата стехиометриска корелација:

$$F_i(X) = F_{Ao}(\theta_i + v_{i/A}X); \quad \theta_i = \frac{F_{io}}{F_{Ao}}; \quad v_{i/A} = \frac{v_i}{(-v_A)}. \quad (53)$$

Изразите (53), за сите учесници во реакцијата, зависат само од стехиометријата на разгледуваната реакција и од степенот на конверзија, и од ништо друго! Дали реакцијата што се случува во гасна фаза е со променлив вкупен број молекули или не, дали процесот е изотермен, дали падот на притисокот надолж реакторот е значителен, не се прашања кои ги третира овој израз. Но кога составот на реакционата смеса треба да се претстави со молските концентрации, ќе биде потребно да се дефинира волуменскиот проток на реакционата смеса. За тоа, како што веќе знаеме, се применува некој облик на равенка на состојба. Согласно со овие равенки, применети на проточен реакционен систем во гасна фаза, волуменскиот проток низ цевниот реактор може да се менува од наведените три причини: поради промена на вкуп-

ниот молски проток (променлив вкупен број молови), поради промена на температурата (неизотермен процес) и поради промена на притисокот (отпори од триење). Навраќајќи се на прост реакционен систем и определувајќи се за основната форма на равенката на состојба на реалните гасни смеси, за волуменскиот проток се користи општата зависност,

$$\nu = \nu_o \frac{Z}{Z_o} \frac{F_T}{F_{To}} \frac{T}{T_o} \frac{P_o}{P},$$

каде што, согласно со стехиометриските корелации, односот на вкупниот молски проток на влезот во реакторот и во која било положба во него се изразува како зависност од степенот на конверзија. Ако се занемари разликата на компресибилните фактори во услови на влезот и во некоја позиција во реакторот, тогаш за волуменскиот проток се добива формата,

$$\nu = \nu(X, T, P).$$

Волуменскиот проток не мора да се менува само поради променливиот вкупен број молови со случувањето на реакцијата: овој број може да биде константен. Но волуменскиот проток може да се менува и кога работата на реакторот е неизотермна или пак кога падот на притисокот поради совладувањето на отпорите од триење е значителен! Комбинирајќи ги изразите $F_i(X)$ и $\nu(X, T, P)$, се добива изразот за молската концентрација кој ги вклучува сите ефекти (од реакцијата, температурата и притисокот):

$$C_i = \frac{F_i(X)}{\nu(X, T, P)}. \quad (193)$$

Изразот (193) е единствениот точен израз за молските концентрации на учесниците во **реакциите во гасна фаза изведени во проточен цевен реактор**. Ако се потсетиме на стехиометријата, односот на вкупните молски протоци во изразот за волуменски проток ќе го замениме како нова зависност од конверзијата,

$$\frac{F_T}{F_{To}} = \frac{\Sigma F_i(X)}{F_{To}} = \frac{\Sigma [F_{Ao}(\theta_i + \nu_{i/A}X)]}{F_{To}}$$

$$F_{Ao} \Sigma \theta_i = F_{To}; \quad \Sigma \nu_{i/A} = \frac{\Sigma \nu_i}{(-\nu_A)}; \quad y_{Ao} = \frac{F_{Ao}}{F_{To}}; \quad \varepsilon = y_{Ao} \Sigma \nu_{i/A};$$

$$\frac{F_T}{F_{To}} = 1 + \varepsilon X,$$

и за волуменскиот проток ќе го добиеме изразот:

$$\nu = \nu_o \frac{Z}{Z_o} \frac{F_T}{F_{To}} \frac{T}{T_o} \frac{P_o}{P}; \quad \frac{Z}{Z_o} \approx 1,0; \quad (194)/(143, \text{ прв дел})$$

$$\nu = \nu_o (1 + \varepsilon X) \frac{T}{T_o} \frac{P_o}{P}.$$

Конкретната форма на изразот (193) сега ќе гласи вака:

$$C_i = \frac{F_{Ao}(\theta_i + \nu_{i/A}X)}{\nu_o(1 + \varepsilon X)} \frac{T_o}{T} \frac{P}{P_o} = C_{Ao} \frac{(\theta_i + \nu_{i/A}X)}{(1 + \varepsilon X)} \frac{T_o}{T} \frac{P}{P_o} \quad (195)$$

и, како што се гледа, концентрацијата на учесник во реакцијата може да се зголемува или намалува со таква промена на вкупниот притисок независно дали се однесува на реактант или продукт. А бидејќи концентрациите се вклучени во брзинските изрази, тоа значи дека вкупниот притисок на одреден и конкретен начин ќе има влијание и врз брзината на реакцијата.

Потсетувањето на дефиницијата за молски концентрации во проточните реакциони системи (цевен реактор и CSTR) е само за да разбереме дека притисокот може да има значајно влијание врз работата на реакторот или тој погрешно да се димензионира.

Забелешка: Кај проточниот реактор од типот CSTR, каде што во секоја точка во системот постои униформност на својствата, вклучувајќи го и притисокот, падот на притисокот од влезот до излезот од реакторот поради совладување на отпорите од триење или месни отпори ќе се занемарува. Значи, волуменскиот проток од влезот до излезот од реакторот ќе се менува само поради промена на вкупниот број молови со случувањето

на реакцијата, а во неизотермен процес и поради промена на температурата. Според тоа, молските концентрации, согласно со изразите (193) или (195), ќе ги вклучуваат само конверзијата и температурата.

Затоа понатаму вниманието го насочуваме на проточните системи во кои притисокот, поради совладување на отпорите од триење, се менува со положбата, а тоа се *цевниите реактори*, а во овој дел *цевниите реактори за хомогени реакции во гасна фаза*.

Тоа што е дополнително потребно за дизајн или анализа на цевните реактори за реакции во гасна фаза е *равенка која ќе ја опишува промената на притисокот со положбата во реакторот*. А таква равенка е потребна бидејќи притисокот, заедно со конверзијата и температурата, ќе се појави во изразите за молските концентрации, а тие се составен дел на брзинските изрази, на равенките за дизајн (равенките на молските биланси) и на равенките на топлинските биланси.

9.1. Концентрација–(P/P_o)–брзина на реакција–равенка за дизајн на цевен реактор

Дали во изразот (195) количникот P/P_o ќе остане или ќе може да се земе единица, пред сè ќе зависи од тоа дали реакцијата е хомогена или пак е хетерогена.

За *хомогениите реакции во гасна фаза* комплетната форма за молските концентрации е изразот (195). Но земањето $P/P_o \sim 1,0$ во овој израз најчесто е оправдано, бидејќи падот на притисокот во цевниот реактор (PFR) нема да биде многу голем. Сепак, за коректен дизајн или за анализа на работата на реакторот ќе биде потребна равенка која ќе ја опишува промената (падот) на притисокот надолж реакторот. Молските концентрации се во изразите за брзината на реакцијата, па според тоа и таа ќе зависи од притисокот. Конечно, комбинацијата стехиометрија + кинетика + равенка за дизајн на PFR ќе резултира во диференцијална равенка во која ќе бидат вклучени сите три променливи:

конверзијата, температурата и притисокот. Равенката за дизајн на PFR (цевен реактор за хомогена реакција) во стационарен режим на работа е равенката:

$$\frac{dF_i}{dV} = r_i, \quad (15)$$

а во изрази на конверзија,

$$F_{Ao} \frac{dX}{dV} = (-r_A). \quad (69)$$

Во равенките за дизајн (15) или (69) брзината на реакцијата се изразува преку брзинските константи (функции од температурата) и молските концентрации како функции од конверзијата, температурата и притисокот. За конкретна хомогена реакција во гасна фаза изведена во PFR брзинскиот израз ќе биде познат. Со коректна замена на брзинските константи и изразите (195) за молските концентрации вклучени во брзинскиот израз и потоа комбинирани со равенката за дизајн (69), ќе се добие комплетирана равенка за дизајн на PFR во диференцијална форма:

$$\frac{dX}{dV} = F_1(X, T, P). \quad (196)$$

Равенката (196) не може да се реши ако не се додадат уште две нови диференцијални равенки кои посебно би ја опишувале промената на температурата и притисокот со положбата во реакторот. Појдовни равенки за изведување на двете нови диференцијални равенки се билансните равенки за енергија и количество движење. Но овие две дополнителни равенки можат да бидат и алгебарски равенки! На пример, ако станува збор за адијабатска работа или пак кога густината на системот се зема како константна (види го примерот 7 во поглавјето 5.2.2). Во секој случај ќе бидат потребни три равенки за да се добијат информациите за пакетот променливи X , T и P во која било позиција во реакторот. За изотермно случување на реакцијата и со занемарување на падот на притисокот, $P/P_o \sim 1,0$, десната страна на равенката (196) се сведува на функција само од конверзијата, па како таква може да се реши и да ја даде информацијата конверзија–положба во реакторот, што всушност го практикувавме низ поглавјата 5, 6 и 7.

За *хетерогениите реакции во гасна фаза*, кога падот на притисокот поради совладување на отпорите од триење надолж реакторот е значителен, изразот (195) мора да се применува во целост. Комбинацијата од стехиометријата, кинетиката и равенката за дизајн ќе резултира во аналогна форма на равенката (196). Хетерогените каталитички реактори ќе бидат третираны во четвртиот дел од ова дело.

9.2. Равенка за падот на притисокот во хомоген систем во PFR

Падот на притисокот, ΔP , во PFR во кој се одвива реакција во гасна фаза обично е занемарлив. Тогаш притисокот не мора да се појави ниту во изразите на молските концентрации ниту во брзинските изрази, ниту во равенката за дизајн. Сепак има ситуации кога ΔP нема да може да се занемари. Типичен пример се крекувањата на јаглеводородите во парна фаза, кои се изведуваат во реактори кои претставуваат долги цевки извиткани во облик на змиевници сместени во печки. Во вакви околности, кога односот на должината на реакторската цевка наспроти нејзиниот дијаметар е многу голем, влијанието на ΔP врз перформансата на реакторот ќе биде значително. Како граница со која се одлучува дали при дизајн на реакторот падот на притисокот да биде земен предвид или не, се зема ΔP да не биде повисок од 10 до 15 % од влезниот притисок:

$$\Delta P = (P_{\text{влез}} - P_{\text{излез}}) \geq (10 \cdots 15\%) P_{\text{влез}} .$$

Обично прво се прави процена на падот на притисокот во реакторот. Тоа е пресметка на ΔP која се прави на ист начин како при изотермно струење на гасови/гасни смеси низ кружен цевковод. Значи, се изостави промената на густината на струјата од температурата, но и промената на густината со конверзијата (за реакционен систем). Исто така, бидејќи оваа процена треба да се однесува на PFR, за модел на струењето се избира клипното течење, односно аксијалната брзина е иста по напречен пресек.

Равенката која ја опишува промената на притисокот надолж цевководот (реакторот) може да се добие од равенката на движење (биланс на количество движење) или од равенката на механичка енергија. Во секој случај се работи за диференцијална равенка која се добива од комбинацијата на добро познатите равенки на Bernoulli и Fanning:

$$-\frac{dP}{dz} = \rho w \frac{dw}{dz} + 2f \rho \frac{w^2}{D}, \quad (197)$$

каде што се:

z – аксијалната координата, позиција по должината на цевката (реакторот),

w – компонентата z од векторот на брзина или аксијална брзина $w = w(z)$,

ρ – густина на гасот/гасната смеса (реакционата смеса),

f – фрикционен фактор или коефициент на триење (Fanning-friction factor); зависи од Reynolds-овиот број (Re),

D – внатрешен дијаметар на цевководот (реакторот),

$\rho w \frac{dw}{dz}$ – член кој се однесува на конвективниот пренос на количество движење,

$2f \rho \frac{w^2}{D}$ – член кој се однесува на падот на притисокот поради надворешно триење,

$v = wA = w(\pi D^2 / 4)$ – релација помеѓу брзината и волуменскиот проток.

Согласно со равенката (197), поради промена на притисокот надолж цевководот (реакторот) ќе се менува густината и како последица на тоа и протокот и брзината.

Забелешка: При неизотермно струење на реакционен систем густината ќе се менува и со температурата и со конверзијата!

Од равенката (197) се очекува да се добие формата која ќе се комбинира со равенката за дизајн (196).

Како ќе се среди равенката (197) за да добие форма во која променливи ќе бидат P , T и X ? Дали може да се сведе само на

зависноста $P(z)$? И други слични прашања! За да одговориме на овие прашања, тргнуваме од релацијата помеѓу изводите за притисокот и брзината. Брзината е во корелација со волуменскиот проток, волуменскиот проток е во равенката на состојба и е во корелација со густината.

Воведуваме релација за *масена брзина*, G (масен проток по единица напречен пресек на цевководот/реакторот):

$$G = \rho w = \text{const.} \quad (198)$$

Масениот биланс на струјата на реакционата смеса во однос на влезот ќе изгледа вака:

$$\rho_o v_o = \rho v = \text{const.} \quad (199)$$

Густината и волуменскиот проток ќе се менуваат надолж цевководот/реакторот, но нивниот производ ќе биде константен. Сега е потребна релација за волуменскиот проток. Таа се добива од равенката на состојба, и тоа е релацијата (194):

$$v = v_o \frac{F_T}{F_{T_o}} \frac{P_o}{P} \frac{T}{T_o} = v_o (1 + \varepsilon X) \frac{P_o}{P} \frac{T}{T_o}. \quad (194)$$

Дали релацијата (194) ќе биде употребена во целост или нејзина верзија (за константна температура и/или константен молски проток), зависи од тоа што понатаму сакаме да правиме.

Ако се определиме за процена на *ѝадоѝ* на *йриѝисокоѝ* *йри изоѝермно сѝруење*, тогаш равенката (194) се редуцира на:

$$\frac{F_T}{F_{T_o}} \equiv 1,0 \quad (\varepsilon = 0); \quad \frac{T}{T_o} = 1,0 \quad \Rightarrow \quad v = v_o \frac{P_o}{P}. \quad (200)$$

Се комбинираат билансната равенка (199) и изразот (200), па за промената на густината со притисокот се добива следново:

$$\rho = \rho_o \frac{P}{P_o}. \quad (201)$$

Сега овој израз за промената на густината го заменуваме во изразот (198), од што следува израз за брзината на струењето како функција од притисокот. Тоа и беше целта:

$$G = \rho w \Rightarrow w = \frac{G}{\rho} = \frac{G}{\rho_o} \frac{P_o}{P}. \quad (202)$$

Изразите (198), (201) и (202) ги заменуваме во равенката (197),

$$-\frac{dP}{dz} = G \frac{d}{dz} \left(\frac{G}{\rho_o} \frac{P_o}{P} \right) + 2f \left(\rho_o \frac{P}{P_o} \right) \left(\frac{G}{\rho_o} \frac{P_o}{P} \right)^2 \frac{1}{D},$$

ги извршуваме наведените операции и средуваме:

$$-\frac{dP}{dz} = \frac{G^2 P_o}{\rho_o} \left(-\frac{1}{P^2} \right) \frac{dP}{dz} + 2f \frac{1}{D} \frac{G^2 P_o}{\rho_o} \frac{1}{P};$$

$$\frac{dP}{dz} = \frac{\left[-2 \frac{f}{D} \frac{G^2 P_o}{\rho_o} \right]}{\left[P - \frac{G^2 P_o}{\rho_o} \frac{1}{P} \right]}. \quad (203)$$

Диференцијалната равенка (203) може да се реши аналитички со примена на методот „раздвојување на променливите“. Потребен е само еден граничен услов. Овој услов речиси секогаш се однесува на влезот во цевковод (ако равенката (203) ја применуваме за да решиме проблем од транспорт на флуиди низ кружни цевководи) или се однесува на влезот во реактор со облик на кружна цевка, како што е нашиот PFR. Впрочем, сите изведби ги правиме за да се применат на PFR! Значи, граничниот услов е дефиниран со влезот во реакторот: $z = 0$; $P = P_o$. Решението е следно:

1) *џриџисок во која било џозиција z во реакџорой:*

$$\frac{P_o^2 - P^2}{2} = 2 \frac{f}{D} \frac{G^2 P_o}{\rho_o} z + \frac{G^2 P_o}{\rho_o} \ln \frac{P_o}{P}; \quad (204)$$

2) *џриџисок на излезой од реакџорой, на $z = L$:*

$$\frac{P_o^2 - P_L^2}{2} = 2 \frac{f}{D} \frac{G^2 P_o}{\rho_o} L + \frac{G^2 P_o}{\rho_o} \ln \frac{P_o}{P_L}. \quad (205)$$

Равенката (205) ќе ја примениме за процена на падот на притисокот низ реакторот со должина L , за изотермна работа. Резултатот што ќе се добие ќе биде и егзактен ако реакцијата се одликува со константен вкупен број молови. Ако пак реакцијата е со променлив вкупен број молови, тогаш резултатот останува да биде само процена на падот на притисокот, бидејќи за изведување на равенката (203) е употребена претпоставката $\varepsilon = 0$, односно $F_T/F_{T_0} = 1,0$.

Значи, најдобро е процената на падот на притисокот да се направи со најприближна, но и наједноставна равенка. Потоа резултатот ќе покаже дали треба или не кон равенката за дизајн на PFR да се додаде и равенката (197).

Наједноставната форма на равенката за падот на притисокот всушност е редуцираната форма на равенката (197). Кога во оваа равенка ќе се занемари членот што се однесува на конвективниот пренос на количество движење, $\rho w \frac{dw}{dz}$, се добива равенката:

$$-\frac{dP}{dz} = 2f\rho \frac{w^2}{D}. \quad (206)$$

Равенката (206) е позната како *Darcy-ева равенка*. За изотермно струење и условот $F_T/F_{T_0} = 1,0$, со истата процедура со која е добиена равенката (203), оваа равенка ќе се добие во облик кој може да се интегрира:

$$-\frac{dP}{dz} = 2 \frac{f}{D} \frac{G^2 P_o}{\rho_o} \frac{1}{P}. \quad (207)$$

Решение на равенката (207) во границите: $z = 0$, $P = P_o$ и $z = L$, $P = P_L$, е:

$$\frac{P_o^2 - P_L^2}{2} = 2 \frac{f}{D} \frac{G^2 P_o}{\rho_o} L. \quad (208)$$

Решението (208) можеме да го добиеме и со занемарување на членот со $\ln(P_o/P_L)$ во равенката (205).

Решението на равенката (207) во неопределени граници резултира во форма аналогна на решението (204), и тоа ќе биде алгебарска равенка која ќе се комбинира со равенките за дизајн за изотермен PFR,

$$\frac{P_o^2 - P^2}{2} = 2 \frac{f}{D} \frac{G^2 P_o}{\rho_o} z. \quad (209)$$

При интегрирање на диференцијалните равенки кои ја опишуваат промената на притисокот надолж реакторот, равенките (203) или (207), се зема дека вредноста за *фрикциониот фактор* е позната и константна. Овој фактор зависи од Reynolds-овиот број (Re). Во литературата ќе се најдат готови дијаграми за прочитување на фрикциониот фактор во функција од Reynolds-овиот број за глатки и за рапави цевки.

Фрикциониот фактор може да се пресмета и со користење емпириски равенки. Некои од нив се:

$$\begin{aligned} \text{Re} \leq 2300 & \Rightarrow f = 16 \cdot \text{Re}^{-1} \\ 5000 < \text{Re} < 200000 & \Rightarrow f = 0,046 \cdot \text{Re}^{-0,2} \\ 3000 < \text{Re} < 3000000 & \Rightarrow f = 0,0014 + 0,125 \cdot \text{Re}^{-0,32} \end{aligned} \quad (210)$$

За примена на равенките (210) прво се пресметува Re:

$$\text{Re} = \frac{w D \rho}{\mu} = \frac{G D}{\mu}; \quad G = \text{const.}; \quad \mu = \mu(T, P, \text{состав}). \quad (211)$$

Ако се занемари зависноста на вискозитетот на реакционата смеса од температурата, притисокот и составот, тогаш Reynolds-овиот број ќе има единствена вредност.

Важно! Која било од равенките за падот на притисокот да се решава, многу е важно да се води сметка за нивната димензиона хомогеност. Ова особено е важно кога се комбинираат со други равенки!!!

Како равенката (197) или Darcy-ева равенка (206), или пак равенките кои произлегоа од нив за $T = \text{const.}$ и $\varepsilon = 0$, (203)/(207) и (204)/(209), ќе се комбинираат со равенката за дизајн на PFR?

Најнапред се проценува ΔP со примена на равенката (208). Потоа, ако се покаже дека $\Delta P = (P_{\text{влез}} - P_{\text{излез}}) \geq (10 \cdots 15\%) P_{\text{влез}}$, кон равенката за дизајн на PFR се додава и равенката за притисок во диференцијален облик, (197) или (206), односно ограничувачките (203) или (207), или пак алгебарските форми (204) или (209). *Препорачливо е да се користат равенките (197) или (206), бидејќи тие не прават ограничувања ниту во поглед на променливоста на вкупниот број молови со случувањето на реакцијата во гасна фаза ниту пак во поглед на тоа дали е процесот изотермен или неизотермен!*

За решавање проблеми кои се однесуваат на *изотермна работа на цевен реактор во кој ќе се случува реакција во гасна фаза*, било да се работи за определување големина на реакторот, за избор на операционите услови или пак за анализа на работата на постоен реактор, ќе се користат следниве два сета равенки:

$$\text{I. } \sum \nu_i = 0; \varepsilon = 0; T = \text{const.}$$

$$F_{Ao} \frac{dX}{dV} = (-r_A) \quad \text{односно} \quad \frac{dX}{dV} = F_1(X, P) \quad (196)$$

$$\frac{P_o^2 - P^2}{2} = 2 \frac{f}{D} \frac{G^2 P_o}{\rho_o} z + \frac{G^2 P_o}{\rho_o} \ln \frac{P_o}{P} \quad (204)$$

или

$$\frac{P_o^2 - P^2}{2} = 2 \frac{f}{D} \frac{G^2 P_o}{\rho_o} z \quad (209)$$

со изрази за молските концентрации:

$$C_i = C_{Ao} (\theta_i + \nu_{i/A} X) \frac{P}{P_o}. \quad (195)$$

Треба да се нагласи дека за комбинирање на равенките (204) или (209) со равенката за дизајн (196) ќе биде потребно притисокот од овие равенки да се изрази експлицитно. Ако тоа може да се направи од равенката (209), не може од равенката (204)! Затоа може да се комбинираат само диференцијалните равенки (196) и (203) или пак диференцијалната равенка (196) со алгебарската равенка (209). И во двете варијанти променливата z треба да се замени со V или обратно! Еве како ќе изгледаат некои од комбинациите на равенките:

1) Равенките (196) и (203):

$$\frac{dX}{dV} = \frac{(-r_A)}{F_{Ao}} = F_1(X, P) \quad (196)$$

$$\frac{dP}{dz} = \frac{\left[-2 \frac{f}{D} \frac{G^2 P_o}{\rho_o} \right]}{\left[P - \frac{G^2 P_o}{\rho_o} \frac{1}{P} \right]} \quad (203)$$

$$V = A \cdot z \Rightarrow dV = A dz ; \quad A = \pi D^2 / 4$$

$$\frac{dP}{dV} = \frac{1}{A} \frac{\left[-2 \frac{f}{D} \frac{G^2 P_o}{\rho_o} \right]}{\left[P - \frac{G^2 P_o}{\rho_o} \frac{1}{P} \right]} = F_2(P) \quad (203_1)$$

2) Равенките (196) и (207):

$$\frac{dX}{dV} = \frac{(-r_A)}{F_{Ao}} = F_1(X, P) \quad (196)$$

$$-\frac{dP}{dz} = 2 \frac{f}{D} \frac{G^2 P_o}{\rho_o} \frac{1}{P} \quad (207)$$

$$\frac{dP}{dV} = \frac{1}{A} \left[-2 \frac{f}{D} \frac{G^2 P_o}{\rho_o} \frac{1}{P} \right] = F_2(P) \quad (207_1)$$

3) Равенките (196) и (209):

$$\frac{dX}{dV} = \frac{(-r_A)}{F_{Ao}} = F_1(X, P) \quad (196)$$

$$\frac{P_o^2 - P^2}{2} = 2 \frac{f}{D} \frac{G^2 P_o}{\rho_o} z = 2 \frac{f}{D} \frac{G^2 P_o}{\rho_o} \frac{V}{A} = 2 \frac{f}{D} \frac{G^2 P_o}{\rho_o} \frac{V}{(\pi D^2 / 4)} \quad (209)$$

$$P = P_o \sqrt{1 - \gamma V} = P(V); \quad \gamma = 16 f \frac{G^2}{\rho_o P_o \pi D^3} \quad (209_1)$$

II. $\sum \nu_i \neq 0$; $\varepsilon \neq 0$; $T = \text{const.}$

Станува збор за реакција во гасна фаза со променлив вкупен број молови, изведена изотермно во PFR. Сега ќе се комбинираат равенките (196) и (197)/(206):

$$F_{Ao} \frac{dX}{dV} = (-r_A) \quad \text{односно} \quad \frac{dX}{dV} = F_1(X, P) \quad (196)$$

$$-\frac{dP}{dz} = \rho w \frac{dw}{dz} + 2f \rho \frac{w^2}{D} \quad (197)$$

или

$$-\frac{dP}{dz} = 2f \rho \frac{w^2}{D} \quad (206)$$

со изрази за молските концентрации:

$$C_i = C_{Ao} \frac{(\theta_i + \nu_{i/A} X)}{(1 + \varepsilon X)} \frac{P}{P_o}. \quad (195)$$

Треба да се нагласи дека комбинирањето со равенката (197) е многу комплицирано, па се определуваме за Darcy-евата равенка (206). Понатаму треба да се додадат изразите за брзината, густината и волуменскиот проток, како и координата z да се замени со V или обратно!

Комбинацијата од равенките (196) и (206) ќе изгледа вака:

$$\frac{dX}{dV} = \frac{(-r_A)}{F_{Ao}} = F_1(X, P) \quad (196)$$

$$-\frac{dP}{dz} = 2f \rho \frac{w^2}{D}; \quad \frac{dP}{dz} = A \frac{dP}{dV}; \quad w = \frac{G}{\rho} \quad (206)$$

$$\frac{dP}{dV} = -\frac{2}{A} \frac{f}{D} \frac{G^2}{\rho} = F_2(X, P); \quad \rho = \rho_o \frac{\nu_o}{\nu}; \quad \nu = \nu_o (1 + \varepsilon X) \frac{P_o}{P} \quad (206_x)$$

И покрај двете наведени групи равенки што треба да се решат кога се дизајнира или анализира изотермен и хомоген PFR, сепак и најчесто првите пресметки се прават без равенката за падот на притисокот. Ако се покаже дека падот на притисокот е значителен, тогаш пресметката се повторува со комплетен систем од равенки (I или II).

Пример 1. Пресметка на излезниот ефект од PFR со познат волумен

Дехидрогенација на етан (A) во етилен (B) се изведува во PFR со волумен од $V = 0,5 \text{ m}^3$. Реакцијата е иреверзибилна, од прв ред во однос на етанот, со брзинска константа на 725°C , $k = 15,2 \text{ min}^{-1}$. Во реакторот се додава чист етан на $T_o = 725^\circ\text{C}$ и $P_o = 400 \text{ kPa}$, со молски проток од $F_{Ao} = 1 \text{ kmol/min}$. Дијаметарот на реакторот е $D = 0,076 \text{ m}$. Вискозитетот на гасната смеса во условите во реакторот е $\mu = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ kg/(m}\cdot\text{s)}$.

1) Да се направи процена на падот на притисокот низ реакторот.

2) Да се пресмета излезната конверзија за изотермно изведен процес на дехидрогенација на $T = \text{const.} = 725^\circ\text{C}$, занемарувајќи го падот на притисокот.

3) Да се пресмета излезната конверзија за изотермно изведен процес на дехидрогенација на $T = \text{const.} = 725^\circ\text{C}$, но со земање предвид на падот на притисокот.

Решение:

1) За процена на падот на притисокот ќе ја избереме наједноставната равенка,

$$\frac{P_o^2 - P_L^2}{2} = 2 \frac{f}{D} \frac{G^2 P_o}{\rho_o} L, \quad (208)$$

или нејзиниот експлицитен облик:

$$P = P_o \sqrt{1 - \gamma V} = P(V); \quad \gamma = 16 f \frac{G^2}{\rho_o P_o \pi D^3}. \quad (209_1)$$

Единствено што треба да се направи е внимателна пресметка на γ чии единици се (m^{-3}):

$$\begin{aligned} \gamma &= 16 f \frac{G^2}{\rho_o P_o \pi D^3}; \quad G = w \rho = w_o \rho_o; \\ \gamma &= \frac{16 f}{\rho_o P_o \pi D^3} (\rho_o w_o)^2; \quad w_o = v_o / A; \quad A = D^2 \pi / 4; \end{aligned}$$

$$\gamma = \frac{16 f \rho_o}{P_o \pi D^3} \left(\frac{v_o}{D^2 \pi / 4} \right)^2 = \frac{256 f \rho_o v_o^2}{\pi^3 P_o D^7} = 8,27 \frac{f \rho_o v_o^2}{P_o D^7}.$$

Ги пресметуваме густината (од равенката на состојба) и волуменскиот проток:

$$\rho_o = \frac{P_o M_A}{RT_o} = \frac{400 \text{ kPa} \cdot 30 \text{ kg/kmol}}{8,314 (\text{m}^3 \text{ kPa}) / (\text{kmol} \cdot \text{K}) \cdot (725 + 273) \text{ K}} = 1,44 \text{ kg/m}^3$$

$$v_o = F_{Ao} / C_{Ao}$$

$$F_{Ao} = 1 \text{ kmol/min}; C_{Ao} = \frac{y_{Ao} P_o}{RT_o} = \frac{1 \cdot 400}{8,314 (725 + 273)} = 0,0482 \text{ kmol/m}^3$$

$$v_o = 1 / 0,0482 = 20,743 \text{ m}^3/\text{min}$$

Фрикциониот фактор се пресметува од емпириските равенки (210) согласно со вредноста на Reynolds-овиот број:

$$\begin{aligned} \text{Re} &= \frac{w_o D \rho_o}{\mu} = \frac{(v_o / A) D \rho_o}{\mu} = \frac{4 v_o \rho_o}{\pi D \mu} \\ &= \frac{4 \cdot (20,743 / 60) \text{ m}^3/\text{s} \cdot 1,44 \text{ kg/m}^3}{3,14 \cdot 0,076 \text{ m} \cdot 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ kg/(m} \cdot \text{s)}} = 322000 \end{aligned}$$

$$f = 0,0014 + 0,125 \text{ Re}^{-0,32}$$

$$f = 0,0035.$$

На крајот се пресметува γ :

$$\gamma = 8,27 \frac{f \rho_o v_o^2}{P_o D^7} = 8,27 \frac{0,0035 \cdot 1,44 \text{ kg/m}^3 \cdot (20,743 / 60)^2 (\text{m}^3/\text{s})^2}{400000 \text{ kg/(m} \cdot \text{s}^2) \cdot (0,076)^7 \text{ m}^7}$$

$$\gamma = 0,85 \text{ m}^{-3} \quad (P_o = 400 \text{ kPa} = 400000 \text{ Pa}; 1 \text{ Pa} = 1 \text{ kg/(m} \cdot \text{s}^2))$$

За да го пресметаме притисокот на излезот од реакторот, на $V = 0,5 \text{ m}^3$, односно за да ја примениме равенката (209₁), можеме да избираме во кои единици сакаме да ја добиеме оваа вредност! Така е затоа што функцијата под коренот е без димензии:

$$P = P_o \sqrt{1 - \gamma V} = P_o \sqrt{1 - 0,85 \cdot 0,5} = 0,758 P_o$$

$$P = 0,785 \cdot 400 = 303,2 \text{ kPa}$$

$$\Delta P = P_o - P = 400 - 303,2 = 96,8 \text{ kPa}$$

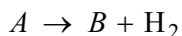
$$\Delta P = 24,2\% P_o !$$

Како што се гледа од резултатот, падот на притисокот за овој процес во овој реактор со волумен од $V = 0,5 \text{ m}^3$ ($D = 0,076 \text{ m}$, $L = 0,5 / (0,785 \cdot 0,076^2) = 110 \text{ m}$) е поголем и од 15% од влезниот притисок. Според тоа, за очекување е дека падот на притисокот низ долгиот реактор ќе има ефект врз излезната конверзија. Да видиме каков!

2) За да го определиме ефектот од падот на притисокот врз излезната конверзија, прво ќе ја пресметаме конверзијата за изотермен процес со занемарување на ΔP . Сè што е потребно е коректна примена на равенката за дизајн на PFR:

$$F_{Ao} \frac{dX}{dV} = (-r_A). \quad (69)$$

Стехиометрија и кинетика:



$$(-r_A) = k C_A; k = 15,2 \text{ min}^{-1} = (15,2 / 60) \text{ s}^{-1}$$

$$C_A = C_{Ao} \frac{1 - X}{1 + \varepsilon X}; \quad \varepsilon = y_{Ao} \frac{\sum \nu_i}{(-\nu_A)} = 1 \frac{1 + 1 - 1}{1} = 1$$

$$C_A = C_{Ao} \frac{1 - X}{1 + X}; \quad C_{Ao} = 0,0482 \text{ kmol/m}^3$$

$$F_{Ao} = 1 \text{ kmol/min} = (1 / 60) \text{ kmol/s}$$

Граничен услов: $V = 0, X = 0$.

Диференцијалната равенка можеме да ја решиме со примена на солвер за диференцијални равенки, со аналитичка интеграција или пак со нумеричка интеграција. Во секој случај, интегрирањето ќе се изврши до $V = 0,5 \text{ m}^3$. Равенката што треба да се реши е:

$$\frac{dX}{dV} = \frac{(-r_A)}{F_{Ao}} = \frac{k C_{Ao}(1-X)}{F_{Ao}(1+X)} = 0,73 \frac{(1-X)}{(1+X)}.$$

Решението добиено со аналитичко интегрирање на равенката е:

$$X_{\text{излез}} = 0,274.$$

Ако за решавање на диференцијалната равенка се примени солверот за диференцијални равенки од софтверскиот пакет POLYMATH, ќе се добие истото решение многу побргу!

3) За да се определи влијанието на падот на притисокот врз излезната конверзија, потребно е, покрај коректна примена на равенката за дизајн на PFR (се мисли на дефиницијата за молската концентрација на реактантот), да се додаде и равенката која ја опишува промената на притисокот надолж реакторот. Бидејќи процесот е изотермен, но со променлив вкупен број молови, комбинацијата од равенките што треба да се реши е системот даден со варијантата II:

$$\frac{dX}{dV} = \frac{(-r_A)}{F_{Ao}} = F_1(X, P) \quad (196)$$

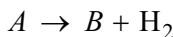
$$\frac{dP}{dV} = -\frac{2}{A} \frac{f}{D} \frac{G^2}{\rho} = F_2(X, P) \quad (206_X)$$

$$\rho = \rho_o \frac{v_o}{v}; \quad v = v_o(1 + \varepsilon X) \frac{P_o}{P}$$

со израз за молската концентрација на реактантот:

$$C_A = C_{Ao} \frac{(1-X)}{(1+X)} \frac{P}{P_o}. \quad (195)$$

Со комбинација на стехиометрија и кинетика се добива:



$$(-r_A) = k C_A; \quad k = 15,2 \text{ min}^{-1} = (15,2/60) \text{ s}^{-1}$$

$$C_A = C_{Ao} \frac{1-X}{1+X} \frac{P}{P_o}; \quad C_{Ao} = 0,0482 \text{ kmol/m}^3$$

$$F_{Ao} = 1 \text{ kmol/min} = (1/60) \text{ kmol/s}$$

Се подготвува равенката за падот на притисокот:

$$\frac{dP}{dV} = -\frac{2}{A} \frac{f}{D} \frac{G^2}{\rho}$$

$$G = \rho w; \quad w = \frac{v}{A}; \quad \rho = \rho_o \frac{v_o}{v}; \quad v = v_o (1 + X) \frac{P_o}{P}$$

$$\frac{dP}{dV} = -\frac{2 f \rho_o v_o^2 P_o}{D A^3} \frac{(1 + X)}{P} = -\frac{2}{(0,785)^3} \frac{f \rho_o v_o^2 P_o}{D^7} \frac{(1 + X)}{P}$$

$$\frac{dP}{dV} = -\left[4,135 \frac{f \rho_o v_o^2 P_o}{D^7} \right] \frac{(1 + X)}{P}.$$

Се додава равенката за дизајн:

$$\frac{dX}{dV} = \frac{(-r_A)}{F_{Ao}}.$$

Важно: Димензиите на равенката за падот на притисокот се:

$$\left[\frac{1}{\text{m}^3} \frac{\text{kg}}{\text{ms}^2} \right] = \left[\frac{1}{\text{m}^3} \text{Pa} \right]. \text{ Според тоа, граничните услови за решавање на системот диференцијални равенки се:}$$

$$V = 0, \quad X = 0; \quad P = P_o = 400000 \text{ Pa}.$$

Интегрирањето ќе се изврши до $V = 0,5 \text{ m}^3$.

Системот од двете диференцијални равенки ќе го решиме со примена на солверот за диференцијални равенки од софтверскиот пакет POLYMATH. За фрикциониот фактор и другите величини во диференцијалните равенки се земаат веќе определените вредности од решението под 2).

Извештајот од POLYMATH заедно со резултатите и графичката презентација на зависностите $X(V)$ и $P(V)$ се следните:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
V	0	0	0.5	0.5
X	0	0	0.2463416	0.2463416
P	4.0E+05	2.872E+05	4.0E+05	2.872E+05
Po	4.0E+05	4.0E+05	4.0E+05	4.0E+05
k	0.2533333	0.2533333	0.2533333	0.2533333
FAo	0.0166667	0.0166667	0.0166667	0.0166667
CAo	0.0482	0.0482	0.0482	0.0482
RA	0.0122107	0.0053037	0.0122107	0.0053037
f	0.0035	0.0035	0.0035	0.0035
D	0.076	0.076	0.076	0.076
vo	0.3457167	0.3457167	0.3457167	0.3457167
roo	1.44	1.44	1.44	1.44

ODE Report (STIFF)

Differential equations as entered by the user

[1] $d(X)/d(V) = RA/FAo$

[2] $d(P)/d(V) = -4.1345*f*(vo^2)*roo*Po*(1+X)/(D^7)/P$

Explicit equations as entered by the user

[1] $Po = 400000$

[2] $k = 15.2/60$

[3] $FAo = 1/60$

[4] $CAo = 0.0482$

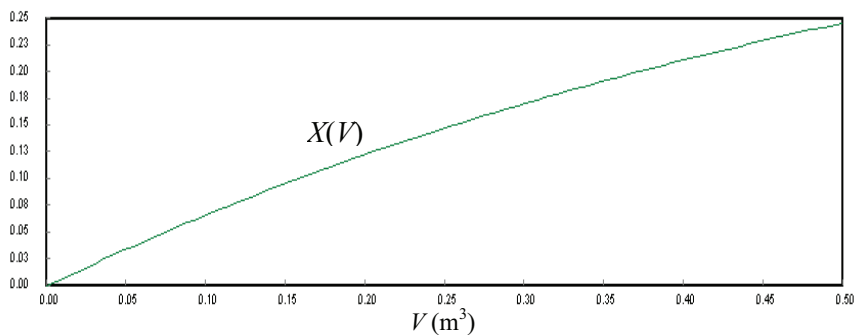
[5] $RA = k*CAo*(1-X)*P/(1+X)/Po$

[6] $f = 0.0035$

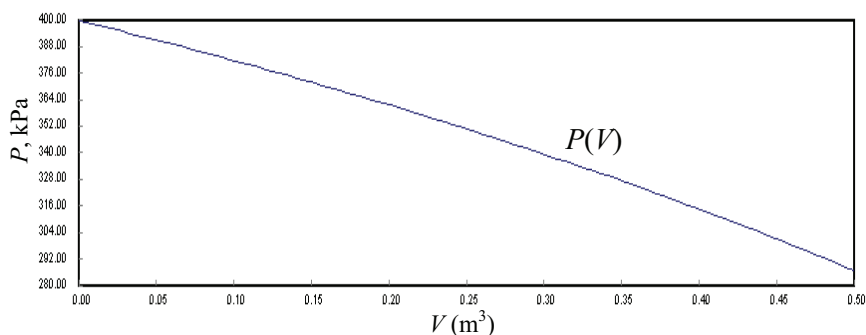
[7] $D = 0.076$

[8] $vo = 20.743/60$

[9] $roo = 1.44$



Промена на конверзијата надолж реакторот



Промена на притисокот надолж реакторот

Коментар кон резултатите:

Добиените резултати, споредбено, изгледаат вака:

$$\Delta P|_{\varepsilon=0} = 96,8 \text{ kPa} = 24,2\% P_o$$

$$\Delta P|_{\varepsilon=1,0} = 400 - 287,2 = 114 \text{ kPa} = 28,5\% P_o$$

$$X|_{\Delta P=0} = 0,274 ; X|_{\Delta P} = 0,246$$

Како што се гледа, падот на притисокот според процената и вистинскиот се разликуваат, поголем е кога реакцијата се зема предвид! Исто така, се појавува разлика и во пресметаната конверзија: со занемарување на падот на притисокот и со негово земање предвид таа разлика е околу 3%. Ова не е занемарлива разлика со оглед на ниската конверзија и укажува дека падот на притисокот има влијание врз излезниот ефект.

10. ЦЕВНИ РЕАКТОРИ СО РЕЦИРКУЛАЦИЈА

Проточните реактори во дадени околности работат со рециркулација на дел од излезната струја. Рециркулацијата, кога дел од излезната струја ќе се меша со свежа струја и ќе ја претставува влезната струја во реакторот, се применува главно во следниве случаи: **а)** да се одржува приближно изотермна работа на реакторот (егзотермни реакции); **б)** да се обезбеди сакана селективност кај мултиреакционите системи; **в)** кога реакцијата е автокаталитичка; **г)** да се зголеми потрошувачката на реактанти-те кога тие не се конвертираат целосно во саканиот продукт, како и во други случаи. Кај проточниот CSTR (ќе докажеме подоцна) рециркулацијата не покажува ефекти врз перформансата на реакторот. Меѓутоа, кај проточните цевни реактори таа покажува ефекти. Мешањето на рециркулатот со свежа струја треба да индицира дека однесувањето на PFR добива карактеристики на однесувањето на CSTR! Да се потсетиме, PFR е реактор во кој е отсутно какво било мешање, додека CSTR е реактор со комплетно мешање! Степенот на повратното мешање кај PFR со рециркулација се контролира со *рециркулациониот параметар*, или *однос*, R . Општата дефиниција за рециркулациониот однос, и за системите со константен и за системите со променлив волуменски проток (поради случувањето на реакцијата, но и поради промена на температурата во неизотермните системи, како и поради падот на притисокот), со зборови е следната:

$$R = \frac{\text{молски проток на } i \text{ во рециркулатот}}{\text{молски проток на } i \text{ во излезната (продуктна) струја}}$$

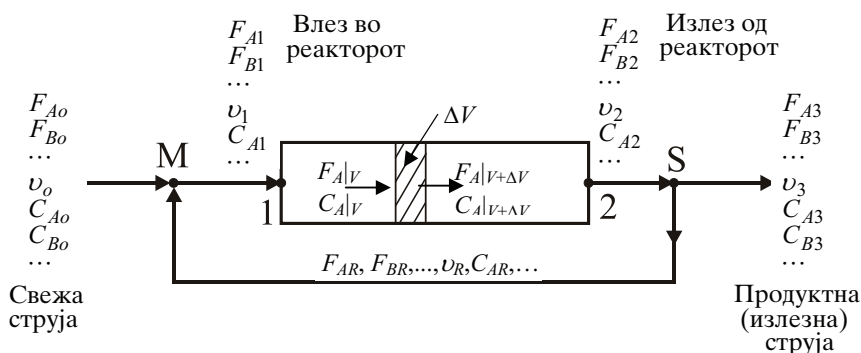
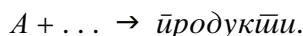
или

$$R = \frac{\text{волуменски проток на рециркулатот}}{\text{волуменски проток на излезната (продуктна) струја}} \quad (212)$$

Изразите со зборови (212), значи, се валидни и за системи со $v_o = v = \text{const.}$ и за системи со $v_o \neq v$. Вредностите на рецирку-

лациониот однос се движат од $R = 0$ (нема рецикулација = PFR) до високи вредности, завршувајќи со $R \rightarrow \infty$ кога PFR виртуелно се трансформира во CSTR. Според тоа, перформансата на PFR со рецикулација ќе се наоѓа помеѓу PFR без рецикулација и CSTR, зависно од висината на R ! Ако ова упатува на размислата дека PFR со рецикулација ќе биде со полоша перформанса (во смисла на големината на реакторот!) од PFR без рецикулација, тоа не значи дека неговата примена сепак нема предност во одредени ситуации, од кои главни се случаите со абнормална кинетика (автокаталитичките и силно егзотермните реакции) и комплексните реакции.

На сликата 45 со сите струи и терминологија шематски е престапен PFR со рецикулација, во кој се случува реакџијата



Сл. 45. Шематски приказ на цевен реактор со рецикулација.

Точка М: Тука се мешаат свежата струја v_o и рецикулатот v_R , се формира струјата v_1 , која во реакторот влегува во точката 1.

Точка S: Тука излезната струја од реакторот, v_2 (точка 2), се раздвојува на рецикулат v_R и на продуктна (излезна) струја v_3

Применувајќи ги ознаките дадени на сликата 45, рецикулациониот однос дефиниран со зборови (212) сега ќе изгледа вака:

$$R = \frac{F_{iR}}{F_{i3}} = \frac{F_{AR}}{F_{A3}} = \frac{y_{AR}F_{TR}}{y_{A3}F_{T3}} = \frac{F_{TR}}{F_{T3}} ; \quad y_{AR} = y_{A3} = y_{A2} \quad (213)$$

$$R = \frac{F_{AR}}{F_{A3}} = \frac{C_{AR}v_R}{C_{A3}v_3} = \frac{v_R}{v_3} ; \quad C_{AR} = C_{A3} = C_{A2}.$$

За потребите од понатамошни изведби се воспоставуваат следниве релации за точките 1 и 2:

Точка 1 – влез во реакторот:

$$\begin{aligned}v_1 &= v_o + v_R = v_o + v_3 R, \\F_{A1} &= F_{Ao} + F_{AR} = F_{Ao} + F_{A3} R, \\C_{A1} &= \frac{F_{A1}}{v_1} = ?\end{aligned}\tag{214}$$

Точка 2 – излез од реакторот:

$$\begin{aligned}v_2 &= v_3 + v_R = v_3 + v_3 R = v_3(1 + R), \\F_{A2} &= F_{A3} + F_{AR} = F_{A3} + F_{A3} R = F_{A3}(1 + R), \\C_{A2} &= C_{A3} = C_{AR}.\end{aligned}\tag{215}$$

Тоа што е важно понатаму е да се покаже како ќе се примени равенката за дизајн на PFR за услови кога реакторот работи со рециркулација. Без разлика дали реакторот ќе се димензионира или пак ќе се прави анализа што постоен реактор и со каква рециркулација може да сработи под одредени услови, равенката е иста,

$$\frac{dF_i}{dV} = r_i \Rightarrow -\frac{dF_A}{dV} = (-r_A).\tag{15)/(69)}$$

Равенката (15)/(69) ќе се интегрира во границите дефинирани со точките 1 и 2 од сликата 45! Дали равенката за дизајн (15)/(69) ќе ја изразиме преку конверзија или преку молски концентрации, ќе зависи од тоа дали реакциониот систем е со константен волуменски проток, односно густина (тоа се реакциите во течна фаза и реакциите во гасна фаза со константен вкупен број молови изведени изотермно), или пак волуменскиот проток се менува (реакции во гасна фаза со променлив вкупен број молови). За системите со константен волуменски проток важи еднаквоста $v_o = v_3$ и ќе биде сеедно дали ќе се работи со молски концентрации или со конверзија. За системите со променлив волуменски проток се препорачува равенките да се користат како што се првобитно изведени (преку молските протоци) или пак да се работи со конверзија.

10.1. Цевен реактор со рецикулација за системи со константна густина (волуменски проток)

Кога реакцијата што се случува во PFR со рецикулација е во течна фаза или пак е во гасна фаза со константен вкупен број молови и се изведува изотермно, и кога во двете ситуации реакцијата е проста, тогаш дизајнот на реакторот се изведува на следниов начин:

Најнапред се воспоставуваат еднаквостите:

$$\begin{aligned} \nu_o &= \nu_3 ; \quad \nu_1 = \nu_2 ; \\ C_{A2} &= C_{A3} = C_{AR} . \end{aligned} \quad (216)$$

Потоа се пишува равенката за дизајн во однос на избраниот реактант како база за пресметки, реактантот A ,

$$-\frac{dF_A}{dV} = (-r_A) . \quad (69)$$

Равенката (69) се однесува само на тоа што се случува во реакторот, помеѓу точките 1 и 2!

За равенката (69) да се претстави во изрази на молската концентрација на избраниот реактант A , се користи релацијата помеѓу молската концентрација, молскиот проток и волуменскиот проток на следниов начин:

$$F_A = C_A \nu_1 \Rightarrow -\frac{dC_A}{dV} = \frac{(-r_A)}{\nu_1} ; \quad \nu_1 = \text{const.} = \nu_2 . \quad (217)$$

Волуменскиот проток од влезот до излезот од реакторот се изразува преку волуменскиот проток на свежа струја и рецикулациониот однос:

$$\nu_1 = \nu_o + \nu_R = \nu_o + \nu_3 R = \nu_o (1 + R) = \nu_2 . \quad (218)$$

Се комбинираат равенката за дизајн (217) и релацијата (218):

$$-\frac{dC_A}{dV} = \frac{(-r_A)}{\nu_o (1 + R)} . \quad (219)$$

Равенката (219) е равенката за дизајн на PFR со рецикулационен однос R во диференцијален облик. Таа опишува што се случува во реакторот, а за нејзино решавање треба да се дефинираат гранични услови на влезот и излезот од реакторот, односно во точките 1 и 2. Ако брзинскиот израз во равенката содржи и други концентрации покрај таа на реактантот, C_A , тие треба да се изразат преку таа концентрација: $C_i = C_i(C_A)$. Што се однесува до волуменскиот проток на свежата струја, v_o , тој е познат или се задава, додека рецикулациониот однос R може да се задава, да е познат или да се анализира.

Гранични услови за решавање на равенката (219) се:

- 1) влез во реакторот, **точка 1**: $V = 0$; $C_A = C_{A1}$;
- 2) излез од реакторот, **точка 2**: $V = V_R$; $C_A = C_{A2}$.

Обично карактеристиките на свежата и продуктната струја се познати. Оттука продуктната струја го дефинира и излезот од реакторот (точка 2) во поглед на составот, а за зададен или избран рецикулационен однос и во поглед на протоците. Тоа што останува да се дефинира, за да може да се реши равенката (219), е составот на влезната струја во точката 1. Овој податок се добива преку поставување биланс на реактантот A околу точката М:

$$\begin{aligned}
 F_{A1} &= F_{Ao} + F_{AR} = F_{Ao} + F_{A3}R; \\
 F_{A1} &= C_{A1}v_1; \quad F_{A3} = C_{A3}v_3; \quad F_{Ao} = C_{Ao}v_o; \\
 v_3 &= v_o; \quad v_1 = v_o + v_R = v_o(1 + R); \\
 C_{A1}v_1 &= C_{Ao}v_o + C_{A3}v_3R.
 \end{aligned}
 \tag{221}$$

Оттука се добива изразот за концентрацијата на реактантот A на влезот во реакторот, односно првиот граничен услов:

$$C_{A1} = \frac{C_{Ao} + RC_{A3}}{(1 + R)}.$$
(222)

Интегралниот облик на равенката (219) изгледа вака:

$$V = -\nu_o (1 + R) \int_{C_{A1}}^{C_{A2}} \frac{dC_A}{(-r_A)} \quad (223)$$

или вака:

$$\tau = -(1 + R) \int_{C_{A1}}^{C_{A2}} \frac{dC_A}{(-r_A)}. \quad (223)$$

Забелешки: 1) Во равенката (223) волуменското време τ е однос на волуменот на PFR со рецикулација (V) и волуменскиот проток на свежата струја (ν_o). Ова не е вкупно време на задржување на реакционата смеса ($\nu_o + \nu_R$) во реакторот иако разгледуваме систем со константна густина! За анализите што ќе следат τ од равенката (223) едноставно ќе биде волуменско време. 2) Ако сакаме информација за конверзијата во излезната (продуктната) струја, или пак овој податок го имаме како дополнителна информација за системот со рецикулација, изразот за оваа конверзија се добива со поставување материјален биланс околу енvelope во која се вклучени и точките M и S (сл. 45):

$$X \equiv X_3 = \frac{F_{Ao} - F_{A3}}{F_{Ao}}. \quad (224)$$

Но тоа што значи решавање на проблемот е решавање на равенките (219) или (223). Резултатот е информацијата за тоа што се случува во реакторот, значи по енvelope во која не се вклучени точките M и S! Од друга страна, резултатот од решавањето ќе ја дава промената на концентрацијата на реактантот со положбата во реакторот, вклучувајќи го и неговиот излез, односно точката 2. Ако равенките (219) или (223) ги сакаме во изрази на конверзија, тогаш ќе треба да се дефинира конверзијата во точката 1. За тоа подоцна! Сега ќе направиме *анализа на равенката (223)*:

1. случај: $R = 0$

Во овој случај реакторот работи без рецикулација, $R = 0$. Ова значи дека во реакторот се додава свежа струја, додека на

излезот е продуктната струја. Едноставно имаме само PFR чија равенка за дизајн е упростена форма на равенката (223). Еве како ќе се опишува PFR од гледна точка на PFR со рецикулација:

$$R = 0 :$$

$$C_{A1} = C_{Ao}; \quad C_{A2} = C_{A3} = C_{A,\text{излез}} \equiv C_A;$$

$$V = -v_o \int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{(-r_A)}. \quad (225)$$

Равенката (225) е добро познатата интегрална форма на равенката за дизајн на PFR без рецикулација (равенка (75))!

2. случај: $R > 0$ до $R < (R \rightarrow \infty)$

Во овој случај реакторот работи со рецикулација, при што R може да има и ниски и високи вредности, но во назначените граници. Равенката за дизајн (223) ќе се примени како што е изведена, во целост. За молските концентрации на реактантот ќе важат релациите:

$$(C_{A2} = C_{A3}) < C_{Ao};$$

$$C_{A1} < C_{Ao}; \quad C_{A1} > C_{A2}.$$

Притоа со порастот на рецикулациониот однос ќе опаѓа концентрацијата на реактантот на влезот во реакторот, C_{A1} (разредување, види го изразот (222)), и тоа така што кога R има ниски вредности $C_{A1} \rightarrow C_{Ao}$, додека при R со високи вредности $C_{A1} \rightarrow C_{A2}$. Ова значи дека $C_{A1} - C_{A2}$ ќе се стеснува со зголемувањето на R .

3. случај: $R \rightarrow \infty$

Во овој случај речиси целата излезна струја од реакторот (точката 2) се рециркулира и се меша со свежата струја во точката М пред да влезе во реакторот (точката 1). Ќе важат релациите:

Точка S:

$$C_{A2} = C_{A3}$$

$$\nu_R \rightarrow \nu_2 ; \nu_3 \rightarrow 0$$

$$\frac{\nu_R}{\nu_3} = R \rightarrow \infty ; \nu_R = \nu_3 R \rightarrow \nu_2$$

Точка M:

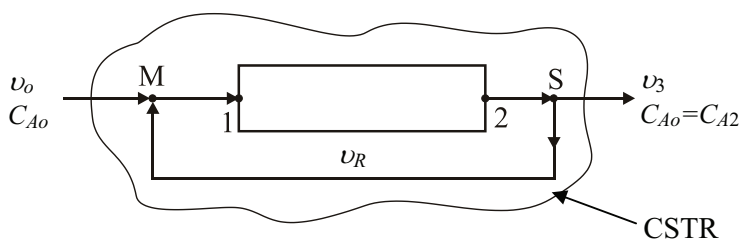
$$C_{A1} \rightarrow C_{A2} (= C_{AR} = C_{A3})$$

$$\nu_1 = \nu_o + \nu_R$$

$$\nu_o = \nu_3 \rightarrow 0 ; \nu_o \ll \nu_R$$

$$\nu_1 \rightarrow \nu_R \rightarrow \nu_2$$

Оттука следува дека, ако се разгледува енvelopа во која се вклучени точките M и S,



тогаш тоа што е внатре во енvelopата се однесува како идеален CSTR: свежата струја ν_o веднаш се меша со тоа што е во таков CSTR, во неговата прва точка, во точката M. Составот во CSTR, од точката M и сè што е во него вклучувајќи ја и излезната точка S, е униформен и еднаков, $C_{A1} = C_{A2} = C_{A3}$. Се случува скоковита промена од C_{Ao} до C_{A3} . Равенката за дизајн на ваков реактор е специјалниот облик на равенката за дизајн на CSTR, равенката (59):

$$V = \nu_o \frac{C_{Ao} - C_{A2}}{(-r_A)_2}. \quad (226)$$

10.2. Графичко претставување на цевен реактор со рецикулација – системи со константна густина

Без разлика на обликот на изразот за брзината на реакција (нормална кинетика кога брзината на реакција опаѓа со намалување на концентрацијата на реактантот; „абнормална“ кинетика кога брзината на реакција со намалување на концентрацијата на реактантот прво расте а потоа опаѓа), од равенките за дизајн (219) или (223) се гледа дека графичкото претставување на зависноста

$$\frac{1}{(-r_A)} = f(C_A) \quad (227)$$

овозможува определување на вредноста на интегралот во тие равенки. Кога во брзинскиот израз се вклучени и концентрациите на други учесници во реакцијата, тие во тој израз се заменуваат како зависности од C_A преку стехиометриската таблица за таа разгледувана реакција.

Ако се определиме за изотермно случување на реакција во течна фаза со нормална кинетика, графичкото претставување на два случаја на системи со рецикулација ќе изгледа како што е опишано подолу.

Прв случај – висок рецикулационен однос:

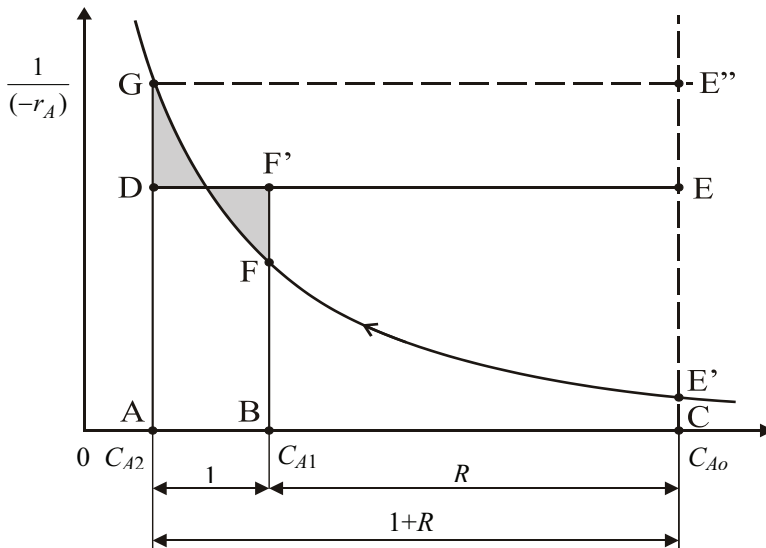
На сликата 46 е претставен графички дизајн на PFR со рецикулација со висок рецикулационен однос.

Кога рецикулациониот однос е висок, влезната концентрација на реактантот во реакторот, C_{A1} , е поблиску до неговата излезна концентрација C_{A2} . Површината ABFG е вредноста на интегралот од равенката (223), во границите од C_{A1} до $C_{A2} = C_{A3}$:

$$\int_{C_{A1}}^{C_{A2}} \frac{dC_A}{(-r_A)} = -\text{ABFG}. \quad (228)$$

Вредноста на интегралот е негативна, а волуменското време τ е за $[-(1+R)]$ пати поголемо од вредноста на интегралот:

$$\tau = (1 + R) \cdot \text{ABFG}. \quad (229)$$



Сл. 46. Графичко претставување на PFR со рецикулација со висок рецикулационен однос R

Површината ABFG, односно вредноста на интегралот (228), може да се определи на различни начини: аналитички, нумерички, графички или со примена на апликативен софтвер, сето тоа зависно од комплексноста на брзинскиот израз. Откако е определена, таа вредност треба само да се помножи со $[-(1+R)]$ и ќе се добие вредноста за волуменското време τ . Бидејќи сакаме графичко решение, постапката е следнава:

Прво, графички се претставува зависноста $\frac{1}{(-r_A)} = f(C_A)$:

брзинскиот израз за разгледуваната реакција е познат; се задаваат вредности за концентрацијата на реактантот; се пресметуваат преку стехиометриска таблица и концентрациите на други учесници ако тие се вклучени во брзинскиот израз; се пресметуваат вредностите за брзината на реакцијата; се определува реципрочната вредност на брзината; на крајот се црта зависноста $\frac{1}{(-r_A)} = f(C_A)$, односно кривата EFG од сликата 46. Оваа крива нормално е во граници дефинирани со концентрацијата на реактантот во свежата и продуктната струја, но може да биде и по-

долга: $C_A > C_{A0}$ и $C_A = 0$! Во секој случај графичкото претставување на дизајнот на реакторот со рециркулација мора да биде во тие граници.

Следното е, покрај дефинираните C_{A0} и $C_{A3} = C_{A2}$, на графикот да се лоцира позицијата C_{A1} . Во овој случај со висок рециркулационен однос таа ќе биде поблиску до C_{A2} и се определува со примена на изразот (222).

Се воведува средна висина $\overline{AD}$ со која површината ABFG се сведува на површината на правоаголникот ABF'D. Сликата 46, малку геометрија и изразот (229) ја даваат релацијата:

$$\tau = (1 + R) \cdot ABFG = (1 + R) \cdot ABF'D. \quad (230)$$

Од површината на правоаголникот ABF'D следува еднаквоста:

$$\overline{AB} = \overline{F'D} = (C_{A1} - C_{A2}). \quad (231)$$

Сега ги комбинираме (230) и (231):

$$\begin{aligned} \tau &= (1 + R) \overline{AD} (C_{A1} - C_{A2}); \\ \tau &= \overline{AD} (C_{A1} - C_{A2}) + R (\overline{AD} (C_{A1} - C_{A2})). \end{aligned} \quad (232)$$

Согласно со физичката смисла на графикот (се мисли на границите за молската концентрација на реактантот!) вториот собирок во изразот (232) мора да значи:

$$R (\overline{AD} (C_{A1} - C_{A2})) \equiv BF'EC \equiv \overline{AD} (C_{A0} - C_{A1}) \quad (233)$$

или

$$R (C_{A1} - C_{A2}) = (C_{A0} - C_{A1}). \quad (233)$$

Со замена на еднаквоста (233) во изразот (232) се добива графичкото претставување на волуменското време τ :

$$\begin{aligned} \tau &= \overline{AD} (C_{A1} - C_{A2}) + \overline{AD} (C_{A0} - C_{A1}); \\ \tau &= \overline{AD} (C_{A0} - C_{A2}) \equiv ACED. \end{aligned} \quad (234)$$

Како што се гледа од површината ACED добиена на графички начин, волуменското време едноставно е правоаголната површина во границите дефинирани со свежата и излезната про-

дуктна струја. Сè што треба да се направи е да се определи средната висина $\overline{AD}$! А таа се определува така што површините под и над хоризонталата $\overline{DF'}$ до линијата $\frac{1}{(-r_A)} = f(C_A)$ мораат да бидат еднакви. Тоа графички лесно се проценува.

На крајот, добро е да ја докажеме физичката смисла на еднаквоста (233), односно да се воспостават корелациите помеѓу разликите на концентрациите и рециркулациониот однос. За таа цел еднаквоста (233) ја пишуваме на следниов начин:

$$\frac{(C_{Ao} - C_{A1})}{(C_{A1} - C_{A2})} = \frac{R}{1}, \quad (235)$$

од што следува:

$$\frac{(C_{Ao} - C_{A1})}{(C_{Ao} - C_{A2})} = \frac{R}{(1 + R)}. \quad (236)$$

Соодносот (235) едноставно е преуредување на изразот за концентрацијата на реактантот на влезот во реакторот (222)!

На графикот на сликата 46 е претставен и графички дизајн на PFR без рециркулација и на CSTR. Од споредбата на реакторите преку нивната големина, односно волуменско време, за истата реакција и во истиот интервал на промена на концентрацијата на реактантот (ист излезен ефект на реакторите) се констатира сленово:

– Површината ACE'G (површината под кривата $\frac{1}{(-r_A)} = f(C_A)$)

е случајот кога $R \rightarrow 0$. Тоа е PFR! Оваа површина ја претставува вредноста на интегралот од равенката (225), односно волуменското време во PFR кое е еднакво на вкупното време на задржување (систем со константна густина).

– Површината ACE''G е случајот кога $R \rightarrow \infty$. Тоа е CSTR! Оваа површина е волуменското време во CSTR дефинирано со равенката (226). Тоа е и средното време на задржување во CSTR (систем со константна густина, равенката (59)). Очигледно е дека истата реакција (со нормална кинетика), изведена во PFR и во CSTR под исти услови до иста излезна концентрација на реактан-

тот, подразбира значително поголем волумен или поголемо волуменско време за CSTR. Но ова веќе го знаеме! Прашањето е каде ќе се најде PFR со рециркулација.

– Ги споредуваме површините кои графички претставуваат волуменско време: за работа на PFR со рециркулација и за двата гранични случаја, $R \rightarrow 0$ и $R \rightarrow \infty$ (за истите C_{A0} и $C_{A2} = C_{A3}$, како и за ист волуменски проток). За случајот со висок рециркулационен однос се добива следново:

$$\begin{aligned} ACE''G &> ACED > ACE'G \\ V_{CSTR} &> V|_R > V_{PFR} \\ \tau_{CSTR} &> \tau|R > \tau_{PFR} \end{aligned} \quad (237)$$

Како што се гледа и од графикот на сликата 46 и од релациите (237), за реакција со нормална кинетика изведена во PFR со рециркулација е потребен поголем волумен на реакторот од волуменот на PFR што би работел без рециркулација! Тогаш, во што е предноста на реакторот со рециркулација? Ваков ефект е нормален затоа што реакторот со рециркулација работи со извесно мешање, а кога е рециркулациониот однос висок, со значително мешање! Површината на правоаголникот ACED, за која било позиција на средната висина $\overline{AD}$ (зависно од C_{A1} , а таа од R), ќе биде поголема од површината ACE'G (PFR без рециркулација). Ќе го побараме одговорот понатаму и низ примери!

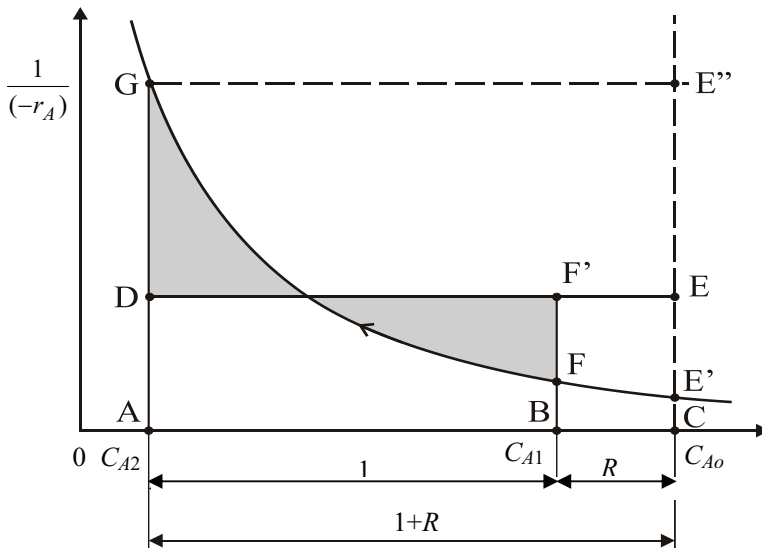
Втор случај – низок рециркулационен однос:

На сликата 47 е претставен графички дизајн на PFR со рециркулација со низок рециркулационен однос.

Слично како во случајот со висок рециркулационен однос, откако е нацртана зависноста $\frac{1}{(-r_A)} = f(C_A)$ и е лоцирана позицијата

C_{A1} преку изразот (222), површината ABFG ќе ја претставува вредноста на интегралот од равенката (223), во границите од C_{A1} до $C_{A2} = C_{A3}$. Бидејќи R е ниско, C_{A1} е поблиску до C_{A0} . Волуменското време τ се добива со множење на таа површина со $(1+R)$:

$$\tau = (1 + R) \cdot ABFG .$$



Сл. 47. Графичко претставување на PFR со рецикулација со низок рецикулационен однос R

Следното е дека и за низок рецикулационен однос R површината ABFG може да се определи на различни начини. Графичкото определување на оваа површина ќе го изведеме, повторно, со трансформирање на површината ABFG во површина на правоаголникот ABF'D преку воведување на средната висина $\overline{AD}$. Следејќи ја истата процедура како за висок рецикулационен однос, изведбите од (230) до (233), за волуменското време ќе се добие истиот израз (234):

$$\tau = \overline{AD} \cdot (C_{A0} - C_{A2}) = ACED. \quad (234)$$

На графикот на сликата 47 исто така е претставен графички дизајн на PFR без рецикулација и на CSTR. Од споредбата на површините со кои се дефинираат трите случаи се констатира сленово:

– Површината ACE'G (површината под кривата $\frac{1}{(-r_A)} = f(C_A)$)

е случајот кога $R \rightarrow 0$. Тоа е PFR! Оваа површина ќе ја претставува вредноста на интегралот од равенката (225), односно волуменското време во PFR.

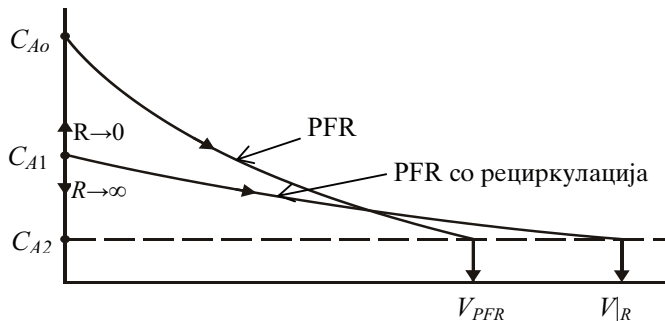
– Површината $ACE''G$ е случајот кога $R \rightarrow \infty$. Тоа е CSTR! Оваа површина е волуменското време во CSTR дефинирано со равенката (226). Очигледно е дека оваа површина и за низок рециркулационен однос е многу поголема одошто кај реакторот со рециркулација.

– Ги споредуваме површините кои графички претставуваат волуменско време: за работа на PFR со рециркулација и за двата гранични случаја, $R \rightarrow 0$ и $R \rightarrow \infty$ (за истите C_{A0} и $C_{A2} = C_{A3}$, како и за ист волуменски проток). За случајот со низок рециркулационен однос повторно се добиваат релациите (237):

$$\begin{aligned} ACE''G &> ACED > ACE'G \\ V_{CSTR} &> V|_R > V_{PFR} \\ \tau_{CSTR} &> \tau|_R > \tau_{PFR} \end{aligned} \quad (237)$$

Заедничко за двата случаја, системи со висок и со низок рециркулационен однос, е дека односот на волумените на реакторот со рециркулација и PFR без рециркулација расте со по-растот на рециркулациониот однос:

$$\frac{V|_R}{V_{PFR}} = \frac{ACED}{ACE'G} \uparrow \text{ со } R \uparrow \quad (238)$$



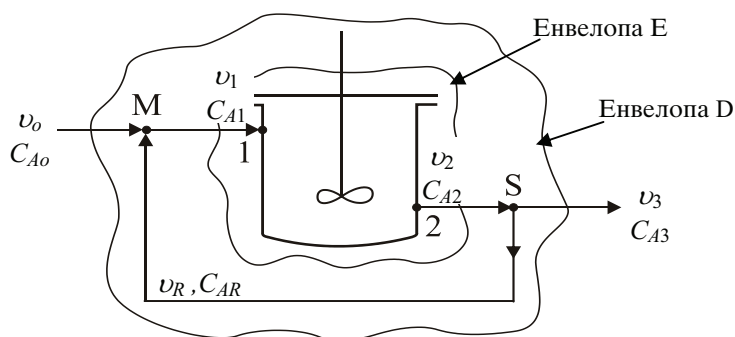
Сл. 48. Споредба на зависностите $C_A = f(V)$ во PFR со различни рециркулациони односи

На сликата 48 направена е споредба на концентрациските профили $C_A = f(V)$ во PFR со различни рециркулациони односи.

Повторно се покажува дека иста излезна концентрација на реактантот се постигнува со различни волумени на PFR, зависно од тоа каков е рециркулациониот однос – нула или некоја вредност помеѓу $R \rightarrow 0$ и $R \rightarrow \infty$.

10.3. CSTR со рециркулација

На сликата 49 шематски е претставен CSTR со рециркулација. Претставени се и 2 енVELOПИ: *енVELOПА E*, која го претставува CSTR од влезот до излезот (од точката 1 до точката 2), и *енVELOПА D*, која ги вклучува и точките M и S.



Сл. 49. CSTR со рециркулација

За да докажеме дека рециркулацијата кај овој тип проточен реактор нема никакво значење, ќе направиме материјални (молски) биланси на реактантот A по двете енVELOПИ. Ќе ја користиме општата равенка на молски биланс за стационарен режим на работа на CSTR, равенката (8б), или директно равенката во однос на реактантот, равенката (47). Исто така ќе биде потребна релацијата помеѓу молската концентрација и молскиот проток на реактантот и волуменскиот проток.

1) Молски биланс по енVELOПА D:

Како што се гледа од сликата 49, влезот и излезот од енVELOПАТА се свежата и продуктната струја. Со примена на молскиот

биланс (47) и релацијата помеѓу молската концентрација на реактантот и волуменскиот проток се добива:

$$F_{Ao} - F_A + r_A V = 0 \quad (47_D)$$

$$C_{Ao} v_o - C_{A3} v_3 + r_A V$$

$$v_o = v_3 = \text{const}; \quad C_{A3} = C_{A2}$$

$$\frac{V}{v_o} = \frac{C_{Ao} - C_{A3}}{(-r_A)_3} = \frac{C_{Ao} - C_{A2}}{(-r_A)_2} \quad (239_D)$$

Равенката (239_D) е добро познатата специјална форма на равенката за дизајн на CSTR со константен волуменски проток, равенката (59)!

2) *Молски биланс по енVELOПА E:*

По оваа енVELOПА влезната струја во реакторот е (свежа струја + рецикулат), додека излезната струја од реакторот е (продуктна струја + рецикулат). Равенката (47) ќе изгледа вака:

$$F_{A1} - F_{A2} + r_A V = 0. \quad (47_E)$$

За константен волуменски проток низ реакторот, $v_1 = v_2$, се добива следнава равенка аналогна на равенката (239_D):

$$\frac{V}{v_1} = \frac{C_{A1} - C_{A2}}{(-r_A)_2}. \quad (239_E)$$

Во оваа равенка ги применуваме релациите (216) и (218) и изразот (222):

$$\frac{V}{v_o(1+R)} = \frac{\frac{C_{Ao} + C_{A2}R}{(1+R)} - C_{A2}}{(-r_A)_2} = \frac{C_{Ao} - C_{A2}}{(1+R)(-r_A)_2}$$

од каде повторно се добива:

$$\frac{V}{v_o} = \frac{C_{Ao} - C_{A2}}{(-r_A)_2}. \quad (239_D)$$

Со оваа изведба се докажува дека волуменот на CSTR пресметан со равенката (239_E) (CSTR со рециркулација) и со равенката (239_D) (CSTR без рециркулација) е ист. Со ова се докажува дека рециркулацијата кај реакторот со комплетно мешање нема никаков ефект.

Еве како овој доказ изгледа низ пример:

$$R = 1; C_{Ao} = 10; C_{A2} = 5.$$

1) Молски биланс по енVELOпа D:

$$\frac{V}{\nu_o} = \frac{C_{Ao} - C_{A2}}{(-r_A)_2} = \frac{5}{(-r_A)_2} \Rightarrow V = 5\nu_o \frac{1}{(-r_A)_2}. \quad (1)$$

2) Молски биланс по енVELOпа E:

$$\begin{aligned} \frac{V}{\nu_1} &= \frac{C_{A1} - C_{A2}}{(-r_A)_2}; \\ C_{A1} &= \frac{C_{Ao} + C_{A2}R}{(1+R)} = \frac{15}{2}; \quad \nu_1 = \nu_o(1+R) = 2\nu_o; \\ V &= \nu_1 \frac{(15/2) - 5}{(-r_A)_2} = 2\nu_o \frac{1}{2} \frac{(15-10)}{(-r_A)_2} = 5\nu_o \frac{1}{(-r_A)_2}. \end{aligned} \quad (2)$$

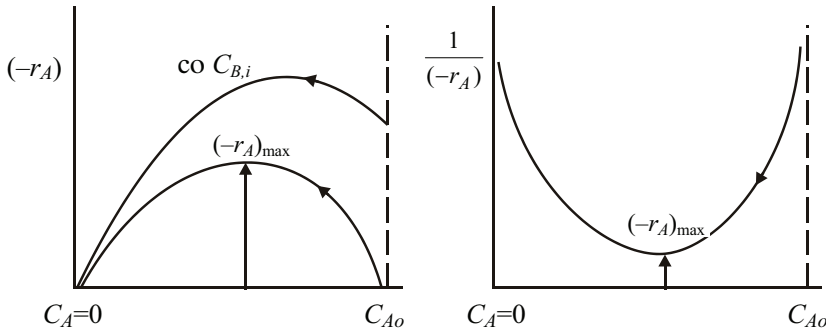
Резултатот е ист: CSTR со или без рециркулација значи комплетно мешање!

10.4. Реакции со абнормална кинетика во системи со константна густина (волуменски проток)

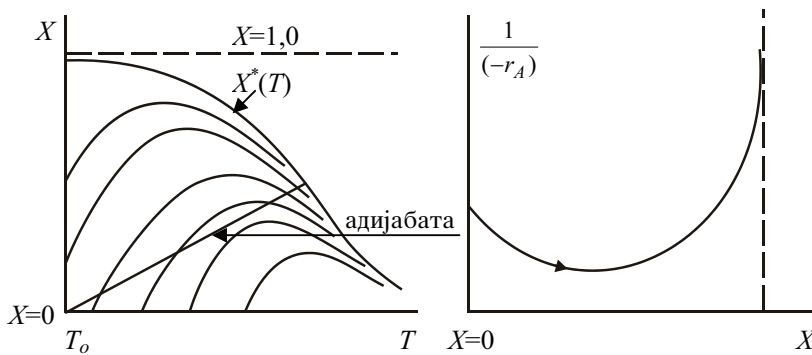
Под терминот „абнормална кинетика“ се подразбираат две групи реакции: 1) **авџокаџалиџички реакции** (ферментациони и други процеси), кога е потребна сосема мала количина продукт за да може реакцијата да се одвива, и 2) **авџоџермички реакции**, кога силниот егзотермен ефект (адијабатски процес) ја компензира потрошувачката на реактантите.

За овие реакции е карактеристично дека брзината на реакцијата прво расте иако реактантите се трошат, а потоа опаѓа. Кај реакциите со нормална кинетика брзината на реакцијата континуирано опаѓа со потрошувачката на реактантите.

Графички приказ на овој тип реакции е податлив, па затоа е избран тие да се претстават. На сликата 50 се претставени зависноста на брзината на реакцијата и зависноста на нејзината реципрочна вредност (заради графички дизајн на реакторот) од концентрацијата на реактантот, за автокаталитичка реакција, додека на сликата 51 се претставени реакционен план и зависноста на реципрочната вредност на брзината на реакцијата од конверзијата, за автотермичка реакција.



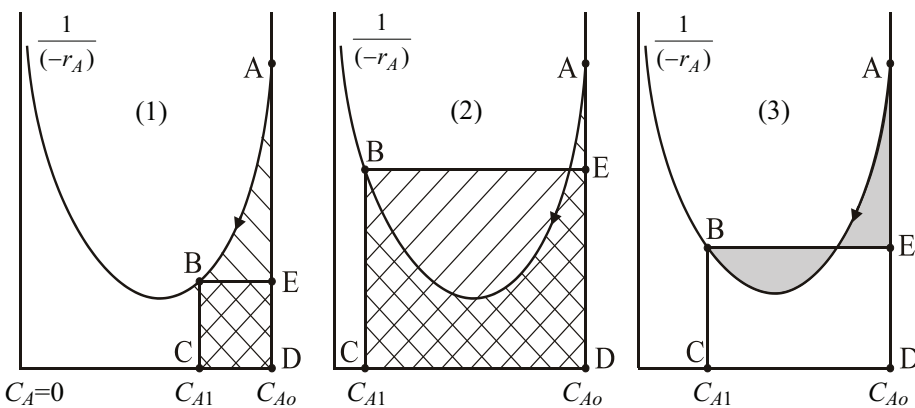
Сл. 50. Автокаталитичка реакција.
Зависности $(-r_A) = f(C_A)$; $[1/(-r_A)] = f(C_A)$



Сл. 51. Автотермичка реакција.
Зависности $X = f(T)$; $[1/(-r_A)] = f(X)$

Како што се гледа, зависноста на брзината на реакцијата од концентрацијата (сл. 50, или по адијабатата на сл. 51) претставува крива со максимум, додека зависностите на реципрочната вредност на брзината на реакцијата од концентрацијата или конверзијата претставуваат криви со минимум!

Графичкиот дизајн на PFR значеше да се огради површината под кривата $[1/(-r_A)] = f(C_A)$ или $[1/(-r_A)] = f(X)$ помеѓу влезните и излезните концентрации или конверзии. Таа површина е вредноста на интегралот во соодветен облик на равенката за дизајн, односно еднаква на волуменското време или пак на односот V/F_{Ao} . Графичкиот дизајн пак на CSTR значеше да се определи правоаголник со димензии: реципрочна вредност на брзината на реакцијата во услови на излезот од реакторот и разлика на концентрациите помеѓу влезот и излезот, односно излезна конверзија. Површината на правоаголникот е вредноста на волуменското време или пак на односот V/F_{Ao} . На сликата 52 е претставен дизајн на двата основни типа проточни реактори за реакции со абнормална кинетика (автокаталитичка или автотермичка) за три различни нивоа на излезна концентрација: 1) висока излезна концентрација (мала концентрациска разлика или ниска излезна конверзија); 2) ниска излезна концентрација (голема концентрациска разлика или висока излезна конверзија); 3) таква концентрациска разлика за која потребниот волумен е еднаков и кога би се применил CSTR и кога би се применил PFR.



Сл. 52. Графички дизајн на PFR/CSTR

Од графициите јасно се гледа дека за ист излезен ефект, во првиот случај CSTR ќе биде со помал волумен, додека во вториот случај PFR ќе биде со помал волумен. Ова не е случај со нормалната кинетика. Оттука, споредувајќи и избирајќи врз база на потребниот волумен на реакторот, за реакциите со абнормална кинетика ги имаме следниве констатации:

Случај (1)

$$ABCD \equiv PFR$$

$$BCDE \equiv CSTR$$

$$\Delta C_A = (C_{Ao} - C_{A2}) \text{ ниско}$$

CSTR е подоброто решение (помал потребен волумен)

Случај (2)

$$ABCD \equiv PFR$$

$$BCDE \equiv CSTR$$

$$\Delta C_A = (C_{Ao} - C_{A2}) \text{ високо}$$

PFR е подоброто решение (помал потребен волумен)

Случај (3)

$$ABCD \equiv PFR$$

$$BCDE \equiv CSTR$$

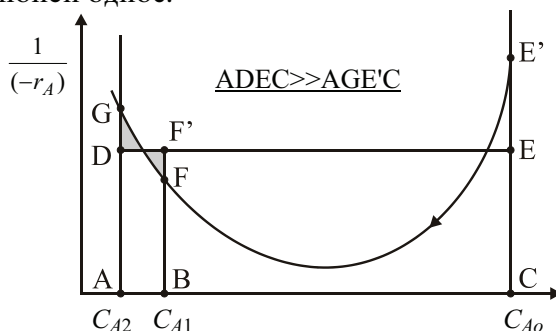
$$\Delta C_A = (C_{Ao} - C_{A2}) \text{ со } C_{A2} \text{ кое обезбедува } PFR \text{ и } CSTR$$

да бидат еднакво добро решение, $V_{PFR} = V_{CSTR}$.

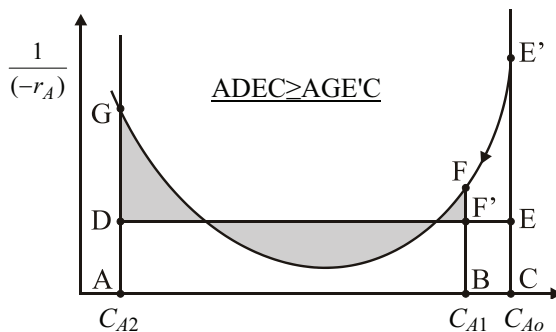
Поради обликот на кривата $[1/(-r_A)] = f(C_A)$ и со анализата на трите случаи од сликата 52 се наметнува прашањето: Дали PFR со рецикулација и со која вредност на рецикулациониот однос би се однесувал како случајот 3? Ако постои, тоа би била работа на PFR со минимален волумен и оптимален R ! Како што видовме, волуменот на PFR со рецикулација се зголемува со зголемување на рецикулациониот однос.

Оптималната вредност за R се добива со диференцирање на равенката (223) и земањето услов за минимум. Тука нема да биде прикажана аналитичката процедура. Графичкиот начин за определување R_{opt} се сведува на нагледување на R преку C_{A1} на

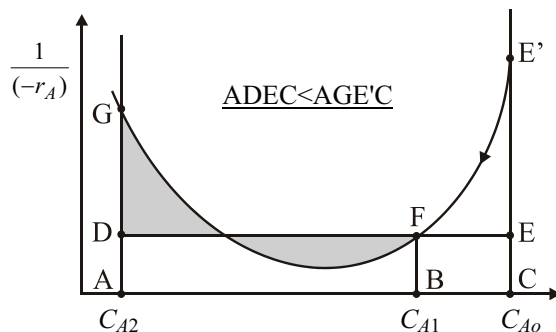
графикот $[1/(-r_A)] = f(C_A)$ сè додека вредноста за волуменското време τ од равенките (223) не стане еднаква или пониска од вредноста на интегралот во равенката (225). На сликите 53 се претставени три ситуации: 1) PFR со висок рециркулационен однос; 2) PFR со низок рециркулационен однос; (3) PFR со оптимален рециркулационен однос.



Сл. 53.1. PFR со висок рециркулационен однос



Сл. 53.2. PFR со низок рециркулационен однос



Сл. 53.3. PFR со оптимална рециркулација

10.5. PFR со рециркулација за системи со константна густина (волуменски проток) преку конверзија

Приодите за внесување на конверзијата во равенката за дизајн на PFR со рециркулација се различни. Бидејќи се работи за системи со константен волуменски проток, работата со конверзија е само прашање на избор.

Појдовна равенка за дизајн ќе биде равенката (69) или равенката (219). Во првиот случај молскиот проток на реактантот треба да се изрази преку конверзијата, додека во вториот случај тоа треба да се направи со молската концентрација. Во секој случај ќе биде потребно да се дефинираат молските концентрации вклучени во брзинскиот израз како зависности од конверзијата.

Од различните пристапи за воведување на конверзијата во равенката за дизајн на PFR со рециркулација, се определуваме за конверзијата дефинирана по енвелопата која ги вклучува точките М и S (сл. 45). Тоа е изразот (224):

$$X_{\text{вкупно}} = X_{A3} \equiv X_3 = \frac{F_{Ao} - F_{A3}}{F_{Ao}}. \quad (224)$$

Најнапред ќе ги дефинираме молските протоци преку конверзијата во поединечните точки во системот. Тоа ќе го направиме прво за реактантот А. Обично конверзијата на реактантот во излезната (продуктна) струја е позната или се задава, додека молскиот проток во свежата струја е познат.

Изразот за молскиот проток на реактантот А во излезната (продуктна) струја, преку конверзијата и молскиот проток во свежата струја, се добива од изразот (224):

$$F_{A3} = F_{Ao}(1 - X_3). \quad (240)$$

Понатаму се потсетуваме на релациите

$$R = \frac{\nu_R}{\nu_3} = \frac{F_{AR}}{F_{A3}}; \quad \nu_o = \nu_3; \quad \nu_1 = \nu_2 = \nu = \text{const.}$$

$$C_{A2} = C_{A3} = C_{AR} \Rightarrow X_2 = X_3 = X_R$$

и ги користиме за изведување израз за молскиот проток на A на излезот од реакторот, во точката 2. Тоа е сума од молските проценти во продуктната струја и рецикулатот:

$$\begin{aligned} F_{A2} &= F_{A3} + F_{AR} = F_{A3} + F_{A3} \cdot R; \\ F_{A2} &= F_{A3}(1 + R). \end{aligned} \quad (241)$$

Со комбинирање на (240) и (241) се добива израз за молскиот проток на A во точката 2, преку познатата конверзија X_3 и протокот на A во свежата струја:

$$\begin{aligned} F_{A2} &= F_{Ao}(1 + R)(1 - X_3) \\ F_{A2} &= F_{Ao}(1 + R)(1 - X_2). \end{aligned} \quad (242)$$

Експлицитно изразување на конверзијата во точката 2 се добива преку изразот (242):

$$X_2 = \frac{F_{Ao}(1 + R) - F_{A2}}{F_{Ao}(1 + R)}. \quad (243)$$

Ако согласно со изразот (243) конверзијата во дадена точка во системот се изразува преку молскиот проток во таа точка, познатите вредности за молскиот проток во свежата струја и рецикулациониот однос, тогаш изразот (243) ќе важи и за сите точки во реакторот наназад од точката 2! Според тоа, за конверзијата и за молскиот проток F_A , во која било позиција во реакторот, ќе важат изразите:

$$X = \frac{F_{Ao}(1 + R) - F_A}{F_{Ao}(1 + R)}; \quad (244)$$

$$F_A = F_{Ao}(1 + R)(1 - X). \quad (245)$$

Изразите (244) и (245) дефинираат состојби во реакторот, и тоа: за X од X_1 до X_2 , и за молскиот проток F_A од F_{A1} до F_{A2} .

Сега се поместуваме наназад во точката 1 (влез во реакторот) и по аналогија со изразите (242) и (243), односно (244) и (245), за F_{A1} и X_1 ќе имаме:

$$X_1 = \frac{F_{Ao}(1+R) - F_{A1}}{F_{Ao}(1+R)}; \quad (246)$$

$$F_{A1} = F_{Ao}(1+R)(1-X_1). \quad (247)$$

Изразот (247) ќе го употребиме за да добиеме релација помеѓу конверзијата на влезот во реакторот X_1 и конверзијата во точката 2, односно во излезната (продуктна) струја, бидејќи $X_2 = X_3$. За таа цел поставуваме биланс на A околу точката М:

$$F_{A1} = F_{Ao} + F_{AR} = F_{Ao} + F_{A3}R.$$

F_{A3} се заменува со изразот (240) и се средува:

$$F_{A1} = F_{Ao}[1 + (1 - X_3)R]. \quad (248)$$

Со израмнување на изразите (247) и (248) се добива релацијата помеѓу конверзиите:

$$X_1 = \frac{RX_3}{(1+R)}. \quad (249)$$

Значи, со изразите (240), (242) и (248) се дефинираат молските протоци на реактантот A во продуктната струја и во точките 1 и 2 преку излезната конверзија $X_3 = X_2$. Излезната конверзија е обично податок кој се задава и со кој се пресметува висината на рециркулациониот однос. Со изразите (244) и (245) се дефинирани условите во реакторот, додека со изразот (249) се пресметува долната граница на интегралот во равенките (223).

До овде изведениите релации за молските протоци на реактантот A и конверзиите од свежата струја до продуктната струја не вклучуваат волуменски проток. Следува дека тие не зависат од тоа дали волуменскиот проток е константен или променлив. Ќе се применат во оваа форма во секој случај. Всушност, изразот (224) и релациите (240)–(249) се одреден вид стехиометриска таблица за системи со рециркулација, и тоа само за реактантот A !

Откако се дефинирани молските протоци на реактантот A и конверзиите во сите точки на системот со рецикулација, потребно е и равенката за дизајн да се изрази преку конверзија. Тоа може да се направи тргнувајќи од равенката (69) или со трансформација на равенката (219).

Ако се определиме за равенката (69),

$$-\frac{dF_A}{dV} = (-r_A), \quad (69)$$

прво ќе се диференцира изразот (245), а потоа се комбинира со равенката (69):

$$\begin{aligned} F_A &= F_{Ao}(1+R)(1-X) \\ dF_A &= -F_{Ao}(1+R)dX \\ \frac{dX}{dV} &= \frac{(-r_A)}{F_{Ao}(1+R)} \end{aligned} \quad (250)$$

Равенката за дизајн (250) се решава во границите:

$$V=0 \text{ (точка 1): } X=X_1 \quad (\text{изразот (249)})$$

$$V=V \text{ (точка 2): } X=X_2=X_3 \quad (\text{изразот (224)})$$

Интегралниот облик на равенката за дизајн (250) ќе изгледа вака:

$$V = F_{Ao}(1+R) \int_{X_1}^{X_2} \frac{dX}{(-r_A)}. \quad (251)$$

Ако тргнеме од равенката за дизајн (219), а тоа е равенка само за $v = \text{const.}$, тогаш таа треба да се трансформира во изрази со конверзија. Всушност, потребно е само концентрацијата на реактантот да се изрази преку конверзија.

Молската концентрација за системи со константен волуменски проток се дефинира вака:

$$C_i = \frac{F_i(X)}{v}; \quad v = v_o = \text{const.}$$

Применето на реактантот A ќе биде:

$$C_A = \frac{F_A(X)}{v}. \quad (252)$$

Бидејќи е потребна концентрацијата на реактантот во реакторот од точката 1 до точката 2, односно од C_{A1} до C_{A2} ($= C_{A3} = C_{AR}$), ја применуваме равенката (245) и релацијата на волуменскиот проток преку волуменскиот проток на свежата струја и добиваме:

$$\begin{aligned} F_A(X) &= F_{Ao}(1+R)(1-X) \\ v &= v_1 = v_2 = \text{const.}; \quad v_1 = v_o + v_R = v_o + v_3 R \\ v_3 &= v_o = \text{const.}; \quad v_1 = v_o(1+R) \\ C_A &= C_A(X) = \frac{F_{Ao}(1+R)(1-X)}{v_o(1+R)} = C_{Ao}(1-X). \end{aligned} \quad (253)$$

Изразот (253) ја дефинира концентрацијата на реактантот A во реакторот, од C_{A1} до C_{A2} . Со замена на соодветните конверзии се добиваат изразите за молските концентрации на реактантот во точките 1 и 2:

$$\begin{aligned} C_{A1} &= C_{Ao}(1-X_1)^{***} \\ C_{A2} &= C_{A3} = C_{AR} = C_{Ao}(1-X_3). \end{aligned} \quad (253_1)$$

***Концентрацијата на реактантот во точката 1, C_{A1} , заради потребите на равенката за дизајн (219) беше изведена и дефинирана со изразот (222). Доказот дека изразите (222) и (253₁) применети на точката 1 се исти, се изведува со користење на изразите (249) и (224):

$$\begin{aligned} C_{A1} &= C_{Ao}(1-X_1) = \frac{C_{Ao} + RC_{A2}}{(1+R)}; \\ C_{A1} &= C_{Ao} \left(1 - \frac{RX_3}{(1+R)} \right); \\ X_3 &= \frac{F_{Ao} - F_{A3}}{F_{Ao}} = \frac{C_{Ao}v_o - C_{A3}v_3}{C_{Ao}v_o} = \frac{C_{Ao} - C_{A3}}{C_{Ao}}; \quad v_3 = v_o; \\ C_{A1} &= C_{Ao} \left(1 - \frac{R(C_{Ao} - C_{A3})}{C_{Ao}(1+R)} \right) = \frac{C_{Ao} + RC_{A3}}{(1+R)}. \end{aligned}$$

Повторно се враќаме на равенката (219). За нејзино изразување преку конверзијата се диференцира изразот (253) и се заменува во равенката за дизајн (219):

$$\begin{aligned} dC_A &= -C_{Ao}dX \\ -\frac{dC_A}{dV} &= \frac{(-r_A)}{v_o(1+R)} \end{aligned} \quad (219)$$

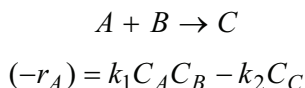
$$\frac{dX}{dV} = \frac{(-r_A)}{C_{Ao}v_o(1+R)} = \frac{(-r_A)}{F_{Ao}(1+R)}. \quad (250)$$

Како што се очекуваше, повторно ја добивме истата равенка за дизајн, равенката (250), чиј интегрален облик е равенката за дизајн (251).

Од досегашните изведби е јасно дека за примена на равенките за дизајн на системите со рециркулација и со константен волуменски проток (равенките (250) или (251)) треба да е позната конверзијата во продуктната струја или таа треба да се зададе, а потоа, за различни рециркулациони односи R и со примена на изразот (249), да се пресмета влезната конверзија во реакторот, за да може да се изврши интегрирањето. Како резултат се добива потребниот волумен на реакторот за различните рециркулациони односи, за иста излезна (продуктна) конверзија. Значи, решенијата се на релацијата $X_2 = X_3$ наспроти V наспроти R ! Во секој случај, едно се задава, друго се нагодува и трето се пресметува!

До тука е разгледувана само концентрацијата на реактантот A затоа што вниманието беше насочено кон равенките за дизајн. Реакцијата во системот со рециркулација може да биде различна, но секогаш ќе го има реактантот A ! Ако брзинскиот израз вклучува концентрации и на други учесници во реакцијата, тогаш ќе бидат потребни изрази за тие молски концентрации, исто така преку конверзијата. Еве малку *стихиометрија*:

Случај 1. На пример, реакцијата:



За **реакцијантот** A веќе се дефинирани и молските протоци и молските концентрации во секоја точка во системот со рециркулација. Тоа се изразите (245) и (253).

В е реакцијант со стехиометриски коефициент $\nu_B = -1$ и со $\theta_B = \frac{F_{Bo}}{F_{Ao}}$.

Молските протоци на овој реактант, во продуктната струја, во точките 1 и 2 и во која било позиција во реакторот, се:

$$\begin{aligned}
 F_{B3} &= F_{Bo} + \nu_{B/A} F_{Ao} X_3 \\
 \nu_{B/A} &= \frac{\nu_B}{-\nu_A} = \frac{-1}{1} = -1 \\
 F_{B3} &= F_{Ao} (\theta_B - X_3) \\
 F_{B2} &= F_{B3} + F_{BR} = F_{B3} (1 + R) \\
 F_{B2} &= F_{Ao} (\theta_B - X_2) (1 + R); \quad X_2 = X_3 \\
 F_B &= F_{Ao} (\theta_B - X) (1 + R) \tag{254} \\
 F_{B1} &= F_{Ao} (\theta_B - X_1) (1 + R); \quad X_1 = \frac{RX_3}{(1 + R)} \\
 F_{B1} &= F_{Bo} + F_{BR} = F_{Bo} + F_{B3} R \\
 F_{B1} &= F_{Bo} + F_{Ao} (\theta_B - X_3) R \\
 F_{B1} &= F_{Ao} [\theta_B + (\theta_B - X_3) R]
 \end{aligned}$$

За изразување на молските концентрации во точките 1 и 2, во која било позиција во реакторот и во продуктната струја, се применуваат изразите (252) и (254):

$$\begin{aligned}
 C_B &= \frac{F_B(X)}{\nu_1} = \frac{F_{Ao} (\theta_B - X) (1 + R)}{\nu_o (1 + R)} \\
 C_B &= C_{Ao} (\theta_B - X) \tag{255} \\
 C_{B1} &= \frac{F_{Ao} (\theta_B - X_1) (1 + R)}{\nu_o (1 + R)} = C_{Ao} (\theta_B - X_1)
 \end{aligned}$$

$$C_{B2} = C_{B3} = C_{BR} = \frac{F_{Ao}(\theta_B - X_2)(1+R)}{v_o(1+R)} = C_{Ao}(\theta_B - X_3)$$

С е ѝпродукѝ со стехиометриски коефициент $v_C = 1$ и со $\theta_C = \frac{F_{Co}}{F_{Ao}} = 0$.

Молските протоци на продуктот, во продуктната струја, во точките 1 и 2 и во која било позиција во реакторот, се:

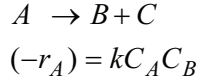
$$\begin{aligned} F_{C3} &= F_{Co} + v_{C/A} F_{Ao} X_3 \\ v_{C/A} &= \frac{v_C}{-v_A} = \frac{1}{1} = 1 \\ F_{C3} &= 0 + F_{Ao} X_3 = F_{Ao} X_3 \\ F_{C2} &= F_{C3} + F_{CR} = F_{C3}(1+R) \\ F_{C2} &= F_{Ao} X_2(1+R); X_2 = X_3 \\ F_C &= F_{Ao} X(1+R) \\ F_{C1} &= F_{Ao} X_1(1+R); X_1 = \frac{RX_3}{(1+R)} \\ F_{C1} &= F_{Co} + F_{CR} = 0 + F_{C3}R \\ F_{C1} &= F_{Ao} X_3R \end{aligned} \tag{256}$$

За изразување на молските концентрации на продуктот во точките 1 и 2, во која било позиција во реакторот и во продуктната струја, се применуваат изразите (252) и (256):

$$\begin{aligned} C_C &= \frac{F_C(X)}{v_1} = \frac{F_{Ao}X(1+R)}{v_o(1+R)} \\ C_C &= C_{Ao}X \\ C_{C1} &= \frac{F_{Ao}X_1(1+R)}{v_o(1+R)} = C_{Ao}X_1 \end{aligned} \tag{257}$$

$$C_{C2} = C_{C3} = C_{CR} = \frac{F_{Ao}X_2(1+R)}{v_o(1+R)} = C_{Ao}X_3$$

Случај 2. На пример, автокаталитичката реакција:



За реактантот A веќе се дефинирани и молските протоци и молските концентрации во секоја точка во системот со рецикулација, тоа се изразите (245) и (253).

В е ѝпродукт со стехиометриски коефициент $\nu_B = 1$ и со $\theta_B = 0$.

Забелешка: Има ситуации кога мала количина продукт B се додава во свежата струја. Тогаш $\theta_B = \frac{F_{Bo}}{F_{Ao}}$.

Молските протоци на овој продукт во продуктната струја, во точките 1 и 2 и во која било позиција во реакторот, за $\theta_B = 0$, се:

$$F_{B3} = F_{Bo} + \nu_{B/A} F_{Ao} X_3$$

$$\nu_{B/A} = \frac{\nu_B}{-\nu_A} = \frac{1}{1} = 1$$

$$F_{B3} = 0 + F_{Ao} X_3 = F_{Ao} X_3$$

$$F_{B2} = F_{B3} + F_{BR} = F_{B3} (1 + R)$$

$$F_{B2} = F_{Ao} X_3 (1 + R) = F_{Ao} X_2 (1 + R)$$

$$F_B = F_{Ao} X (1 + R) \quad (258)$$

$$F_{B1} = F_{Ao} X_1 (1 + R); \quad X_1 = \frac{RX_3}{(1 + R)}$$

$$F_{B1} = F_{Bo} + F_{BR} = 0 + F_{B3} R$$

$$F_{B1} = F_{Ao} X_3 R$$

За изразување на молските концентрации во точките 1 и 2, во која било позиција во реакторот и во продуктната струја, се применуваат изразите (252) и (258):

$$C_B = \frac{F_B(X)}{\nu_1} = \frac{F_{Ao} X (1 + R)}{\nu_o (1 + R)} = C_{Ao} X \quad (259)$$

$$C_{B1} = \frac{F_{Ao} X_1 (1+R)}{\nu_o (1+R)} = C_{Ao} X_1$$

$$C_{B2} = C_{B3} = C_{BR} = \frac{F_{Ao} X_2 (1+R)}{\nu_o (1+R)} = C_{Ao} X_3$$

***C* е џродукџ** со стехиометриски коефициент $\nu_C = 1$ и со $\theta_C = \frac{F_{Co}}{F_{Ao}} = 0$.

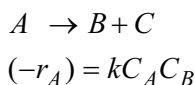
Иако молската концентраџија на продуктот *C* не се појавува во брзинскиот израз, ако сакаме информација за молските протоци и молските концентрации на *C* во продуктната струја, во точките 1 и 2 и во која било позиџија во реакторот, тогаш ќе ги примениме веќе изведените изрази како за случајот 1. Основни се изразите (256) и (257):

$$F_C = F_{Ao} X (1+R) \quad (256)$$

$$C_C = \frac{F_C(X)}{\nu_1} = \frac{F_{Ao} X (1+R)}{\nu_o (1+R)}$$

$$C_C = C_{Ao} X \quad (257)$$

Случај 3. На пример, автокаталитичката реакџија:



Ова е варијанџија кога B е џродукџ со стехиометриски коефициент $\nu_B = 1$, и со $\theta_B = \frac{F_{Bo}}{F_{Ao}} \neq 0$. За реактантот *A* веќе се дефинирани и молските протоци и молските концентрации во секоја точка во системот со рециркулација, тоа се изразите (245) и (253). За продуктот *C*, исто така, важат веќе покажаните изведби од овој случај со варијантата за $\theta_B = 0$. Тоа се изразите (256) и (257).

Молските протоци на продуктот *B* во продуктната струја, во точките 1 и 2 и во која било позиџија во реакторот се:

$$\begin{aligned}
F_{B3} &= F_{Bo} + F_{Ao}X_3 \\
F_{B3} &= F_{Ao}(\theta_B + X_3) \\
F_{B2} &= F_{B3} + F_{BR} = F_{B3}(1 + R) \\
F_{B2} &= F_{Ao}(\theta_B + X_3)(1 + R) \\
F_B &= F_{Ao}(\theta_B + X)(1 + R) \tag{258_1}
\end{aligned}$$

$$F_{B1} = F_{Ao}(\theta_B + X_1)(1 + R); \quad X_1 = \frac{RX_3}{(1 + R)}$$

$$F_{B1} = F_{Bo} + F_{AR} = F_{Bo} + F_{B3}R$$

$$F_{B1} = F_{Ao}[\theta_B + (\theta_B + X_3)R]$$

За молските концентрации во точките 1 и 2, во која било позиција во реакторот и во продуктната струја, се применуваат изразите (252) и (258₁):

$$\begin{aligned}
C_B &= \frac{F_B(X)}{\nu_1} = \frac{F_{Ao}(\theta_B + X)(1 + R)}{\nu_o(1 + R)} = C_{Ao}(\theta_B + X) \\
\theta_B &= \frac{F_{Bo}}{F_{Ao}}; \quad \nu = \text{const.} \Rightarrow \theta_B = \frac{C_{Bo}}{C_{Ao}} \\
C_B &= C_{Bo} + C_{Ao}X \tag{259_1}
\end{aligned}$$

$$C_{B1} = \frac{F_{Ao}(\theta_B + X_1)(1 + R)}{\nu_o(1 + R)} = C_{Ao}(\theta_B + X_1)$$

$$C_{B2} = C_{B3} = C_{BR} = \frac{F_{Ao}(\theta_B + X_2)(1 + R)}{\nu_o(1 + R)} = C_{Ao}(\theta_B + X_3)$$

Во прикажаните стехиометриски разгледувања за системите со рецикулација со константен волуменски проток главно станува збор за реакции во течна фаза, тие се комплетно опишани. Дали ќе се работи преку конверзија или преку молски концентрации е прашање на избор.

10.6. PFR со рециркулација за системи со променлива густина (волуменски проток). Реакции во гасна фаза со променлив вкупен број молови

Кога станува збор за системи со променлива густина (волуменски проток) поради случување на реакција, но и поради промена на температурата и/или притисокот, без разлика дали PFR работи со рециркулација или не, единствено што може да се направи е внимателна примена на равенката за дизајн на овој тип реактор. Имено, равенката за дизајн (15)/(69) може да се примени и за системи со константен и за системи со променлив волуменски проток. Меѓутоа, равенката (219) веќе е специјален случај затоа што може да се примени само за системите со константен волуменски проток. Според тоа, стартна равенка за дефинирање на овие системи ќе биде равенката (15), односно (69). Следи прашањето дали проблемите ќе ги решаваме со примена на равенката за дизајн во изрази на конверзија или пак со појдовната форма на равенката, значи преку молските протоци на сите учесници во реакцијата (види го поглавјето 7).

10.6.1. PFR со рециркулација за системи со променлива густина (волуменски проток) преку конверзија

Како во поглавјето 10.5, ќе се применува равенката за дизајн на PFR во изрази на конверзија. За таа цел е потребно молските протоци во сите точки на системот со рециркулација да се дефинираат преку конверзијата. Се разбира, за реакциите во гасна фаза со променлив вкупен број молови ќе се менува и волуменскиот проток. Според тоа, за дефинирање на молските концентрации ќе мора претходно да се дефинира протокот како функција од конверзијата, исто така!

Изразите за молските протоци не го вклучуваат волуменскиот проток. Следува дека тие не зависат од тоа дали волуменскиот проток е константен или променлив! Тие се преземаат од поглавјето 10.5, и тоа за сите учесници во реакцијата и за сите разгледани варијанти на кинетики. Тоа се равенките (224), (240) до (249), како и изведените равенки за трите примери (254), (256), (258) и (258₁).

Старџина равенка за дизајн е равенката (69). Со оваа равенка се следи истата процедура како во поглавјето 10.5. Преку изразот (245) се добиваат равенките (250) и (251):

$$\frac{dX}{dV} = \frac{(-r_A)}{F_{Ao}(1+R)}. \quad (250)$$

Равенката за дизајн (250) се решава во границите:

$$V=0 \text{ (точка 1): } X=X_1 \quad (\text{изразот (249)})$$

$$V=V \text{ (точка 2): } X=X_2=X_3 \quad (\text{изразот (224)})$$

Интегрален облик на равенката за дизајн (250) е равенката (251):

$$V = F_{Ao}(1+R) \int_{X_1}^{X_2} \frac{dX}{(-r_A)}. \quad (251)$$

Значи, сè е исто како за систем со рецикулација со константен волуменски проток! Така е! Исто така, за решавање на равенките потребно е молските концентрации вклучени во брзинскиот израз да се заменат како зависности од конверзијата! Но разликата е во овој дел! Според тоа, користењето на равенките (250) или (251), кои експлицитно не покажуваат дека волуменскиот проток е променлив, мора да биде направено многу внимателно.

За молските концентрации и понатаму важи дефиницијата (252). За изотермни услови и занемарлив пад на притисокот по должината на реакторот за кој било учесник во реакцијата, примената на дефиницијата (252) ќе изгледа вака:

$$C_i = \frac{F_i(X)}{\nu(X)}. \quad (260)$$

Бидејќи изразите за $F_i(X)$ се веќе изведени, потребна е релација за волуменски проток. Која? Изразот (260) го применуваме за да дефинираме што се случува во реакторот, значи од точката 1 до точката 2 (види сл. 45.). Според тоа, станува збор за волуменскиот проток кој ќе се менува од ν_1 до ν_2 . За да ја добиеме

релацијата за волуменскиот проток во реакторот преку конверзијата, правиме општ биланс во точката 1:

$$\nu_1 = \nu_o + \nu_R = \nu_o + \nu_3 R. \quad (261)$$

Потоа правиме општ биланс по енvelope која ги вклучува точките М и S:

$$\begin{aligned} T &= \text{const.}, \\ \nu_3 &= \nu_o (1 + \varepsilon X_3). \end{aligned} \quad (262)$$

Во изразот (262) сè е исто како за PFR без рециркулација:

$$\varepsilon = y_{Ao} \frac{\sum \nu_i}{(-\nu_A)}; \quad y_{Ao} = \frac{F_{Ao}}{F_{To}}. \quad (263)$$

Изразот (262) го заменуваме во равенката (261) и добиваме релација за волуменскиот проток на влезот во реакторот преку конверзијата, рециркулациониот однос и волуменскиот проток на свежата струја:

$$\nu_1 = \nu_o [1 + (1 + \varepsilon X_3) R]. \quad (264)$$

Сега бараме израз за ν_1 преку конверзија во точката 1. За таа цел изразот (249) го заменуваме во изразот (264):

$$X_1 = \frac{RX_3}{(1+R)} \Rightarrow X_3 = \frac{(1+R)}{R} X_1 \quad (249)$$

$$\nu_1 = \nu_o \left[1 + (1 + \varepsilon \frac{X_1(1+R)}{R}) R \right]$$

$$\nu_1 = \nu_o [(1+R) + \varepsilon X_1 (1+R)]$$

$$\nu_1 = \nu_o (1+R)(1 + \varepsilon X_1) \quad (265)$$

За конверзијата во точката 1, преку молскиот проток во таа точка, F_{A1} , и понатаму важи изразот (246):

$$X_1 = \frac{F_{Ao}(1+R) - F_{A1}}{F_{Ao}(1+R)}. \quad (246)$$

Ако за волуменскиот проток во точката 1 (влез во реакторот) важи изразот (265), а од таа точка до излезот од реакторот се менува само конверзијата, тогаш за волуменскиот проток во реакторот и на неговиот излез ќе важат релациите:

$$\nu = \nu_o(1 + R)(1 + \varepsilon X), \quad (266)$$

$$\nu_2 = \nu_o(1 + R)(1 + \varepsilon X_2). \quad (267)$$

Откако се изведени изразите за променлив волуменски проток преку конверзија, молската концентрација на реактантот A , во која било точка во реакторот вклучувајќи го влезот и излезот (точките 1 и 2), ќе се изразува со комбинација на изразите (245) и (266):

$$C_A = \frac{F_A(X)}{\nu(X)} = \frac{F_{Ao}(1 + R)(1 - X)}{\nu_o(1 + R)(1 + \varepsilon X)} = C_{Ao} \frac{(1 - X)}{(1 + \varepsilon X)}. \quad (268)$$

Ако во изразот (268) се заменат конверзиите во точките 1 и 2, ќе се добијат изразите за концентрациите во тие точки. Важно е да се потсетиме дека и понатаму важи релацијата: $C_{A2} = C_{A3} = C_{AR}$.

Што се однесува до концентрациите на другите учесници во реакцијата, треба само правилно да се проследи изразот (260):

$$C_i = \frac{F_i(X)}{\nu(X)} = \frac{F_i(X)}{\nu_o(1 + R)(1 + \varepsilon X)}. \quad (269)$$

Заклучокот за сите изрази за молските концентрации, (268) и (269), е дека се однесуваат на промените во реакторот!

Како крај на претставувањето на методологијата за решавање проблеми поврзани со PFR со рециркулација за реакции во гасна фаза со променлив вкупен број молови, ќе ја прикажеме релацијата помеѓу степенот на конверзијата во точката 1 и молската концентрација на реактантот A . Се тргнува од изразот (246):

$$X_1 = \frac{F_{Ao}(1 + R) - F_{A1}}{F_{Ao}(1 + R)} \quad (246)$$

и се внесуваат замените на молските протоци преку молските концентрации, користејќи го и изразот (265):

$$\begin{aligned} X_1 &= \frac{C_{Ao}v_o(1+R) - C_{A1}v_1}{C_{Ao}v_o(1+R)} \\ &= \frac{C_{Ao}v_o(1+R) - C_{A1}v_o(1+R)(1+\varepsilon X_1)}{C_{Ao}v_o(1+R)} \\ &= \frac{C_{Ao} - C_{A1}(1+\varepsilon X_1)}{C_{Ao}} \end{aligned}$$

Се средува и изразува во однос на X_1 :

$$X_1 = \frac{C_{Ao} - C_{A1}}{C_{Ao} - \varepsilon C_{A1}} = \frac{1 - \frac{C_{A1}}{C_{Ao}}}{1 + \varepsilon \frac{C_{A1}}{C_{Ao}}} . \quad (270)$$

Изразот (270) би го добиле и ако се тргне од изразот (268) применет на точката 1!

10.6.2. PFR со рецикулација за системи со променлива густина (волуменски проток) преку молски протоци

Веројатно најсигурен начин на решавање проблеми поврзани со работа на PFR со рецикулација, без оглед на условите на водење на процесот и карактеристиките на реакцијата, е да се применат молските биланси на сите учесници во реакцијата (и топлинскиот и билансот на количество движење кога е потребно). Ова е анализирано во поглавјето 7.

Кога реакцијата е во течна фаза и се изведува во PFR со рецикулација, можеби изборот на равенката за дизајн преку молската концентрација на клучниот реактант (равенките (219) и (223)) или на неговата конверзија (равенките (250)/(251) е вистинското решение.

Кога пак реакцијата е во гасна фаза, и особено кога вкупниот број молекули се менува со случувањето на реакцијата, за дизајн или анализа на работата на PFR со рецикулација повторно

се користат равенките преку изрази на конверзија (250) и (251). Тоа што овие равенки ги прави помалку сигурни е големата веројатност да се погрешат во изразувањето на молските протоци и концентрации преку конверзијата на клучниот реактант. Затоа погоден избор на равенки за дизајн во вакви околности се равенките преку молските протоци, секако на сите учесници во реакцијата. Тогаш молските концентрации вклучени во брзинските изрази, но и концентрациите на секој учесник во реакцијата или инерт, се заменуваат како однос на поединечен молски проток и волуменскиот проток. Сè што е потребно е дополнителната равенка за променлив волуменски проток! Методологијата за ваков пристап кон дизајнот или анализата на работата на PFR за реакции во гасна фаза е даден во поглавјето 7.2.2 и во табелата 7.3. Тука ќе се потсетиме на потребните равенки и изрази и ќе го додадеме специфичниот дел за PFR со рецикулација, кој се однесува на дефинирање на условите на влезот во реакторот (граничен услов).

1) **Равенка̄та за дизајн** ќе биде претставена со систем од N диференцијални равенки (молски биланси на сите учесници во реакцијата) како равенката (15):

$$\frac{dF_i}{dV} = r_i ; \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (15)$$

2) **Релација на брзини:**

$$\frac{r_i}{\nu_i} = \text{const.} \Rightarrow \frac{r_A}{\nu_A} = \frac{r_B}{\nu_B} = \dots \quad (135)$$

3) **Брзинскиот̄ израз** во однос на кој било од учесниците во реакцијата, за разгледувана реакција ќе биде познат.

4) Изрази за **молскӣте концентрации:**

$$C_i = \frac{F_i}{\nu}$$

$$C_A = \frac{F_A}{\nu}; \quad C_B = \frac{F_B}{\nu}; \quad \dots$$

5) **Волуменски џроџок** (се користи равенката на состојба):

$$\frac{\nu}{\nu_o} = \frac{F_T}{F_{To}} \frac{Z}{Z_o} \frac{T}{T_o} \frac{P_o}{P}.$$

Важно! Оваа равенка се применува за да се опише промената на волуменскиот проток низ реакторот! Притоа волуменскиот проток на влезот во реакторот ќе го сочинува свежата струја и рецикулатот. Ова значи дека дефинирани услови за користење на равенката (125) се условите на влезот во реакторот:

$$\nu_o \Rightarrow \nu_1; F_{To} \Rightarrow F_{T1}; T_o \Rightarrow T_1; P_o \Rightarrow P_1; Z_o \Rightarrow Z_1.$$

За приближно идеално однесување на реакционата смеса ($Z/Z_1 \approx 1$), за занемарлив пад на притисокот надолж реакторот ($(\Delta P \approx 0; P_o/P \rightarrow 1,0)$) и за изотермна работа на реакторот со рецикулација, изразот за волуменскиот проток ќе се редуцира на изразот:

$$\nu = \nu_1 \frac{F_T}{F_{T1}}. \quad (151_R)$$

6) **Вкупниот молски џроџок** ќе биде потребен за примена на изразот (151_R). Се добива со следнава сума:

$$F_T = F_I + \sum_{i=1}^N F_i = F_I + F_A + F_B + \dots \quad (146)$$

и аналогно за вкупниот молски проток на влезот во реакторот (точка 1):

$$F_{T1} = F_{I1} + \sum_{i=1}^N F_{i1} = F_{I1} + F_{A1} + F_{B1} + \dots$$

7) **Гранични услови** за решавање на системот од диференцијални равенки (15) се условите на влезот во реакторот (точката 1):

$$V=0; \quad F_i = F_{i1}; \quad \nu = \nu_1; \quad F_T = F_{T1}.$$

Јасно е дека равенките (15) го опишуваат тоа што се случува во реакторот, и тоа во однос на молските протоци. Тоа значи дека ќе ја опишуваат промената на молските протоци од влезот во реакторот (F_{i1}) до излезот од реакторот (F_{i2}). Во реакторот тие се едноставно F_i !

Забелешка: Сè што е уште потребно е да се дефинираат молскиите протоци и волуменскиот проток на влезот во реакторот, односно во точката 1. За таа цел се користат релации како дадените со равенките (214):

$$\begin{aligned}v_1 &= v_o + v_R = v_o + v_3 R, \\ F_{i1} &= F_{io} + F_{iR} = F_{io} + F_{i3} R.\end{aligned}$$

Како што се гледа од овие релации, протоците на влезот во реакторот ќе се дефинираат ако се знае каков излезен ефект треба да се постигне (каква продуктна струја сакаме), со каков рецикулационен однос и со каква свежа струја. Според тоа, некои од податоците се саканиот резултат, некои се нагодуваат, а некои се познати! Најчесто ќе знаеме каква продуктна струја сакаме, со каков проток на продуктот или пак со каква конверзија на клучниот реактант. Овој податок, заедно со зададена вредност за рецикулациониот однос, ќе биде појдовната точка за дефинирање на условите на влезот во реакторот. Изразот за степенот на конверзија (224) секогаш ќе биде дополнителен експлицитен израз.

На крајот, за решавање на диференцијалните равенки (15) ќе се примени солвер за диференцијални равенки од некој софтверски пакет.

10.7. Примери за дизајн на цевни реактори со рецикулација

Пример 1

Штетната компонента A присутна во отпадна вода се деградира во продукт C , кој не е штетен, во присуство на ензимот E (дејствува како хомоген катализатор), $A \xrightarrow{E} C$.

Со лабораториски кинетички испитувања, со избрана концентрација на ензимот C_E , се добиени следниве податоци за зависноста на брзината на деградација на штетната компонента A (реактантот A):

C_A (mmol/m ³)	0,5	3	1	2	6	10	8	4
$(-r_A)$ (mmol/m ³)/min	0,05	2	0,1	0,5	1,25	0,2	0,04	5
$[1/(-r_A)]$ (m ³ min/mmol)	20	0,5	10	2	0,8	5	2,5	0,2

Со истата концентрација на ензимот E со која се добиени кинетичките податоци ќе се третираат $\nu_o = 0,1$ m³/min отпадна вода со концентрација на A , $C_{Ao} = 10$ mmol/m³. Третманот треба да се одвива до 90% деградирање на штетната компонента A или до 90% конверзија на A .

а) Ако за прочистување на отпадната вода се користи PFR со рецикулација, каков треба да биде рецикулациониот однос за да се пресмета PFR со најмал волумен? Така определениот волумен да се спореди со потребниот волумен на PFR без рецикулација!

б) Каков би бил потребниот волумен на еден CSTR, односно на серија од два CSTR, за ист процес до ист степен на деградација?

в) Која комбинација од еден CSTR и еден PFR би била со помал вкупен волумен?

г) Да се споредат решенијата на база на потребниот волумен, за секоја варијанта, до 90% конверзија на A !

Решение:

Кинетичкиот израз во овој пример не е познат. Затоа определувањето на големината на реакторите, за сите поставени прашања, ќе се изведува графички. Најнапред се црта зависноста

$$\frac{1}{(-r_A)} = f(C_A),$$

која е вклучена на соодветен начин во равенките за дизајн на сите типови реактори наведени за избор. Оваа зависност ќе биде интересна помеѓу точките:

$$C_{Ao} = 10 \text{ mmol/m}^3 \text{ и}$$

$$C_{A2} = C_{A,\text{излез}} = C_{Ao} (1 - X) = 10 \cdot (1 - 0,9) = 1 \text{ mmol/m}^3.$$

Зависноста $\frac{1}{(-r_A)} = f(C_A)$ е нацртана на графикот 1. Како што се гледа, оваа реакција на деградиција во присуство на ензим се карактеризира со абнормална кинетика.

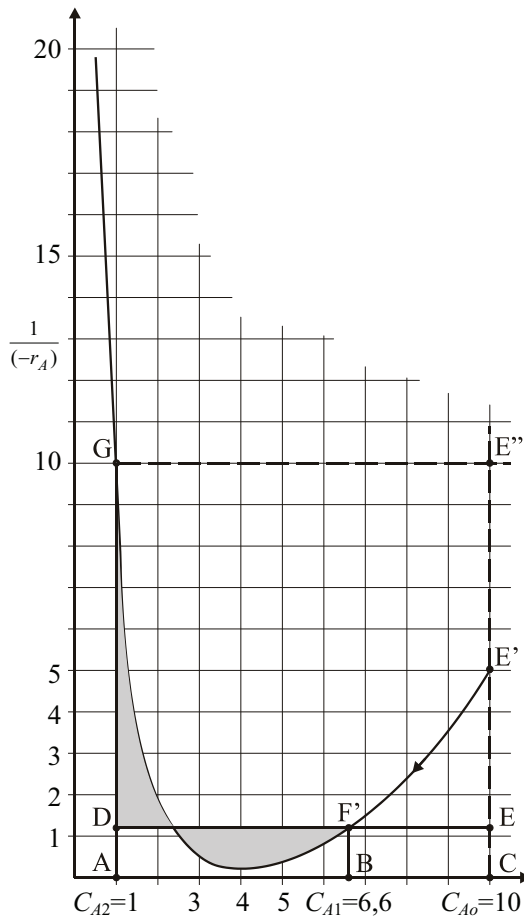


График 1

а) Равенка за дизајн на PFR со рециркулација за реакција во течна фаза е равенката (223):

$$\tau = -(1+R) \int_{C_{A1}}^{C_{A2}} \frac{dC_A}{(-r_A)},$$

чие графичко претставување, согласно со сликите 46 и 47, е површината ACED.

Согласно пак со анализата во поглавјето 10.4, графичката процедура за определување R_{opt} се сведува на нагудување на позицијата на C_{A1} на графикот $[1/(-r_A)] = f(C_A)$ сè додека вредноста за волуменското време од равенката (223) не стане еднаква или пониска од вредноста на интегралот во равенката за дизајн на PFR без рециркулација (равенката (225)).

На графикот 1 најнапред е определена површината ACE'G во границите $(C_{Ao}-C_{A2})$. Оваа површина одговара на вредноста на интегралот од равенката (225), односно на волуменското време на PFR без рециркулација. За определување на површината е применета графичка процедура и е добиена следната вредност:

$$\tau_{PFR} = - \int_{C_{Ao}}^{C_{A2}} \frac{dC_A}{(-r_A)} = \text{ACE'G} = 20 \text{ min.} \quad (225)$$

Волуменот на PFR без рециркулација би бил:

$$V_{PFR} = v_o \tau_{PFR} = 0,1 \cdot 20 = 2 \text{ m}^3.$$

Следниот чекор е да се нагудува положбата на точката C_{A1} , за да се добие површина за која $R = R_{\text{opt}}$. Со неколку обиди на графикот 1 се покажува дека со $C_{A1} = 6,6 \text{ mmol/m}^3$ се добива најмала површина ACED. Со оваа вредност се пресметува рециркулациониот однос R , користејќи ја равенката (222):

$$C_{A1} = \frac{C_{Ao} + R C_{A3}}{(1+R)} = 6,6 = \frac{10 + R \cdot 1}{(1+R)}$$

$$R = R_{\text{opt}} = 0,607.$$

Вредноста на површината ACED, согласно со равенките (223) и (234), е вредноста на волуменското време τ за оптимална рециркулација:

$$\begin{aligned}\tau &= -(1+R) \int_{C_{A1}}^{C_{A2}} \frac{dC_A}{(-r_A)} = -(1+R)ABF'G = -(1+R)ABF'D = \\ &= \overline{AD}(C_{Ao} - C_{A2}) = ACED\end{aligned}$$

$$\tau = ACED = 1,2 \text{ (m}^3 \text{ min/ mmol)}(10-1)(\text{mmol/m}^3) = 10,8 \text{ min.}$$

Волуменот на PFR со рециркулација и протокот на рециркулатот ќе имаат вредности:

$$V = v_o \tau = 0,1 \cdot 10,8 = 1,08 \text{ m}^3$$

$$v_R = v_o R = 0,1 \cdot 0,607 = 0,0607 \text{ m}^3 / \text{min.}$$

б) Равенка за дизајн на CSTR е равенката (226):

$$V = v_o \frac{C_{Ao} - C_{A2}}{(-r_A)_2}.$$

Согласно со оваа равенка и со графикот 1, површината ACE''G одговара на волуменското време за овој тип реактор. Лесно е графички да се определи! Еве ги вредностите за волуменското време и волуменот на реакторот:

$$\tau_{CSTR} = \frac{V}{v_o} = \frac{1}{(-r_A)_2} (C_{Ao} - C_{A2}) = ACE''G$$

$$C_{A2} = 1; \quad \frac{1}{(-r_A)_2} = 10$$

$$\tau_{CSTR} = 10 \cdot (10 - 1) = 90 \text{ min}$$

$$V_{CSTR} = v_o \tau_{CSTR} = 0,1 \cdot 90 = 9 \text{ m}^3.$$

Ако се примени серија од два CSTR, се поставува прашањето што треба да одработи првиот реактор, а што вториот, односно до која излезна конверзија ќе се оди со првиот CSTR за да се добие минимален вкупен волумен на двата реактора? Би-

дејќи се користи графичка процедура, излезната концентрација на реактантот A од првиот CSTR ќе се избира околу минимумот на кривата $[1/(-r_A)] = f(C_A)$ со проба.

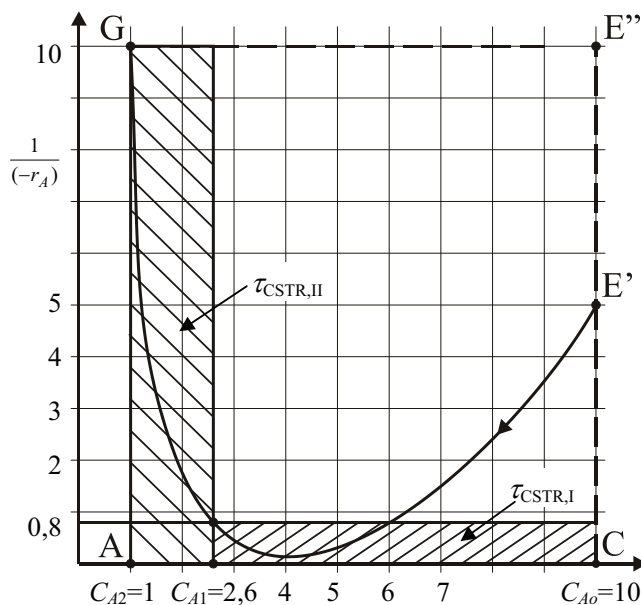


График 2

Согласно со графикот 2, ако се избере излезната концентрација од првиот CSTR да биде $C_{A1} = 2,6 \text{ mmol/m}^3$, ќе се добијат следниве резултати:

За првиот CSTR:

$$\tau_{CSTR,I} = \frac{V_I}{v_o} = \frac{1}{(-r_A)_1} (C_{A0} - C_{A1})$$

$$C_{A1} = 2,6 ; \quad \frac{1}{(-r_A)_1} = 0,8$$

$$\tau_{CSTR,I} = 0,8 \cdot (10 - 2,6) = 5,92 \text{ min}$$

$$V_{CSTR,I} = v_o \tau_{CSTR,I} = 0,1 \cdot 5,92 = 0,592 \text{ m}^3.$$

За вториот CSTR:

$$\tau_{CSTR,II} = \frac{V_{II}}{v_o} = \frac{1}{(-r_A)_2} (C_{A1} - C_{A2})$$

$$C_{A2} = 1; \quad \frac{1}{(-r_A)_2} = 10$$

$$\tau_{CSTR,II} = 10 \cdot (2,6 - 1) = 16 \text{ min}$$

$$V_{CSTR,II} = v_o \tau_{CSTR,II} = 0,1 \cdot 16 = 1,6 \text{ m}^3.$$

Вкупниот волумен на серијата од два CSTR ќе биде:

$$V_{\text{серија}} = V_I + V_{II} = 0,592 + 1,6 = 2,192 \text{ m}^3.$$

в) Можеме да пробаме со 2 варијанти: 1) серија PFR–CSTR и 2) серија CSTR–PFR. Зависноста $[1/(-r_A)] = f(C_A)$ на графиците 1 и 2 очигледно укажува на втората варијанта. Ова значи реакцијата прво да се одвива во CSTR, и тоа до излезна концентрација на минимумот на кривата. Ваков CSTR ќе биде со најмал можен волумен. Потоа реакцијата би продолжувала во PFR до излезната концентрација C_{A2} . Еве што ќе се добие (график 3):

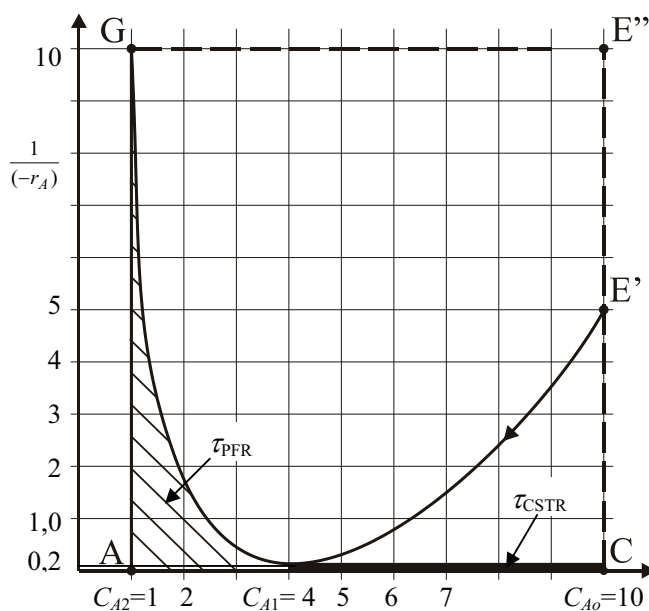


График 3

За првиот реактор – CSTR:

$$\tau_{CSTR} = \frac{V_{CSTR}}{v_o} = \frac{1}{(-r_A)_1} (C_{Ao} - C_{A1})$$

$$C_{A1} = C_{A1} \Big|_{(1/(-r_A))_{\min}} = 4 ; \frac{1}{(-r_A)_1} \Big|_{\min} = 0,2$$

$$\tau_{CSTR} = 0,2 \cdot (10 - 4) = 1,2 \text{ min}$$

$$V_{CSTR} = v_o \tau_{CSTR} = 0,1 \cdot 1,2 = 0,12 \text{ m}^3.$$

За вториот реактор – PFR:

$$\tau_{PFR} = - \int_{C_{A1}=4}^{C_{A2}=1} \frac{dC_A}{(-r_A)}.$$

Со графичко интегрирање се определува вредноста на волуменското време, а потоа волуменот на реакторот:

$$\tau_{PFR} = 5,8 \text{ min}$$

$$V_{PFR} = v_o \tau_{PFR} = 0,1 \cdot 5,8 = 0,58 \text{ m}^3.$$

Вкупниот волумен на *серијата* CSTR–PFR ќе биде:

$$V_{\text{серија}} = V_{CSTR} + V_{PFR} = 0,12 + 0,58 = 0,7 \text{ m}^3.$$

г) Споредбата на резултатите добиени за разгледуваните варијанти најлесно ќе се направи ако резултатите се прикажат табеларно. Споредбата треба да се прави врз основа на потребниот реакторски волумен за ист излезен ефект.

Волумен на реакторот/реакторите, (m ³)				
PFR	CSTR	PFR со $R_{\text{opt}} = 0,607$	Серија CSTR–CSTR	Серија CSTR–PFR
2	9	1,08	2,192	0,7

Како што може да се заклучи, PFR со рецикулација навистина е добро решение за реакциите со абнормална кинетика! Потребен е реактор со волумен двапати помал од волуменот на PFR без рецикулација! CSTR како посебен реактор секогаш ќе

дава најголем потребен волумен. Тоа е за очекување, независно од типот на кинетиката на реакцијата! Серијата од два CSTR се приближува до перформансата на PFR без рециркулација, додека серијата CSTR–PFR е најдобра. Ако е вкупниот волумен единствено важен, тогаш би избирале помеѓу оваа варијанта и PFR со оптимална рециркулација.

Пример 2

Реакција во течна фаза, со кинетика $(-r_A) = k C_A$, се случува во PFR со концентрација на реактантот во влезната струја од $C_{Ao} = 10 \text{ mol/l}$. Конверзијата на реактантот на излезот од реакторот треба да изнесува 90%.

а) Колкав треба да биде волуменот на реакторот?

б) Ако PFR со волумен како пресметаниот под а) работи со рециркулација со $R = 2$, каква ќе биде тогаш излезната конверзија во продуктната струја?

Решение:

а) Најнапред ја применуваме равенката за дизајн на PFR, равенката (225):

$$\tau_{PFR} = - \int_{C_{Ao}}^{C_{A,\text{излез}}} \frac{dC_A}{(-r_A)}.$$

За интегрирање на равенката може да се примени аналитичка процедура, бидејќи брзинскиот израз е едноставен, со линеарна кинетика.

Интегрирањето се извршува во следниве граници:

$$C_{Ao} = 10 \text{ mol/l} \text{ и } C_{A,\text{излез}} = C_{Ao}(1 - X) = 10 \cdot (1 - 0,9) = 1 \text{ mol/l}$$

и се добива:

$$\tau_{PFR} = -\frac{1}{k} \int_{C_{Ao}=10}^{C_{A,\text{излез}}=1} \frac{dC_A}{C_A} = \frac{1}{k} \ln \frac{C_{Ao}}{C_{A,\text{излез}}} = \frac{1}{k} \ln(10)$$

$$k \tau_{PFR} = 2,3026.$$

Не е пресметан волуменот на реакторот, бидејќи не се познати податоците за брзинската константа и за волуменскиот проток на влезот во реакторот. Затоа споредбата на решенијата ќе се направи преку производот на брзинската константа и волуменското време: во двата случаја ќе биде ист (волумените на реакторите се исти)!

б) Сега ја применуваме равенката за дизајн на PFR со рецикулација, равенката (223):

$$\tau = -(1+R) \int_{C_{A1}}^{C_{A2}} \frac{dC_A}{(-r_A)} = -(1+R) \int_{C_{A1}}^{C_{A2}} \frac{dC_A}{kC_A}$$

$$k\tau = 2,3026 = -(1+R) \int_{C_{A1}}^{C_{A,\text{излез}}} \frac{dC_A}{C_A}$$

Се извршува интегрирањето и за $R = 2$ се комбинира со изразот (222):

$$2,3026 = -(1+2) \ln\left(\frac{C_{A,\text{излез}}}{C_{A1}}\right)$$

$$\exp(2,3026/3) = \left(\frac{\frac{C_{Ao} + RC_{A,\text{излез}}}{(1+R)}}{C_{A,\text{излез}}} \right)$$

$$2,154 \cdot (1+R) = \frac{C_{Ao} + RC_{A,\text{излез}}}{C_{A,\text{излез}}}; \quad R = 2; \quad C_{Ao} = 10$$

$$6,463 C_{A,\text{излез}} = 10 + 2 C_{A,\text{излез}}$$

$$C_{A,\text{излез}} = 2,2406 \text{ mol/l}$$

$$X_{\text{излез}} = \frac{C_{Ao} - C_{A,\text{излез}}}{C_{Ao}} = \frac{10 - 2,2406}{10} = 0,776$$

Како што се гледа, ако реакторот со волумен $V|_R = V|_{PFR}$ работи со рецикулација, во овој пример со $R = 2$, се добива пониска излезна конверзија на реактантот. Ова е доказ дека за

простите реакции со нормална кинетика рецикулацијата нема да даде подобар ефект за кој било рецикулационен однос $R > 0$! Сепак, во одредени околности ќе биде оправдано да се избере цевен реактор со рецикулација.

Пример 3

Автокаталитичка реакција во течна фаза, $A \rightarrow B + \dots$, се случува изотермно и поединечно во CSTR, PFR и PFR со рецикулација. Познати се следниве податоци:

– брзински израз и брзинска константа: $(-r_A) = k C_A C_B$ и $k = 0,002 \text{ (l/mol)/s}$,

– волуменски проток на влезот во реакторот (свежа струја): $v_o = 0,5 \text{ l/s}$,

– влезна концентрација на A : $C_{Ao} = 1,5 \text{ mol/l}$,

– влезна концентрација на B : $C_{Bo} = 0$.

За излезна конверзија на реактантот A од 90% да се пресметаат:

- потребниот волумен на еден CSTR,
- потребниот волумен на PFR без рецикулација,
- минималниот волумен на PFR со рецикулација.

Решение:

а) Равенката за дизајн на CSTR, применета на разгледуваната реакција, ќе изгледа вака:

$$\frac{V_{CSTR}}{v_o} = \frac{C_{Ao} - C_{A,\text{излез}}}{(-r_A)_{\text{излез}}} = \frac{C_{Ao} - C_{A,\text{излез}}}{k C_{A,\text{излез}} C_{B,\text{излез}}}. \quad (\text{I})$$

Треба да се определат нумеричките вредности на концентрациите на A и B на излезот од реакторот и да се заменат во равенката за дизајн (I). За тоа пак е потребна релација помеѓу концентрацијата на реактантот и продуктот, односно стехиометриска таблица. Пресметките се следните:

$$\begin{aligned} F_A &= F_{Ao} - \xi \Rightarrow \xi = F_{Ao} - F_A \\ F_B &= F_{Bo} + \xi = 0 + (F_{Ao} - F_A) \end{aligned}$$

$$C_A = \frac{F_A}{v}; \quad v_o = v = \text{const.}$$

$$C_B = \frac{F_B}{v} = \frac{F_{Ao}}{v} - \frac{F_A}{v} = C_{Ao} - C_A$$

$$C_{Ao} = 1,5 \text{ mol/l}; \quad C_{A,\text{излез}} = C_{Ao}(1 - X_{\text{излез}}) \\ = 1,5(1 - 0,9) = 0,15 \text{ mol/l}$$

$$C_{Bo} = 0; \quad C_{B,\text{излез}} = C_{Ao} - C_{A,\text{излез}} \\ = 1,5 - 0,15 = 1,35 \text{ mol/l}$$

$$\frac{V_{CSTR}}{v_o} = \frac{C_{Ao} - C_{A,\text{излез}}}{k C_{A,\text{излез}} C_{B,\text{излез}}} = \frac{1,5 - 0,15}{0,002 \cdot 0,15 \cdot 1,35} = \frac{V_{CSTR}}{0,5}$$

$$V_{CSTR} = 1675 \text{ литри.}$$

6) Равенката за дизајн на PFR во интегрален облик, применета на разгледуваната реакџија, ќе изгледа вака:

$$\frac{V_{PFR}}{v_o} = - \int_{C_{Ao}}^{C_{A,\text{излез}}} \frac{dC_A}{(-r_A)} = - \int_{C_{Ao}}^{C_{A,\text{излез}}} \frac{dC_A}{k C_A C_B} = - \int_{C_{Ao}}^{C_{A,\text{излез}}} \frac{dC_A}{k C_A (C_{Ao} - C_A)}. \quad (\text{II})$$

Со извршување на интегрирањето на равенката (II) во назначените граници се добива следниов резултат:

$$V_{PFR} = \frac{v_o}{k C_{Ao}} \ln \frac{C_{Ao}(C_{Ao} - C_{A,\text{излез}})}{C_{A,\text{излез}}(C_{Ao} - C_{Ao})} \rightarrow \infty$$

Како што се гледа од равенката (II) или од нејзиното решение, интегралот $\rightarrow \infty$! За да се избегне вакво решение, но и за да започне реакџијата во PFR, мора во влезната струја во реакторот да се додава макар и минимална количина на продуктот B . Ова, од друга страна, имплицира дека волуменот на PFR со кој ќе се постигне излезна конверзија на реактантот од 90%, ќе зависи од додаваната количина продукт (молската концентрација на продуктот е во брзинскиот израз!). Според тоа, влезната струја во реакторот ќе го содржи и продуктот, а неговата концентрација ќе се изрази вака:

$$C_B = C_{Bo} + (C_{Ao} - C_A).$$

Сега равенката (II) ќе изгледа вака:

$$\frac{V_{PFR}}{\nu_o} = - \int_{C_{Ao}}^{C_{A,излез}} \frac{dC_A}{k C_A [C_{Bo} + (C_{Ao} - C_A)]}. \quad (III)$$

Со аналитичкото решение на интегралот во равенката (III) се добива:

$$V_{PFR} = \frac{\nu_o}{k (C_{Bo} + C_{Ao})} \ln \frac{C_{Ao} [C_{Bo} + (C_{Ao} - C_{A,излез})]}{C_{A,излез} C_{Bo}}. \quad (IV)$$

Во решението (IV) се заменуваат нумеричките вредности за ν_o , k , C_{Ao} и $C_{A,излез}$, се задаваат различни вредности за C_{Bo} и се пресметуваат различни вредности за потребниот волумен на PFR. Резултатите се дадени во следнава табела:

C_{Bo} (mol/l)	V_{PFR} (литри)
0,0015	1516
0,01	1194
0,015	1124
0,05	909
0,11	760

Како што се гледа од добиените резултати, со зголемување на концентрацијата на продуктот во влезната струја, C_{Bo} , се намалува потребниот волумен на PFR. Сега се поставува прашањето: Дали продуктот да се додава во реакторот со влезната струја или пак да се примени PFR со рецикулација, кога со рецикулатот ќе ја имаме потребната количина B на влезот во реакторот?

Забелешка: Кога за разгледуваната реакција се избира CSTR, не е потребно влезната струја да го содржи продуктот! Математички гледано, тоа го овозможува равенката за дизајн (I), но оваа равенка е со строго одредено физичко значење, а тоа е дека внатре во реакторот, во идеално мешаната реакциона смеса, веќе е присутен продуктот, и тоа со концентрација колку и во излезната струја. Секоја количина од струјата што влегува во реакторот веднаш се распределува. Да не заборавиме дека го

разгледуваме стационарниот режим на работа на идеалниот CSTR! Наспроти идеалниот CSTR, во цевниот реактор со клипно течење, PFR, реакционата смеса низ реакторот протекува како цела – не постои никакво мешање во аксијален правец. Според тоа, ако секоја количина која влегува во реакторот не го содржи продуктот, реакцијата нема да може да започне, бидејќи таа влезна количина не се меша со тоа што е внатре во реакторот, а го содржи продуктот.

За споредба со аналитичкото решение, равенката за дизајн на PFR во диференцијален облик:

$$\frac{dC_A}{dV} = -\frac{(-r_A)}{v_o},$$

применета за разгледуваната реакција:

$$\frac{dC_A}{dV} = -\frac{1}{v_o} k C_A [C_{Bo} + (C_{Ao} - C_A)], \quad (V)$$

ќе ја решиме со примена на солвер за диференцијални равенки. На овој начин побрзо се доаѓа до различните решенија веќе прикажани во табелата. Равенката (V) би се решавала за граничните услови:

$$V = 0, C_A = C_{Ao}; \quad V = V_{PFR}, C_A = C_{A,излез}.$$

Еве како изгледа примената на солверот за диференцијални равенки од POLYMATH за $C_{Bo} = 0,01 \text{ mol/l}$:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

<u>Variable</u>	<u>initial value</u>	<u>minimal value</u>	<u>maximal value</u>	<u>final value</u>
V	0	0	1194	1194
Ca	1.5	0.1504708	1.5	0.1504708
vo	0.5	0.5	0.5	0.5
k	0.002	0.002	0.002	0.002
Cao	1.5	1.5	1.5	1.5
Cbo	0.01	0.01	0.01	0.01
R	3.0E-05	3.0E-05	0.0011399	4.091E-04

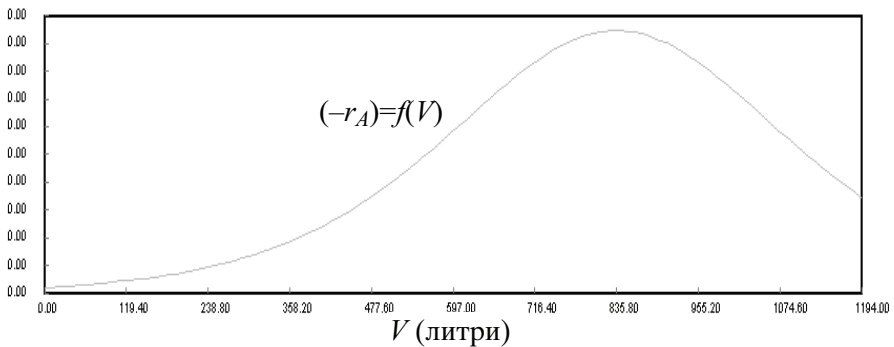
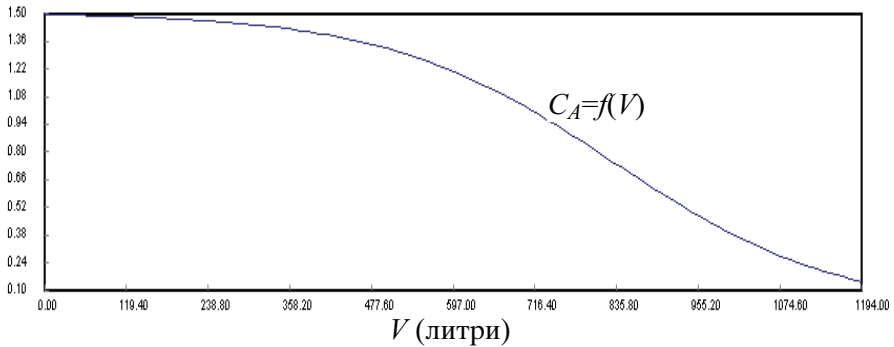
ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

[1] $d(Ca)/d(V) = -(1/v_o) * k * Ca * (Cbo + (Cao - Ca))$

Explicit equations as entered by the user

- [1] $v_0 = 0.5$
- [2] $k = 0.002$
- [3] $C_{a0} = 1.5$
- [4] $C_{b0} = 0.01$
- [5] $R = k \cdot C_a \cdot (C_{b0} + (C_{a0} - C_a))$



Графички приказ на зависностите $C_A = f(V)$ и $(-r_A) = f(V)$ во PFR без рецикулација

в) Наместо да бараме R_{opt} со математичка процедура диференцирајќи ја равенката (223) и земајќи услов за минимум, PFR со рецикулација ќе го пресметаме со различни вредности за рецикулациониот однос R , за кои ќе се пресметаат и различни вредности за потребниот волумен на реакторот. На крајот ќе се анализира зависноста $V(R)$ и ќе се процени оптималниот рецикулационен однос.

Равенките за дизајн на PFR со рецикулација во диференцијален и интегрален облик се равенките (219) и (223). Бидејќи треба да изведеме повеќе решенија, ќе се определиме за диференцијалниот облик и солверот за диференцијални равенки од POLYMATH. Значи, ја решаваме равенката (219):

$$-\frac{dC_A}{dV} = \frac{(-r_A)}{v_o(1+R)}. \quad (219)$$

За тоа е потребно да се дефинира концентрацијата на влезот во реакторот, C_{A1} , а таа пак зависи од рецикулациониот однос. За секое решение ќе ја менуваме вредноста на C_{A1} согласно со зададената вредност за R . За оваа процедура ќе го користиме изразот (222):

$$C_{A1} = \frac{C_{Ao} + RC_{A3}}{(1+R)}. \quad (222)$$

Граничните услови за решавање на равенката (219) се:

$$V = 0, C_A = C_{A1}; \quad V = V_{PFR,R}, C_A = C_{A,излез} = C_{A3} = C_{A2} = 0,15 \text{ mol/l}.$$

На пример, за $R = 1,0$ концентрацијата на влезот во реакторот ќе биде:

$$C_{A1} = \frac{1,5 + 1 \cdot 0,15}{(1+1)} = 0,825 \text{ mol/l},$$

додека излезната концентрација $C_{A,излез} = 0,15 \text{ mol/l}$ ќе се постигне со волумен на реакторот од $V_{PFR,R} = 799,3$ литри.

Ова решение е дадено подолу, додека решенијата за другите рецикулациони односи се претставени потоа табеларно и графички.

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

<u>Variable</u>	<u>initial value</u>	<u>minimal value</u>	<u>maximal value</u>	<u>final value</u>
V	0	0	799.2	799.2
Ca	0.825	0.1500399	0.825	0.1500399
vo	0.5	0.5	0.5	0.5
k	0.002	0.002	0.002	0.002
Cao	1.5	1.5	1.5	1.5

10. Цевни реактори со рецикулација

r	0.0011138	4.051E-04	0.0011249	4.051E-04
R	1	1	1	1
Ca2	0.15	0.15	0.15	0.15
Ca1	0.825	0.825	0.825	0.825

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

[1] $d(Ca)/d(V) = -r/(v_o*(1+R))$

Explicit equations as entered by the user

[1] $v_o = 0.5$

[2] $k = 0.002$

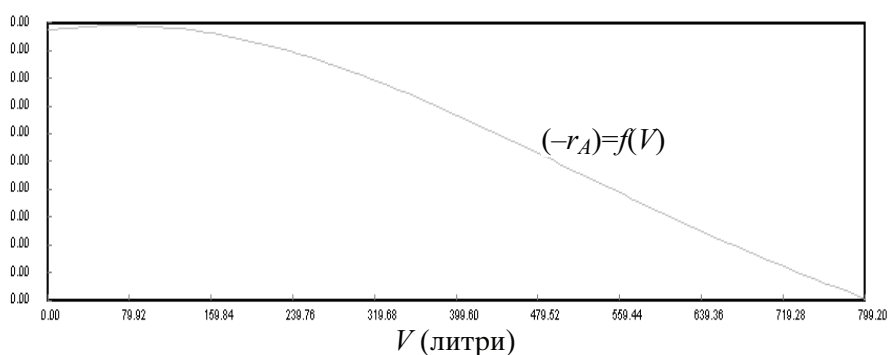
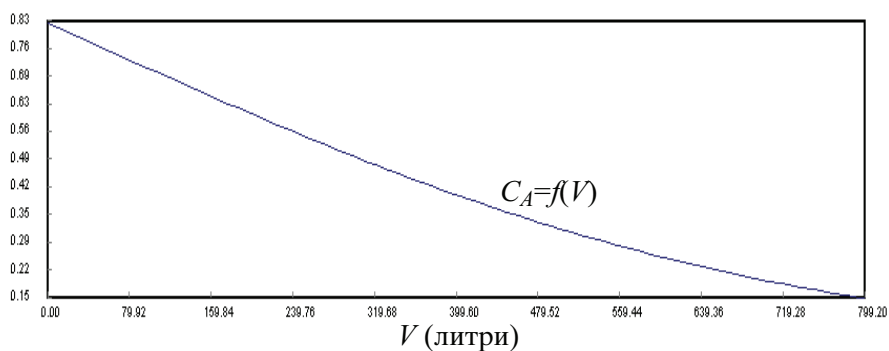
[3] $Ca_o = 1.5$

[4] $r = k*Ca*(Ca_o - Ca)$

[5] $R = 1$

[6] $Ca_2 = 0.15$

[7] $Ca_1 = (Ca_o + R*Ca_2)/(1+R)$

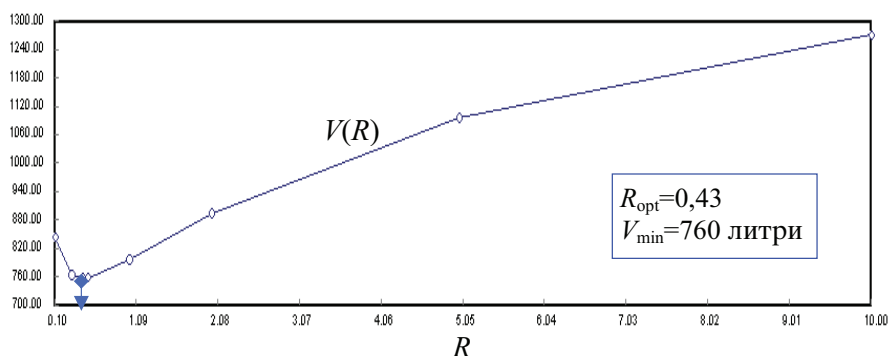


Графички приказ на зависностите $C_A = f(V)$ и $(-r_A) = f(V)$
за PFR со рецикулација $R = 1$

Ако се споредат графичите за промена на брзината на реакцијата надолж реакторот, ќе се констатира дека во случајот со PFR без рециркулација абнормалната кинетика на реакцијата е поизразена. Во случајот со PFR со рециркулација тој ефект е помалку изразен, бидејќи стартот на реакцијата во реакторот е во близина на максимумот на оваа крива (пониска е концентрацијата на реактантот, а повисока е на продуктот). Со зголемување на рециркулациониот однос брзината на реакцијата доаѓа во областа по максимумот, значи дека само ќе опаѓа со опаѓањето на концентрацијата на реактантот! Овие ефекти можат да се проверат со секое решение со нов рециркулационен однос.

Добиените решенија за различни рециркулациони односи, како и зависноста $V(R)$, се претставени во долната табела односно графикот:

R	C_{Ao}	$C_{A, \text{излез}} = C_{A2}$	C_{A1}	V (литри)
0,1	1,5	0,15	1,377	845,7
0,3	1,5	0,15	1,188	765,7
0,43	1,5	0,15	1,094	760
0,5	1,5	0,15	1,05	761,15
1,0	1,5	0,15	0,825	799,2
2,0	1,5	0,15	0,6	895,9
5,0	1,5	0,15	0,375	1098
10	1,5	0,15	0,273	1273
100	1,5	0,15	0,163	1562



Како што се гледа, потребниот волумен на реакторот расте со порастот на рециркулациониот однос: се доближуваме до перформансата на CSTR, $V = 1675$ литри, кога и разликата помеѓу влезната, C_{A1} , и излезната концентрација, C_{A2} , се приближува кон нула. Со намалување на рециркулациониот однос потребниот волумен на реакторот се намалува до приближно $R = 0,43$, потоа повторно расте. Значи, тоа е оптималната вредност на рециркулациониот однос за кој е добиен минимален потребен волумен на реакторот: $R_{\text{opt}} = 0,43$, $V = V_{\text{min}} = 760$ литри. Во точката во која волуменот на реакторот е минимален се доближуваме до перформанса на PFR кој работи со влезна смеса во која концентрацијата на продуктот B е $C_{Bo} = 0,11 \text{ mol/l}$! Каков ќе биде изборот за оваа реакција: PFR со рециркулација со $R = 0,43$ или PFR без рециркулација со $C_{Bo} = 0,11 \text{ mol/l}$?

За вежбање, пресметкиите во овој пример ќе ги повториме со примена на равенките за дизајн преку конверзијата.

а) Равенката за дизајн на CSTR во изрази на конверзија е следната:

$$\frac{V_{\text{CSTR}}}{F_{Ao}} = \frac{X_{\text{излез}}}{(-r_A)_{\text{излез}}}.$$

Бидејќи е позната вредноста на излезната конверзија, потребно е само концентрациите во брзинскиот израз да се заменат преку конверзија. За оваа реакција во течна фаза тие изрази се добиваат на следниов начин:

$$F_A = F_{Ao} - \xi \Rightarrow \xi = F_{Ao} - F_A = F_{Ao} X$$

$$F_B = F_{Bo} + \xi = 0 + F_{Ao} X$$

$$C_A = \frac{F_A}{v}; \quad v_o = v = \text{const.}$$

$$C_A = \frac{F_{Ao}(1 - X)}{v} = C_{Ao}(1 - X)$$

$$C_B = \frac{F_B}{\nu} = \frac{F_{Ao} X}{\nu} = C_{Ao} X$$

$$X_{\text{влез}} = 0; \quad X_{\text{излез}} = 0,9$$

$$F_{Ao} = C_{Ao} \nu_o = 1,5 \cdot 0,5 = 0,75 \text{ mol/s}$$

Заменуваме во равенката за дизајн и за волуменот на реакторот го добиваме познатиот резултат:

$$\begin{aligned} \frac{V_{CSTR}}{F_{Ao}} &= \frac{X_{\text{излез}}}{k C_{Ao} (1 - X_{\text{излез}}) \cdot C_{Ao} X_{\text{излез}}} \\ &= \frac{0,9}{0,002 \cdot 1,5 (1 - 0,9) \cdot 1,5 \cdot 0,9} = \frac{V_{CSTR}}{0,75} \\ V_{CSTR} &= 1675 \text{ литри.} \end{aligned}$$

б) Равенката за дизајн на PFR (69) во изрази на конверзија, во диференцијална форма, ќе изгледа вака:

$$\begin{aligned} -\frac{dF_A}{dV} &= (-r_A), \\ \frac{dX}{dV} &= \frac{(-r_A)}{F_{Ao}}, \end{aligned} \tag{69}$$

додека интегралниот облик е:

$$\frac{V_{PFR}}{F_{Ao}} = \int_{X_o=0}^{X_{\text{излез}}} \frac{dX}{(-r_A)}.$$

Која равенка ќе се избере за решавање е сеедно. Услови за решавање се: 1) мора да има иницијална концентрација на продуктот; 2) влезните концентрации треба да се познати; 3) равенките се решаваат до таков волумен на реакторот за кој ќе се добие излезната конверзија $X_{\text{излез}} = 0,9$. Брзинскиот израз се заменува преку конверзијата. Еве ги податоците:

$$F_{Ao} = 0,75 \text{ mol/s}$$

$$C_A = C_{Ao} (1 - X)$$

$$C_B = \frac{F_B}{v} = \frac{F_{Bo} + F_{Ao}X}{v} = C_{Bo} + C_{Ao}X$$

$$(-r_A) = k C_A C_B = k C_{Ao}(1-X)(C_{Bo} + C_{Ao}X)$$

Резултатите добиени со примена на солверот за диференцијални равенки од POLYMATH, за влезна концентрација на продуктот од $C_{Bo} = 0,01 \text{ mol/l}$ се прикажани подолу (извештај со резултатите и, од графичката презентација, зависноста $X(V)$).

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
V	0	0	1194	1194
X	0	0	0.8996861	0.8996861
k	0.002	0.002	0.002	0.002
CAo	1.5	1.5	1.5	1.5
CBo	0.01	0.01	0.01	0.01
CA	1.5	0.1504708	1.5	0.1504708
CB	0.01	0.01	1.3595292	1.3595292
R	3.0E-05	3.0E-05	0.00114	4.091E-04
FAo	0.75	0.75	0.75	0.75

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

[1] $d(X)/d(V) = R/FAo$

Explicit equations as entered by the user

[1] $k = 0.002$

[2] $CAo = 1.5$

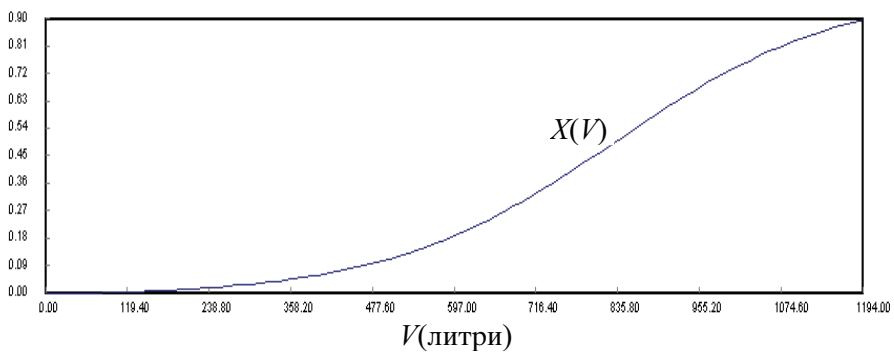
[3] $CBo = 0.01$

[4] $CA = CAo*(1-X)$

[5] $CB = CBo + CAo*X$

[6] $R = k*CA*CB$

[7] $FAo = 0.75$



в) Исто како што ја користевме равенката за дизајн на PFR со рецикулација во изрази на молската концентрација на реактантот за да ја побараме зависноста $V(R)$, и во овој случај, за истата цел, ќе ја користиме равенката за дизајн, но изразена преку конверзија. Тоа е равенката (250):

$$\frac{dX}{dV} = \frac{(-r_A)}{F_{Ao}(1+R)}, \quad (250)$$

која се решава во границите:

$$V = 0 \text{ (точка 1); } \quad X = X_1 - \text{изразот (249)}$$

$$V = V_{PFR,R} \text{ (точка 2); } \quad X = X_2 = X_3 = X_{\text{излез}} = 0,9$$

За решавање на равенката (250) ќе користиме солвер за диференцијални равенки, но за секое решение претходно ќе се пресметува вредноста за X_1 за зададен рецикулационен однос R , согласно со равенката (249):

$$X_1 = \frac{R X_2}{(1+R)}. \quad (249)$$

Брзинскиот израз во равенката (250) ќе се замени преку конверзијата на следниов начин:

$$(-r_A) = k C_A C_B = k C_{Ao} (1-X) C_{Ao} X,$$

каде што за изразување на концентрациите на A и B се користат изразите (253) и (259).

Забелешка: Равенката (250) ќе се решава така што за секоја претпоставена вредност за рецикулациониот однос ќе се задаваат вредности за волуменот на реакторот (V_{final} во програмата) сè додека не се постигне излезната конверзија $X_{\text{излез}} = 0,9$!

На пример, за:

$$R = 1,0 \Rightarrow X_1 = \frac{1 \cdot 0,9}{(1+1)} = 0,45,$$

$X_{\text{излез}} = 0,9$ ќе се добие за $V_{\text{final}} = V = 799,3$ литри.

Подолу се дадени резултатите од користењето на солверот за диференцијални равенки од POLYMATH, за $R = 1,0$. Графички е претставена само промената на конверзијата во реакторот $X_R(V)$.

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
V	0	0	799.3	799.3
X	0.45	0.45	0.9000004	0.9000004
Cao	1.5	1.5	1.5	1.5
k	0.002	0.002	0.002	0.002
Cb	0.675	0.675	1.3500006	1.3500006
vo	0.5	0.5	0.5	0.5
Fao	0.75	0.75	0.75	0.75
R	1	1	1	1
Ca	0.825	0.1499994	0.825	0.1499994
r	0.0011138	4.05E-04	0.0011249	4.05E-04
Xizlez	0.9	0.9	0.9	0.9
X1	0.45	0.45	0.45	0.45
Ca1	0.825	0.825	0.825	0.825

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

[1] $d(X)/d(V) = r/Fao/(1+R)$

Explicit equations as entered by the user

[1] $Cao = 1.5$

[2] $k = 0.002$

[3] $Cb = Cao \cdot X$

[4] $vo = 0.5$

[5] $Fao = Cao \cdot vo$

[6] $R = 1$

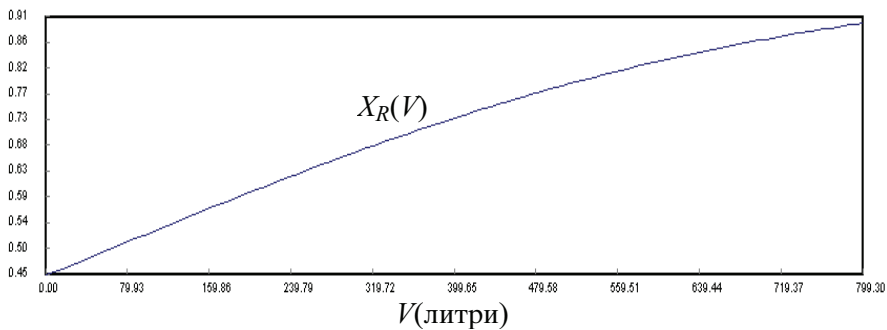
[7] $Ca = Cao \cdot (1-X)$

[8] $r = k \cdot Ca \cdot Cb$

[9] $Xizlez = 0.9$

[10] $X1 = R \cdot Xizlez / (1+R)$

[11] $Ca1 = Cao \cdot (1-X1)$



Резултатите за други вредности на рециркулациониот однос се добиваат на ист начин, и се исти, како кога овој проблем е изработен преку молската концентрација на реактантот A .

Пример 4

Да се анализира изведувањето на реакцијата, $A \rightarrow B + C$, поединечно во секој од следниве типови реактори: CSTR, PFR без рециркулација и PFR со рециркулација. Реакцијата се изведува во гасна фаза изотермно на $T = \text{const.} = 350 \text{ K}$ и на константен притисок $P = \text{const.} = 200 \text{ kPa}$. Изразот за брзината на реакција е со облик како за неелементарна кинетика:

$$(-r_A) = \frac{0,253 \cdot C_A}{(1 + 0,429 C_A)^2} \quad (\text{mol/m}^3)/\text{s}; \quad C_A \text{ (mol/m}^3\text{)}. \quad (1)$$

Во реакторот се додава чист реактант со молски проток $F_{Ao} = 8 \text{ mol/s}$. Излезната конверзија на реактантот треба да биде 99%. Да се пресмета потребниот волумен на:

- еден PFR без рециркулација,
- еден CSTR,
- PFR со рециркулација со $R = 1, 10, 20$ и 500 , и да се определи $R = R_{\text{опт}}$.

Да се анализираат и споредат резултатите.

Решение:

Разгледуваната реакција се карактеризира со променлив вкупен број молови, $\Sigma \nu_i = \nu_B + \nu_C - \nu_A = 1 + 1 - 1 = 1$, и се одвива во гасна фаза. Ова значи дека и покрај изотермно-изобарните услови волуменскиот проток во реакторот ќе се менува. Затоа за изразување на молските концентрации (на реактантот A , бидејќи се појавува во брзинскиот израз, но и на сите учесници во реакцијата) преку конверзијата на реактантот A ќе биде потребно и променливиот волуменски проток да се изрази преку конверзија. Без оглед за кој тип реактор ќе станува збор, овие концентрации и брзинскиот израз ќе бидат исти. Ќе започнеме со комбинацијата стехиометрија + кинетика:

– Конверзијата во PFR:

$$X = \frac{F_{Ao} - F_A}{F_{Ao}}. \quad (2)$$

– Молскиот проток на A во PFR:

$$F_A = F_{Ao}(1 - X). \quad (3)$$

– Волуменскиот проток во PFR:

$$\nu = \nu_o(1 + \varepsilon X). \quad (4)$$

– Молската концентрација на реактантот во PFR:

$$C_A = \frac{F_A(X)}{\nu(X)} = \frac{F_{Ao}(1 - X)}{\nu_o(1 + \varepsilon X)} = C_{Ao} \frac{(1 - X)}{(1 + \varepsilon X)}. \quad (5)$$

– Влезната концентрација на реактантот:

$$C_{Ao} = \frac{p_{Ao}}{RT} = \frac{y_{Ao}P_o}{RT} = \frac{1 \cdot 200 \cdot 1000}{8,314 \cdot 350} = 68,73 \text{ mol/m}^3.$$

– Коефициентот на промена на волуменскиот проток:

$$\varepsilon = y_{Ao} \frac{\sum \nu_i}{(-\nu_A)}; \quad y_{Ao} = \frac{F_{Ao}}{F_{To}} \equiv 1; \quad \varepsilon = y_{Ao} \frac{\sum \nu_i}{(-\nu_A)} = 1 \frac{1+1-1}{1} = 1.$$

– Брзинскиот израз (1) преку конверзија ќе се добие така што молската концентрација на реактантот ќе се замени со изразот (5) во кој ќе бидат внесени и нумеричките вредности за ε и C_{Ao} . Се добива следнава форма:

$$(-r_A) = \frac{0,253 \cdot C_A}{(1 + 0,429 C_A)^2}, \quad (1)$$

$$(-r_A) = \frac{0,253 \cdot C_{Ao} \frac{(1 - X)}{(1 + X)}}{\left(1 + 0,429 \cdot C_{Ao} \frac{(1 - X)}{(1 + X)}\right)^2},$$

$$(-r_A) = \frac{17,39(1-X)}{(1+X) \left(1 + 29,485 \frac{(1-X)}{(1+X)} \right)^2} \text{ (mol/m}^3\text{)/s.} \quad (6)$$

Цртањето на зависноста $[1/(-r_A) = f_X(X)]$ е упатно, бидејќи може да сугерира избор на реактор. Да се потсетиме дека всушност ова е графикот потребен за графички дизајн на реакторите! Најдобар начин да ја имаме оваа информација е да започнеме со пресметка на потребниот волумен на PFR без рециркулација.

PFR без рециркулација се пресметува и анализира преку равенката за дизајн (69):

$$\frac{dX}{dV} = \frac{(-r_A)}{F_{Ao}}. \quad (7)$$

Равенката (7) ќе ја решиме во POLYMATH во границите:

$$V = 0, \quad X = 0; \quad V = V_{PFR}, \quad X = 0,99.$$

Решението за потребниот волумен на PFR без рециркулација, потоа графичкото претставување на промената на конверзијата, молските концентрации на реактантот и продуктите, промената на брзината на реакцијата со положбата во реакторот, како и промената на реципрочната вредност на брзината на реакцијата со конверзијата, се дадени подолу:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

<u>Variable</u>	<u>initial value</u>	<u>minimal value</u>	<u>maximal value</u>	<u>final value</u>
V	0	0	185.15	185.15
X	0	0	0.9900975	0.9900975
Ca0	68.73	68.73	68.73	68.73
Fa0	8	8	8	8
Ca	68.73	0.3419939	68.73	0.3419939
r	0.0187107	0.0187107	0.1474345	0.0658003
Cb	0	0	34.194003	34.194003
Cc	0	0	34.194003	34.194003
D	53.445406	6.7826714	53.445406	15.197509

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

[1] $d(X)/d(V) = r/F_{Ao}$

Explicit equations as entered by the user

[1] $C_{Ao} = 68.73$

[2] $F_{Ao} = 8$

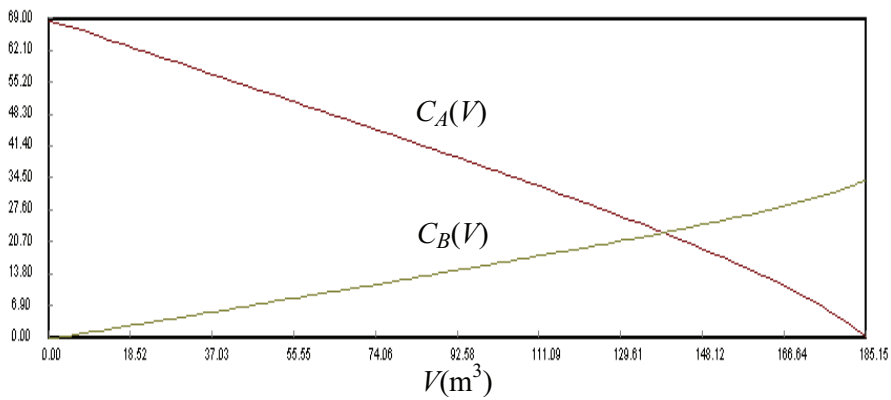
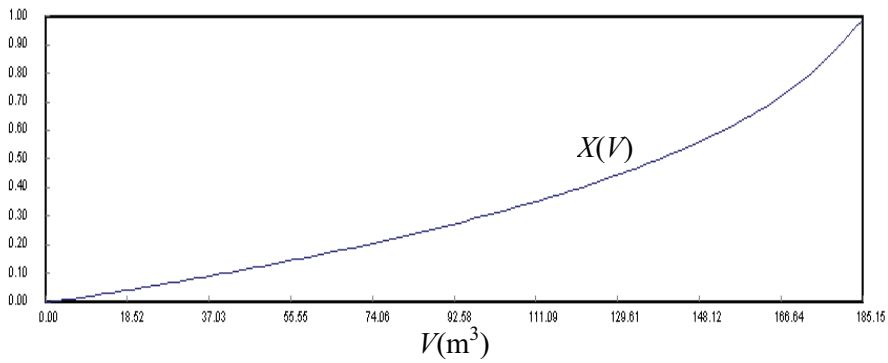
[3] $C_A = C_{Ao} \cdot (1-X)/(1+X)$

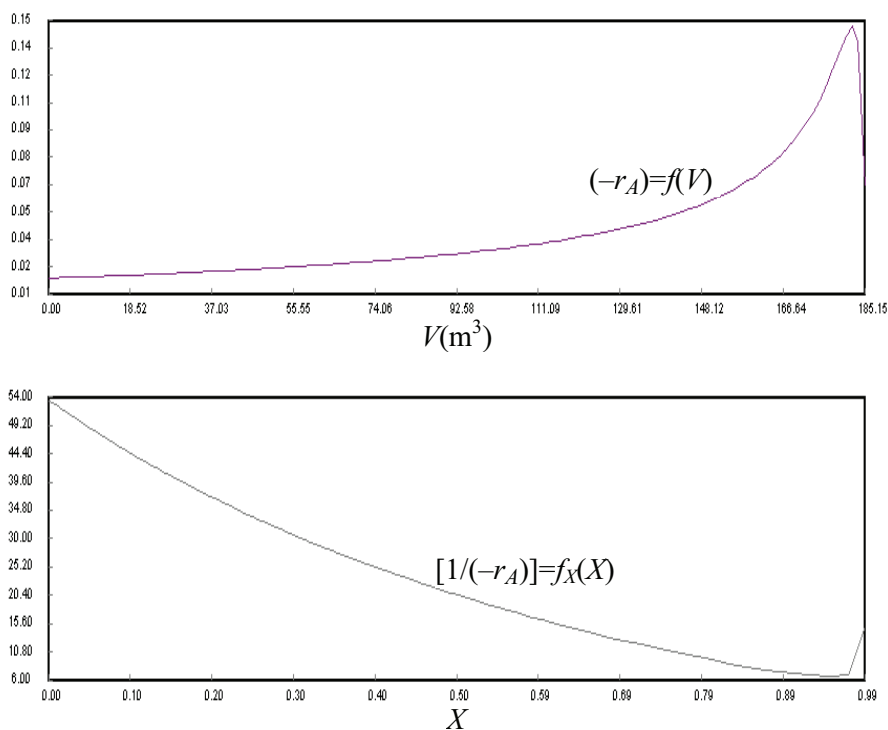
[4] $r = 0.253 \cdot C_A / ((1+0.429 \cdot C_A)^2)$

[5] $C_B = C_{Ao} \cdot X/(1+X)$

[6] $C_c = C_b$

[7] $D = 1/r$





Значи, ако реакцијата се одвива во **PFR без рециркулација**, за да се постигне зададената конверзија на реактантот, волуменот на реакторот треба да биде:

$$X = 99\% = 0,99; V_{PFR} = 185,15 \text{ m}^3.$$

Како што се гледа од извештајот со резултатите, но полесно од графиците, брзината на реакцијата е крива со максимум, како последица на што кривата $[1/(-r_A) = f_X(X)]$ е со минимум. Ваквото однесување на кинетиката на разгледуваната реакција упатува на можноста на примена на PFR со рециркулација (поради помал реактор)! Да видиме:

PFR со рециркулација се пресметува и анализира преку равенката за дизајн (250):

$$\frac{dX}{dV} = \frac{(-r_A)}{F_{A0}(1+R)}. \quad (8)$$

Што се однесува до рециркулациониот однос, ќе се применат вредности од 1 до 500, додека брзинскиот израз ќе се замени преку конверзијата на следниов начин:

– Излезната конверзија е:

$$X_3 = \frac{F_{Ao} - F_{A3}}{F_{Ao}} = 0,99. \quad (9)$$

– Конверзијата во реакторот, во PFR со рециркулација, се дефинира со изразот (244):

$$X = \frac{F_{Ao}(1+R) - F_A}{F_{Ao}(1+R)}. \quad (10)$$

– Молскиот проток на A во реакторот, во PFR со рециркулација, се дефинира со изразот (245):

$$F_A = F_{Ao}(1+R)(1-X). \quad (11)$$

– Волуменскиот проток во реакторот, во PFR со рециркулација, се дефинира со изразот (266):

$$\nu = \nu_o(1+R)(1+\varepsilon X). \quad (12)$$

– Молската концентрација на реактантот во реакторот, во PFR со рециркулација, се дефинира со изразот (168):

$$C_A = \frac{F_A(X)}{\nu(X)} = \frac{F_{Ao}(1+R)(1-X)}{\nu_o(1+R)(1+\varepsilon X)} = C_{Ao} \frac{(1-X)}{(1+\varepsilon X)}. \quad (13)$$

– Коефициентот на промена на волуменскиот проток е:

$$\varepsilon = y_{Ao} \frac{\sum \nu_i}{(-\nu_A)} = 1 \frac{1+1-1}{1} = 1.$$

Како што се гледа, и со примена на изразите за молскиот и волуменскиот проток во реакторот со рециркулација, се добиени исти изрази за молските концентрации. Секако и изразот за брзината на реакцијата е ист.

– Брзинскиот израз (6),

$$(-r_A) = \frac{17,39(1-X)}{(1+X) \left(1 + 29,485 \frac{(1-X)}{(1+X)} \right)^2} \text{ (mol/m}^3\text{)/s.} \quad (6)$$

ќе го замениме во равенката за дизајн (8).

Изразите (10), (11), (12) и (13) дефинираат состојби во реакторот, и тоа: за X од X_1 до X_2 , за молскиот проток F_A од F_{A1} до F_{A2} , за волуменскиот проток од v_1 до v_2 и за молската концентрација од C_{A1} до C_{A2} !

Волуменот на PFR со рецикулација ќе го пресметаме со решавање на равенката (8) во границите:

$$\begin{aligned} V &= 0 \text{ (точка 1); } & X &= X_1, \\ V &= V \text{ (точка 2); } & X &= X_2 = X_3 = 0,99. \end{aligned}$$

Конверзијата во точката 1 е зависност од излезната конверзија и рецикулациониот однос, равенката (249):

$$X_1 = \frac{RX_3}{(1+R)}. \quad (14)$$

Пред да се решава равенката (8) прво се пресметува почетокот на интеграцијата односно конверзијата во точката 1. Оваа процедура се извршува за сите рецикулациони односи. Потребните волумени на PFR за различните рецикулации се нагудуваат сè додека не се постигне излезна конверзија од 0,99. Резултатите за рецикулационен однос $R = 10$ се прикажани во целост, додека другите резултати се дадени табеларно.

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

<u>Variable</u>	<u>initial value</u>	<u>minimal value</u>	<u>maximal value</u>	<u>final value</u>
V	0	0	61	61
X	0.9	0.9	0.9900157	0.9900157
Ca0	68.73	68.73	68.73	68.73
Fa0	8	8	8	8
Ca	3.6173684	0.3448329	3.6173684	0.3448329

10. Цевни реактори со рецикулација

r	0.1405409	0.0662058	0.1474359	0.0662058
Cb	32.556316	32.556316	34.192584	34.192584
Cc	32.556316	32.556316	34.192584	34.192584
D	7.1153682	6.7826102	15.104422	15.104422
R	10	10	10	10
X1	0.9	0.9	0.9	0.9

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

[1] $d(X)/d(V) = r/F_{Ao}/(1+R)$

Explicit equations as entered by the user

[1] $C_{Ao} = 68.73$

[2] $F_{Ao} = 8$

[3] $C_a = C_{Ao} \cdot (1-X)/(1+X)$

[4] $r = 0.253 \cdot C_a / ((1+0.429 \cdot C_a)^2)$

[5] $C_b = C_{Ao} \cdot X/(1+X)$

[6] $C_c = C_b$

[7] $D = 1/r$

[8] $R = 10$

[9] $X_1 = 0.99 \cdot R/(1+R)$

Резултатите за другите рецикулациони односи се следните:

R	0	1	10	20	100	500
X_1	0	0,495	0,9	0,943	0,98	0,988
$V \text{ (m}^3\text{)}$	185,15	95,25	61	66,7	94,5	119,4

Како што се гледа, *оптималниот рецикулационен однос* е околу вредноста $R = 10$, за која е пресметан трипати помал реактор отколку во случајот на PFR без рецикулација. Со рецикулациониот однос $R = 500$, PFR со рецикулација веројатно се однесува како CSTR!

Заради споредба, го пресметуваме и *појребниот волумен на CSTR* до излезна конверзија 0,99. Равенката за дизајн на CSTR преку конверзија е:

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X_{\text{излез}}}{(-r_A)_{\text{излез}}} \quad (15)$$

Брзината на реакцијата за $X = 0,99$ има вредност од:

$$\begin{aligned}
 (-r_A) &= \frac{17,39(1-X)}{(1+X) \left(1 + 29,485 \frac{(1-X)}{(1+X)} \right)^2} \\
 &= \frac{17,39(1-0,99)}{(1+0,99) \left(1 + 29,485 \frac{(1-0,99)}{(1+0,99)} \right)^2} = 0,0663 \text{ (mol/m}^3\text{)/s} \\
 V_{CSTR} &= F_{Ao} \frac{X_{\text{излез}}}{(-r_A)_{\text{излез}}} = 8 \frac{0,99}{0,0663} \\
 V_{CSTR} &= 119,457 \text{ m}^3.
 \end{aligned}$$

Ова е резултатот што го предвидовме! Но овој резултат, од друга страна, упатува на фактот дека за оваа реакџија и CSTR е подобро решение одошто PFR без рециркулација! Тоа е така затоа што брзината на реакџијата, во однос на конверзијата, е крива со максимум, при што максимумот се случува во подрачје на висока конверзија. Ова значи дека волуменот на CSTR се пресметува со поголема брзина отколку кај реакџиите со нормална кинетика! На долниот график се цртани *PFR*, *CSTR* и *PFR* со $R = 10$:

$$ACE'G = (V_{PFR}/F_{Ao}) = 23,14 \text{ m}^3\text{s/mol} = (185,15/8);$$

$$\begin{aligned}
 ACE''G &= (V_{CSTR}/F_{Ao}) = 15,2 \cdot (0,99-0) = 15,05 \text{ m}^3\text{s/mol} \\
 &= (119,48/8);
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 ACED &= (V/F_{Ao})_{R=10} = \overline{AD} \cdot (X_{\text{излез}} - 0) = 7,7 \cdot (0,99 - 0) = \\
 &= 7,623 \text{ m}^3\text{s/mol} (=61/8).
 \end{aligned}$$

За вежбање, решението на реакџорот со рециркулација од овој пример ќе го повториме со примена на молските биланси на сите учесници во реакџијата

Равенката за дизајн на PFR со рециркулација преку молски протоци, применета на разгледуваната реакџија, ќе претставува систем од три диференцијални равенки (молски биланси на сите учесници во реакџијата) како равенката (15). Но со оглед

на истите стехиометриски коефициенти на продуктите на реакцијата, ќе бидат доволни равенките за реактантот и едниот продукт, заедно со еднаквоста на нивните молски протоци:

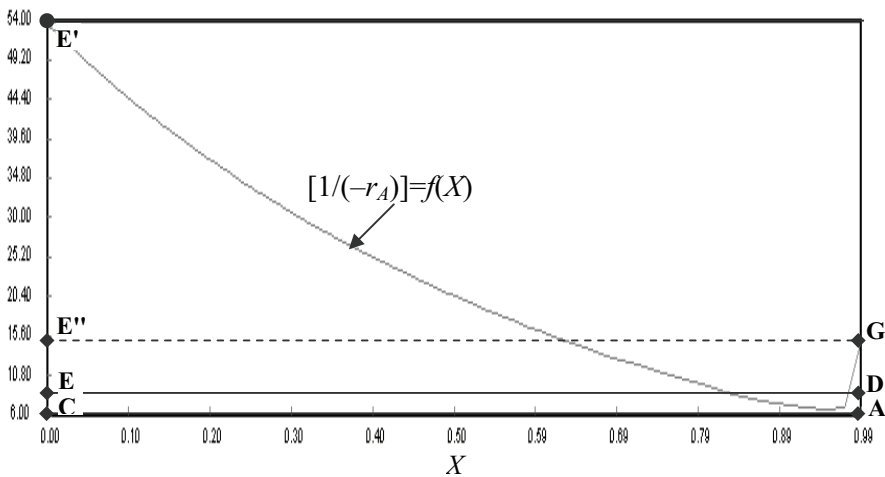
$$\begin{aligned}\frac{dF_A}{dV} &= r_A \\ \frac{dF_B}{dV} &= r_B \\ F_C &= F_B\end{aligned}\tag{I}$$

Кон овој систем диференцијални равенки се додава релацијата на брзините:

$$\frac{r_A}{\nu_A} = \frac{r_B}{\nu_B} = \frac{r_C}{\nu_C} \Rightarrow r_B = r_C = (-r_A).\tag{II}$$

За брзински израз се заменува:

$$(-r_A) = \frac{0,253 \cdot C_A}{(1 + 0,429 C_A)^2} \quad (\text{mol/m}^3)/\text{s}; \quad C_A (\text{mol/m}^3).$$



Графички дизајн на PFR, CSTR и PFR со $R = 10$

Молските концентрации ги изразуваме преку молските протоци на секој учесник и променливиот волуменски проток:

$$C_A = \frac{F_A}{v}; \quad C_B = C_C = \frac{F_B}{v}. \quad (\text{III})$$

За приближно идеално однесување на реакционата смеса, со занемарлив пад на притисокот надолж реакторот, и за изотермна работа, за волуменскиот проток во реакторот (со рецикулација) ќе се користи изразот (151):

$$v = v_1 \frac{F_T}{F_{T1}}. \quad (\text{IV})$$

Вкупниот молски проток каде било во реакторот и во точката 1 се дефинираат со равенките (146)/(147):

$$F_T = \sum_{i=1}^N F_i = F_A + F_B + F_C \quad (\text{V})$$

$$F_{T1} = \sum_{i=1}^N F_{i1} = F_{A1} + F_{B1} + F_{C1} \quad (\text{V})$$

Од гореприкажаните подготовки за решавање на диференцијалните равенки (I), останува уште во претходна постапка да се определат граничните услови, а тоа се условите на влезот во реакторот, во точката 1:

$$V = 0; \quad F_i = F_{i1}; \quad v = v_1; \quad F_T = F_{T1}. \quad (\text{VI})$$

За таа цел се користат релациите дадени со равенките (214), како и изразите (240) и (262). Податокот за конверзијата во продуктната струја ќе го употребиме за пресметка на протоците во влезната струја во реакторот – точка 1. За рецикулационен однос $R = 10$ се добива следново:

$$\begin{aligned} v_1 &= v_o + v_R = v_o + v_3 R \\ v_o &= F_{Ao} / C_{Ao} = 8 / 68,73 = 0,1164 \text{ m}^3/\text{s} \\ v_3 &= v_o (1 + \varepsilon X_3) = 0,1164(1 + 0,99) = 0,2316 \text{ m}^3/\text{s} \\ v_1 &= 0,1164 + 0,2316 R = 2,4324 \text{ m}^3/\text{s} \\ F_{A1} &= F_{Ao} + F_{AR} = F_{Ao} + F_{A3} R \\ F_{A3} &= F_{Ao} (1 - X_3) = 8(1 - 0,99) = 0,08 \text{ mol/s} \\ F_{A1} &= 8 + 0,08 R = 8,8 \text{ mol/s} \end{aligned}$$

$$F_{B1} = F_{Bo} + F_{BR} = 0 + F_{B3}R$$

$$F_{B3} = F_{Ao}X_3 = 8 \cdot 0,99 = 7,92 \text{ mol/s}$$

$$F_{B1} = 7,92 \cdot 10 = 79,2 \text{ mol/s}$$

$$F_{C1} = F_{B1}$$

Сега сме подготвени: во солверот за диференцијални равенки во POLYMATH се внесуваат равенките и изразите (I) до (V), граничните услови (VI), брзинскиот израз и потребните нумерички вредности. Се добива следниов резултат:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

<u>Variable</u>	<u>initial value</u>	<u>minimal value</u>	<u>maximal value</u>	<u>final value</u>
V	0	0	61	61
Fa	8.8	0.8786374	8.8	0.8786374
Fb	79.2	79.2	87.121363	87.121363
Fc	79.2	79.2	87.121363	87.121363
R	10	10	10	10
X	0.99	0.99	0.99	0.99
Fao	8	8	8	8
Fb1	79.2	79.2	79.2	79.2
vo	0.1164	0.1164	0.1164	0.1164
Ft	167.2	167.2	175.12136	175.12136
Fc1	79.2	79.2	79.2	79.2
Fa1	8.8	8.8	8.8	8.8
v1	2.43276	2.43276	2.43276	2.43276
Ft1	167.2	167.2	167.2	167.2
v	2.43276	2.43276	2.5480158	2.5480158
Ca	3.6172906	0.344832	3.6172906	0.344832
ra	0.1405415	0.0662056	0.1474359	0.0662056
rb	0.1405415	0.0662056	0.1474359	0.0662056
rc	0.1405415	0.0662056	0.1474359	0.0662056

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

- [1] $d(\text{Fa})/d(V) = -ra$
- [2] $d(\text{Fb})/d(V) = rb$
- [3] $d(\text{Fc})/d(V) = rc$

Explicit equations as entered by the user

- [1] $R = 10$
- [2] $X = 0.99$
- [3] $Fao = 8$
- [4] $Fb1 = Fao \cdot X \cdot R$


```

[5] vo = 0.1164
[6] Ft = Fa+Fb+Fc
[7] Fc1 = Fb1
[8] Fa1 = Fao*(1+(1-X)*R)
[9] v1 = vo*(1+(1+X)*R)
[10] Ft1 = Fa1+Fb1+Fc1
[11] v = v1*Ft/Ft1
[12] Ca = Fa/v
[13] ra = 0.253*Ca/((1+0.429*Ca)^2)
[14] rb = ra
[15] rc = ra
    
```

Овие резултати се споредуваат со резултатите веќе добиени со решавање на диференцијалната равенка за дизајн на PFR со рециркулација преку конверзијата (за $R = 10$). Особено е лесна споредбата по линијата за молската концентрација на реактантот.

Можеби овој приод за решавање проблеми поврзани со PFR што работи со рециркулација и во кој се случува реакција во гасна фаза со променлив вкупен број молови навидум е подолг во однос на приодот преку конверзија. Но тоа е така, бидејќи станува збор за проста реакција (се опишува со една стехиометриска равенка и еден брзински израз) кога можеме со една променлива да го изразиме составот во однос на секој учесник. Тоа е конверзијата на избраниот реактант, па равенката за дизајн се сведува на една диференцијална равенка која ја опишува таа промена. Кога во реакциониот систем ќе се случуваат повеќе реакции и кога концептот за конверзија не ќе може да се примени, тогаш за реакциите во гасна фаза со променлив вкупен број молови приодот преку молските протоци ќе биде единственото решение.

ЛИТЕРАТУРА КОН ВТОРИОТ ДЕЛ

1. Smith, J. M., *Chemical Engineering Kinetics*, 3rd ed., McGraw-Hill, New York, 1981.
2. Missen, R. W., C. A. Mims and B. A. Saville, *Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics*, John Wiley&Sons, New York, 1999 (E-Z-SOLVE for CRE and Kinetics – Software Package, 1998).
3. Nauman, E. Bruce, *Chemical Reactor Design*, John Wiley&Sons, New York, 1987.
4. Nauman, E. Bruce, *Chemical Reactor Design, Optimization, and Scaleup*, McGraw-Hill, New York, 2002.
5. Coker, A. Kayode, *Modeling of Chemical Kinetics and Reactor Design*, Gulf Professional Publishing, Houston, Texas, 2001.
6. Froment, G. F. and K. B. Bischoff, *Chemical Reactor Analysis and Design*, John Wiley&Sons, New York, 1979 (Paperback, Jan. 16, 1990).
7. Holland, C. D. and R. G. Anthony, *Fundamentals of Chemical Reaction Engineering*, 2nd ed., Prentice-Hall Inc, N.J., 1989.
8. Levenspiel, Octave, *Chemical Reaction Engineering*, 3rd ed., John Wiley&Sons, New York, 1999.
9. Aris, Rutherford, *Elementary Chemical Reactor Analysis*, Dover Publications Inc, Mineola, New York, 1999.
10. Fogler, H. Scott, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 4th ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, N.J., 2006 (POLYMATH Software Package, 1999).
11. Denbigh, K. G. and J. C. R. Turner, *Chemical Reactor Theory – An Introduction*, Cambridge University Press, Cambridge, 1984.
12. Браинес, И. М., *Введение в теорию и расчёт химических и нефтехимических реакторов*, Издательство „Химия“, Москва, 1968.
13. Крамерс, Х., К. Вестертерп, *Химические реакторы*, Издательство „Химия“, Москва, 1967.

14. Walas, S. M., *Reaction Kinetics for Chemical Engineers*, McGraw-Hill, New York, 1970.
15. Metcalfe Ian S., *Chemical Reaction Engineering – A First Course*, Oxford Science Publications, Oxford, 1997.
16. Coulson, J. M. and J. F. Richardson, *Chemical Engineering*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford, 1994.
17. McCabe, W. L., Smith, J. C. and Harriot, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*, Seventh Edition, McGraw-Hill, New York, 2004.
18. Bird, R. B., W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, 2nd ed., John Wiley&Sons, New York, 2002.
19. Belfiore, A. Lourence, *Transport Phenomena for Chemical Reactor Design*, John Wiley&Sons, New York, 2003.
20. Schmidt, L. D., *The Engineering of Chemical Reactions*, Second Ed., Oxford University Press, 2005.
21. Kennet, Solen, *Introduction to Chemical Processes*, 4th ed., McGraw-Hill, New York, 2005.
22. Felder, R. M. and R. W. Rousseau, *Elementary Principles of Chemical Processes*, 3rd ed., John Wiley&Sons, New York, 2000.
23. Smith, R., *Chemical Processes (Design and Integration)*, John Wiley &Sons, New York, 2005.

Трет̄ дел

**Анализа и дизајн на
неизотермни реактори**

СОДРЖИНА

1. ВОВЕД	711
2. ЕНЕРГЕТСКИ БИЛАНС НА ХЕМИСКИ РЕАКЦИОНЕН СИТЕМ	715
3. НЕИЗОТЕРМЕН ШАРЖЕН РЕАКТОР	725
3.1. Енергетски биланс на неизотермен шаржен реактор	726
3.1.1. Топлински биланс на шаржен реактор преку конверзија	730
3.1.2. Топлински биланс на шаржен реактор преку средни вредности за C_p на смесата	731
3.2. Адијабатски шаржен реактор	732
3.3. Изотермен шаржен реактор со размена на топлина	738
3.3.1. Размена на топлина со идеално мешан медиум	739
3.3.2. Размена на топлина со медиум што струи во обвивка или змиевник	742
3.4. Неизотермен неадијабатски шаржен реактор.....	748
3.5. Графичко претставување (графички дизајн) на неизотермен шаржен реактор	750
3.5.1. Графичко претставување на иреверзибилна реакција во шаржен реактор	752
3.5.2. Графичко претставување на реверзибилна ендотермна реакција во шаржен реактор	754
3.5.3. Графичко претставување на реверзибилна егзотермна реакција во шаржен реактор	755
3.6. Алгоритам за пресметка на неизотермен шаржен реактор	757
3.7. Примери за неизотермен шаржен реактор	759
4. НЕИЗОТЕРМЕН КОНТИНУИРАН ИДЕАЛЕН РЕАКТОР ОД РЕЗЕРВОАРСКИ ТИП СО МЕШАЊЕ (НЕИЗОТЕРМЕН CSTR)	787
4.1. Енергетски биланс на неизотермен CSTR	789
4.1.1. Енергетски биланс на неизотермен CSTR во стационарен режим на работа	790
4.1.2. Топлински биланс на неизотермен стационарен CSTR преку средни вредности за C_p на смесата	793
4.1.3. Енергетски биланс на неизотермен CSTR во нестационарен режим на работа	795

4.2. Адијабатски стационарен CSTR	799
4.3. Изотермен стационарен CSTR со размена на топлина	804
4.4. Неизотермен неадијабатски стационарен CSTR	809
4.5. Графичко претставување на неизотермен стационарен CSTR	813
4.6. Термичко однесување на стационарен изотермен CSTR	816
4.6.1. Претставување на термичкото однесување на стационарен неизотермен CSTR во кој се случува егзотермна реакција, преку зависности $X(T)$	829
4.6.2. Оптимална температура. Функционална зависност помеѓу оптималната температура и конверзијата – локус-линија. Минимален волумен на стационарен неизотермен CSTR во кој се случува реверзибилна егзотермна реакција	834
4.7. Серија од неизотермни стационарни CSTR	839
4.8. Алгоритам за пресметка на неизотермен стационарен CSTR	842
4.9. Примери за неизотермен стационарен CSTR	844
5. НЕИЗОТЕРМЕН ИДЕАЛЕН ЦЕВЕН РЕАКТОР	
(НЕИЗОТЕРМЕН PFR)	893
5.1. Енергетски биланс на неизотермен идеален цевен реактор во стационарен режим на работа	895
5.1.1. Топлински биланс за идеален цевен реактор во стационарен режим на работа преку средни вредности на C_p на смесата	903
5.2. Адијабатски цевен реактор	905
5.3. Изотермен идеален цевен реактор со размена на топлина	910
5.4. Неизотермен неадијабатски идеален цевен реактор	919
5.5. Графичко претставување на неизотермен цевен реактор	925
5.6. Алгоритам за пресметка на неизотермен идеален цевен реактор	928
5.7. Примери за неизотермен идеален цевен реактор	932
6. НЕСТАЦИОНАРНА РАБОТА ВО НЕИЗОТЕРМНИ	
РЕАКТОРИ	1007
6.1. Нестационарен период на работа на неизотермен CSTR	1007
6.1.1. Пример за неизотермен нестационарен CSTR	1011
6.2. Неизотермен полушаржен реактор	1028
6.2.1. Пример за неизотермен полушаржен реактор	1032
ЛИТЕРАТУРА КОН ТРЕТИОТ ДЕЛ	1043
СИМБОЛИ	1045

1. ВОВЕД

Во вториот дел вниманието беше свртено кон дизајн на *изотермни реактори*, односно кон изотермното случување на реакциите. Изведувајќи го дизајнот на реакторот или анализирајќи го процесот во постојниот реактор, не се грижевме за тоа како се обезбедува изотермната работа! Од друга страна, знаеме дека секоја реакција се одликува со одредени топлински ефекти поради кои опишувањето и пресметката на изотермната работа на реакторот не е завршена само со определување на големина на реакторот или на тоа што може на одредена температура да одработи постојниот реактор. За целосен процесен дизајн на изотермниот реактор е потребно да се утврди и начинот на кој се обезбедува изотермната работа и таа математички да се формулира. А начинот на кој се обезбедува изотермната работа е поврзан со намерната размена на топлина помеѓу реакционата смеса и околината. Конечно, изотермната работа на реакторите, за реакции со силно изразени топлински ефекти, се применува кога се цели кон високи брзини на реакција (за простите реакциони системи) или кон повисока селективност (сложени реакциони системи).

Но работата на реакторот не мора да е изотермна! Тоа се ситуации кога температурата на реакционата смеса се менува со одвивањето на реакцијата, и тоа на некој одреден начин! Не-униформната и континуирана промена на температурата со положбата во цевниот реактор (PFR) или со времето во шаржниот реактор се вообичаени ситуации. Исто така, проточниот реактор од резервоарски тип (CSTR) често работи на температурно ниво различно од температурата на влезната струја или околината. Неизотермна работа на реакторите имаме во следниве два случаја: 1) Кога топлинските ефекти на реакцијата се силно изразени, а размената на топлината со околината е лимитирана. Тогаш температурата на реакционата смеса ќе се менува поради топлинските ефекти од реакцијата, но таа промена

ќе биде контролирана со одведувањето топлина (егзотермни реакции) или со доведувањето топлина (ендотермни реакции) од/кон реакционата смеса. Станува збор за **неизоџермна рабоџа на реакџорои со размена на џојлина**. 2) Кога топлинските ефекти на реакџјата се силно изразени, но размената на топлината со околината, односно одведувањето или доведувањето топлина од/кон реакционата смеса се занемарливи. Во овој случај промената на температурата поради случувањето на реакџја во реакџиониот систем ќе биде најголема, во позитивна смисла (егзотермни реакции) или во негативна смисла (ендотермни реакции). Станува збор за **неизоџермна адиџабайџска рабоџа на реакџорои**, за која максималното или минималното ниво на температурата се многу битни и мора тие да бидат контролирани. Според тоа, неопходен дел во дизајнот на **неизоџермниџе реакџори** е контролата на температурата на реакционата смеса за чие определување и воспоставување се потребни повеќе информации отколку изведените равенки за дизајн на изотермните реактори.

Нашето внимание во овој, третиот, дел ќе биде насочено кон топлинските ефекти во реакторите, односно кон дизајнот на изотермните реактори. Изведените равенки за дизајн кога беше третирана изотермната работа на реакторите (втор дел), брзинските изрази и стехиометриските корелации (прв дел) се валидни и појдовни и за дизајн на изотермните реактори. Главната разлика е во начинот на кој ќе се обезбеди примена и решавање на равенките за дизајн. Да се потсетиме на изотермните реактори: равенките за дизајн претставуваа молски биланси на учесниците во реакџјата, односно релации помеѓу составот (преку конверџјата или концентрациите) како зависно променлива и положбата и/или времето како независно променливи. Бидејќи изотермната работа на реакторите подразбира промена и на температурата, тоа значи дека во равенките за дизајн во брзинскиот израз ќе се појави и температурата како уште една зависна интензивна варијабла. Според тоа, таква равенка за дизајн, со две зависно променливи, не ќе може да се реши без дополнителна информација. Тоа ќе биде дополнителна релација помеѓу 1) составот и температурата, или 2) температурата и положбата, или 3) температурата и времето, или пак 4) релацијата

помеѓу температурата, положбата и времето, зависно од типот на реакторот, а за проточните реактори и зависно од тоа дали се во стационарен или нестационарен режим на работа. Дополнителната информација се обезбедува со енергетскиот биланс на реакторот. Ова произлегува од фактот дека кај неизотермните реактори, покрај масата, и енергијата на системот подлежи на законите за одржување на ентитетите. Во овој случај тоа е законот за одржување на енергијата, за кој стартна точка е првиот закон на термодинамиката применет на систем во кој се случува реакција и којшто е по правило повеќекомпонентен. Зависно од типот на реакторот, првиот закон на термодинамиката ќе биде применет за затворен систем (шаржни реактори) или проширен за отворен систем (проточни реактори).

Во поглавјата што следат најнапред ќе биде изведена општата равенка на енергетскиот биланс применлива на секој тип реактор. Потоа, користејќи ги потребните информации за термохемиските својства (топлина на реакција, специфична топлина), кинетиката на реакциите и стехиометриските корелации поместени во првиот дел, како и карактеристиките и равенките за дизајн на трите основни типови реактори поместени во вториот дел, ќе бидат изведени енергетските биланси за секој тип реактор посебно. Посебните енергетски биланси ќе бидат во форма подготвена за комбинирање со равенките за дизајн (молските биланси), што значи подготвена за третирање на топлинските ефекти во неизотермните реактори. Со примена на молските биланси заедно со енергетскиот биланс ќе биде покажано 1) како се дизајнира реактор или како се определува неговата перформанса (температура и конверзија наспроти големина на реакторот или време) и 2) како се анализира процесот во постоен реактор. Во секоја варијанта ќе бидат прикажани изотермната работа (како се обезбедува изотермна работа), адијабатската работа и работата на реакторот со размена на топлина.

2. ЕНЕРГЕТСКИ БИЛАНС НА ХЕМИСКИ РЕАКЦИОНЕН СИСТЕМ

Во вториот дел на сликата 3 е прикажан општ енергетски биланс за конечен и за диференцијален волумен на системот, додека со равенката (4) енергетскиот биланс е прикажан со зборови. Со ваков приказ на енергетскиот биланс намерата беше да се постави појдовна точка за изведба на операбилна равенка. Секој член од равенката вклучува енергија, и тоа е вкупна енергија зад која се кријат различните форми на енергија чие експлицитно изразување и значење зависат од типот на реакторот и начинот на работа од аспект на размена на топлина. Постојат одредени специфичности на хемиските реакциони системи во поглед на релацијата на различните видови енергија. Така за затворен систем каков што е шаржниот процес вкупната енергија што се акумулира во системот е внатрешната енергија. Нејзината временска промена едноставно се заменува со временската промена на енталпијата на системот, бидејќи разликата помеѓу внатрешната енергија и енталпијата е незначајна. Разликата во енергиите на влезот и излезот од системот може единствено да се однесува на размената на топлина и работа со околината. Од друга страна, отворените системи, какви што се проточните реактори, можат да разменуваат и маса и енергија со околината, од што следува дека изразувањето на членовите влез и излез на вкупна енергија ќе подразбира различни облици на енергија (внатрешна, кинетичка, потенцијална, други) кои ќе бидат во одреден сооднос со енталпијата. Затоа општата равенка на енергетскиот биланс за хемиските реакциони системи ќе ја изведеме со повеќе членови отколку равенката (4) во вториот дел, тргнувајќи од првиот закон на термодинамиката.

Секој *систем* избран за примена на различните термодинамички равенки, па и хемискиот реакционен систем, претставува ограничен дел од универзумот, кој се движи или е статичен во однос на избран и фиксиран координатен систем. За изведба

на енергетските биланси, исто како што е направено при изведбата на материјалните биланси (втор дел, поглавјето 1.2), системот го дефинираме со Euler-овиот приод, односно се определуваме за статичен систем, затворен или отворен.

За **затворен систем**, низ чии граници не се разменува маса, примената на првиот закон на термодинамиката ја покажува промената на вкупната енергија на системот, dE , како еднаква на топлината што се пренесува од околината кон системот, δQ , минус работата што ја извршува системот наспроти околината, δW . Значи, **енергетскиот биланс за затворен систем** има облик:

$$dE = \delta Q - \delta W. \quad (1)$$

Да се потсетиме што означува δ : дека δQ и δW не се егзактни диференцијали на тие функции на состојба на системот!

Ако се занемари членот работа во равенката (1) (и работата што системот би ја извршувал наспроти околината, односно наспроти надворешниот притисок менувајќи го волуменот, и работата што врз системот би ја извршувала околината како што е работата на мешачот, на пример, во шаржниот реактор), што е оправдано во споредба со топлинските ефекти од реакцијата, тогаш промената на вкупната енергија на системот, $E_{\text{систем}}$, е еднаква на промената на внатрешната енергија или енталпијата, сеедно, бидејќи стануваат исти (види го поглавјето 3.3, прв дел). Па така, за **затворен реакционен систем**, или **шаржен процес**, равенката на енергетскиот биланс се трансформира во:

$$dE_{\text{систем}} = \delta Q \quad \Rightarrow \quad dU \equiv dH = \delta Q. \quad (2)$$

Промените во шаржните системи (затворени системи), значи и во шаржните реакциони системи, се случуваат со времето. Затоа секој член во равенките (1) и (2) се однесува на количина соодветна енергија што се променува или разменува во временски интервал dt . За да се покаже временската промена, равенките се делат со dt , од што следува:

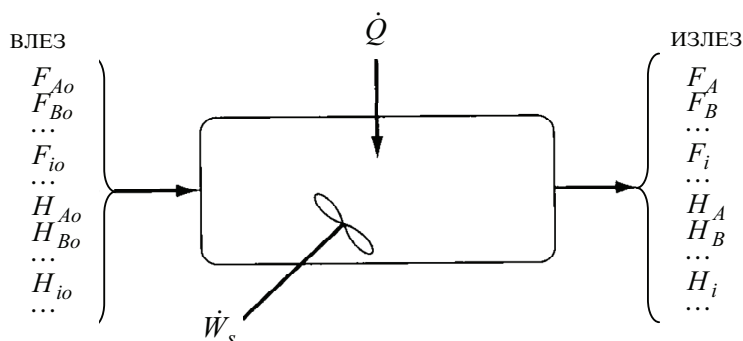
$$\frac{dE_{\text{систем}}}{dt} = \frac{dU}{dt} \equiv \frac{dH}{dt} = \dot{Q}. \quad (3)$$

Во равенката (3) $\dot{Q}$ означува проток на топлина (топлина во единица време) што од околината се пренесува кон реакционата смеса.

За равенката на енергетскиот биланс, која било – (1), (2) или (3), да биде употреблива, потребно е промената на енталпијата да биде изразена преку интензивни варијабли, односно преку составот (досег на реакција, конверзија) и температурата: во затворениот неизотермен реакционен систем во кој се случува реакцијата се менува и температурата и составот согласно со достигнатиот степен на реакцијата. Оваа процедура е примарно термодинамичка и со нејзина примена промената на енталпијата со времето би се добила како сума од „осетната“ топлина и топлината ослободена со случувањето на реакцијата. Осетната топлина се претставува преку масата на системот, специфичната топлина и временската промена на температурата, додека топлината ослободена со реакцијата се претставува со топлината на реакцијата и временската промена на досегот на реакцијата.

Но на ова место нема да биде прикажана опишаната термодинамичка процедура затоа што целта е да се добие појдовна равенка на енергетскиот биланс која може да се примени, покрај за затворен систем, и за отворен систем. Равенките (1) до (3) не се тоа, тие се со ограничено значење. Затоа да видиме како ќе се прошири првиот закон на термодинамиката за отворен систем. Проточните (континуирани) реактори се разгледуваат како отворени системи низ чии граници може да се разменува маса.

Шематски приказ на енергетскиот биланс на **отворен систем**, заедно со потребните елементи за составување на билансот, е даден на сликата 1. Во системот влегуваат и излегуваат n компоненти, секоја со молски проток F_i (молови i во единица време) и со соодветна енергија E_i (J/mol $_i$). Значи, дел од разменуваната енергија се остварува и со протокот низ границите на системот! Додавајќи ги овие два члена кон равенката (1), се добива проширен облик на првиот закон на термодинамиката. Сепак, најнапред да го поставиме енергетскиот биланс за нестационарен отворен систем како равенка со зборови:



Сл. 1. Шематски приказ на енергетскиот биланс за отворен систем

$$\begin{aligned}
 \left[\begin{array}{l} \text{Брзина на} \\ \text{акумулацијата} \\ \text{на енергија} \\ \text{во системот} \end{array} \right] &= \left[\begin{array}{l} \text{Топлински} \\ \text{проток кон} \\ \text{системот од} \\ \text{околината} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{Работа што системот} \\ \text{ја извршува спрема} \\ \text{околината во} \\ \text{единица време} \end{array} \right] + \\
 &+ \left[\begin{array}{l} \text{Проток на енергија} \\ \text{додавана на влезот} \\ \text{во системот со} \\ \text{масениот проток} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{Проток на енергија} \\ \text{која го напушта} \\ \text{системот на излезот} \\ \text{со масениот проток} \end{array} \right] \quad (4)
 \end{aligned}$$

Ако во равенката (4) зборовите се заменат со симболи, ќе се добие **појдовната равенка на енергетскиот биланс за нестационарен отворен систем**:

$$\frac{dE_{\text{систем}}}{dt} = \dot{Q} - \dot{W} + \sum_{i=1}^N E_i F_i \Big|_{\text{влез}} - \sum_{i=1}^N E_i F_i \Big|_{\text{излез}} \quad (5)$$

Ознаките $\dot{Q}$ и $\dot{W}$ во равенката (5) се употребени само за да се избегне асоцијацијата дека значат нешто друго! Тие ги претставуваат протоците на топлината и работата извршена во единица време!

Иако равенката (5) е изразена со симболи, таа сепак не е во форма готова за примена. Крајните облици што се очекуваат ќе зависат од типот на реакторот. Упатно е, пред да бидат изведени енергетските биланси за трите основни типови реактори, да се разгледаат одделно членот $\dot{W}$ во равенката (5) и вкупната енергија на системот, $E_{\text{систем}}$.

Членот на работата, $\dot{W}$

Работата што ја извршува отворениот систем и/или работата што се извршува врз системот, упатно е да се претстави како сума од работата на притокоот и други облици на работата. Работата на притокоот е онаа работа што е потребна масата на флуидот да се премести од влезот до излезот од системот. Тоа значи притокоот на флуидот да им се спротивстави на сите видови сила кои дејствуваат во системот: површинските (силите на притисокот и тангенцијалните напрегања) и масените (гравитационата сила). Од другите облици на работа единствено значајна е работата произведена од мешачот во реакторите со мешање или од турбината во цевните реактори. Оваа механичка енергија се конвертира во внатрешна енергија на системот: значи, извршена е работа врз системот! Се обележува со $\dot{W}_s$ и најчесто е занемарлива во споредба со топлинските ефекти од реакцијата.

Од сите видови сила, наспроти кои притокоот би извршувал работа, единствена значајна во реакторските системи е работата наспроти силите на притисокот. Ако со P го обележиме притисокот на флуидот, а со V_i специфичниот молски волумен на индивидуална компонента во притокоот (на пример во m^3/mol_i) и ако се потсетиме дека работа е производ од сила и растојание (во овој случај сила како притисок на флуидот и растојание како пат на флуидот низ системот), тогаш работата на притокоот наспроти притисокот можеме да ја изразиме вака:

$$\text{работа од притокоот} = - \sum_{i=1}^N F_i P V_i \Big|_{\text{влез}} + \sum_{i=1}^N F_i P V_i \Big|_{\text{излез}} . \quad (6)$$

Производот $P V_i$ има единици на енергија, но по 1 mol индивидуална компонента! За да бидат единиците на работата на притокоот конзистентни со другите членови на енергетскиот биланс, формирани се сумите во равенката (6). Иако сите видови енергија, вклучувајќи ја и работата, се однесуваат на единица маса, за хемиските реакциони системи е природно да се работи на молска основа! Ова е така поради можноста вкупниот молски проток во системите со реакција да се менува, а од друга страна, и енталпиите во различните бази на податоци се даваат на мол-

ска основа. Но енергијата содржана во одредена количина материјал и понатаму е иста, независно од тоа со какви единици таа количина се мери.

Откако работата од протокот е дефинирана преку молските протоци на компонентите од реакциониот систем, членот работа во равенката (5) ќе се замени со збирот од работата на протокот и работата од присутните во реакторот подвижни елементи (мешач, турбина и сл.):

$$\dot{W} = - \sum_{i=1}^N F_i P V_i \Big|_{\text{влез}} + \sum_{i=1}^N F_i P V_i \Big|_{\text{излез}} + \dot{W}_s . \quad (7)$$

Равенките (6) и (7) сугерираат комбинација со енергетскиот биланс (5), односно со членовите кои ја претставуваат размената на енергија носена со макроскопскиот (масениот) проток преку границите на системот. Од таква комбинација се добива равенката:

$$\frac{dE_{\text{систем}}}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_{i=1}^N F_i (E_i + P V_i) \Big|_{\text{влез}} - \sum_{i=1}^N F_i (E_i + P V_i) \Big|_{\text{излез}} . \quad (8)$$

Вкупна енергија на системот, $E_{\text{систем}}$

Следниот чекор кон развивање на енергетскиот биланс, сега равенката (8), е да се дефинира вкупната енергија што ја поседува системот. Вкупната енергија на системот е збир од трите основни видови енергија: 1) *внатрешна енергија*, $U_{\text{систем}}$ (енергија поврзана со структурата и движењето на молекулите); 2) *кинетичка енергија*, KE (енергија поврзана со макроскопското движење на флуидот); 3) *потенцијална енергија*, PE (енергија еднаква на работата потребна за спротивставување на гравитационата сила). Но во вкупната енергија (адитивно својство) можат да се вклучат и други видови енергија ако постојат, на пример електрична или магнетна и сл. Искажано со равенка, тоа изгледа вака:

$$E_{\text{систем}} = U_{\text{систем}} + KE + PE + \dots \quad (9)$$

Се покажало, во речиси сите реакциони системи, дека кинетичката, потенцијалната и другите видови енергија се занемарливи во споредба со вредностите на членовите во енергетскиот биланс кои се однесуваат на топлинскиот проток или работата. Ако се занемарат, следува еднаквоста:

$$E_{\text{систем}} = U_{\text{систем}}. \quad (10)$$

Равенките (9) и (10) на ист начин се однесуваат и на специфичните молски енергии на компонентите од системот, E_i (учесници во реакција, инерти):

$$E_i = U_i + (KE)_i + (PE)_i + \dots \Rightarrow E_i = U_i. \quad (11)$$

Равенките (10) и (11) и изразите во заградите во равенката (8) упатуваат на примена на дефиницијата за термодинамичката величина топлинска содржина, или енталпија, преку внатрешната енергија и производот од притисокот и волуменот: $H = U + PV$. Оваа дефиниција соодветно се применува на вкупната енергија на системот и на специфичните молски енергии на компонентите. Се поставуваат релациите:

$$E_{\text{систем}} = U_{\text{систем}} = H_{\text{систем}} - PV_{\text{систем}}$$

$$E_i = U_i = H_i - PV_i \quad (12)$$

Вкупната енергија на системот се изразува како сума од производите на специфични молски енергии и количини во молови на компонентите:

$$E_{\text{систем}} = U_{\text{систем}} = \sum_{i=1}^N n_i E_i = \sum_{i=1}^N n_i U_i = \sum_{i=1}^N n_i (H_i - PV_i). \quad (13)$$

До ова ниво на изведба на енергетскиот биланс равенката (13) е само начин на кој вкупната енергија на системот се изразува преку енталпиите на компонентите што го сочинуваат.

Конечната форма на општиот енергетски биланс се добива со замена на изразите (12) во равенката (8):

$$\begin{aligned}
\frac{dE_{\text{систем}}}{dt} &= \dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_{i=1}^N F_i (U_i + PV_i) \Big|_{\text{влез}} - \sum_{i=1}^N F_i (U_i + PV_i) \Big|_{\text{излез}} = \\
&= \dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_{i=1}^N F_i (H_i - PV_i + PV_i) \Big|_{\text{влез}} - \sum_{i=1}^N F_i (H_i - PV_i + PV_i) \Big|_{\text{излез}}, \\
\frac{dE_{\text{систем}}}{dt} &= \dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_{i=1}^N F_i H_i \Big|_{\text{влез}} - \sum_{i=1}^N F_i H_i \Big|_{\text{излез}}. \quad (14)
\end{aligned}$$

Индексите на сумите во равенката (14) се заменуваат вообичаено:

- 1) $_{\text{влез}} \equiv_o$ и означува влезен услов;
- 2) $_{\text{излез}}$ се изоставува и означува излез од системот со избран волумен.

Каков ќе биде волуменот на системот (контролирана зафатнина) на кој ќе се однесува енергетскиот биланс, ќе зависи од тоа дали има или нема просторни промени на својствата (T , P , состав): ќе станува збор или за диференцијален или за макроскопски волумен на системот (види го поглавјето 1.2 во вториот дел).

Со овие замени и потсетувања **општиот облик на равенката на енергетскиот биланс**, независно од типот на реакторот и начинот на работа и независно од тоа каква е реакцијата, е:

$$\frac{dE_{\text{систем}}}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_{i=1}^N F_{io} H_{io} - \sum_{i=1}^N F_i H_i. \quad (15)$$

Применлива (операбилна) форма на равенката (15) се добива со воведување интензивни величини (температура, концентрации). Очигледно е дека тие ќе се појават ако: 1) се развие изводот на вкупната енергија на системот со времето; 2) молските протоци се изразат преку досегот на реакцијата (или степенот на конверзија за простите реакциони системи); 3) молските енталпии се претстават преку нивните зависимости од температурата; 4) топлината што се разменува да се изрази преку погонската сила (температурната разлика).

Релациите на молските протоци преку досегот на реакцијата се добиваат со општата стехиометриска корелација. Стехиометриските табели за шаржен и проточен систем веќе ги знаеме.

Молските енталпии, занемарувајќи ги промените поради мешањето, се земаат како за чисти компоненти, а тие на даден притисок се зависности само од температурата. Се изразуваат како збир од нивните топлини на формирање при стандардни услови и промената на енталпијата поради промена на температурата во однос на стандардната. Кога реакцијата се одвива во една фаза (без фазна промена!), за температурната зависност на молската енталпија се применува добро познатата релација преку топлината на формирање и топлинскиот капацитет:

$$H_i(T) = H_i^o(T_R) + \int_{T_R}^T C_{P,i}(T) dT. \quad (16)$$

Ако одвивањето на реакцијата сепак е поврзано со фазна промена, тогаш изразот (16) се проширува за членови кои се однесуваат на топлините на фазната промена на температурата на која таа промена се случува и на членовите за промена на енталпијата до температурата T во секоја фаза.

Примената на овие процедури, заедно се временските зависности на истите величини кои ќе се појават со развивање на членот акумулација и комбинирани со молските биланси, равенката на општиот енергетски биланс ќе ја доведе во форма во која ќе се појави топлината на реакцијата, и тоа како зависност од температурата. Треба да се нагласи дека овие процедури зависат од типот на реакторот, па ако тој е, на пример, шаржен, членовите влез/излез во равенката (15) ќе исчезнат, што значи дека топлината на реакцијата треба да се појави во расчленување на изводот на вкупната енергија од времето! Затоа е подобро формите на енергетскиот биланс, преку интензивни варијабли, да се изведуваат за секој реактор поединечно.

Ова се однесува и на членот *топлина што се разменува*, бидејќи изразувањето на овој член најмногу зависи од типот на реакторот и од можностите за размена на топлина што ги дава неговата конструкција.

3. НЕИЗОТЕРМЕН ШАРЖЕН РЕАКТОР

Општите карактеристики и дизајн на изотермен шаржен реактор се дадени во вториот дел, во поглавјата 1 (1.4.1) и 3.

Колку за потсетување, битните карактеристики на овој тип реактор се: претставува идеално мешан затворен систем кој може да разменува топлина со околината; може да биде со конструкција која претставува затворен систем со фиксен волумен или пак систем со променлив волумен (или системот е со константна или променлива густина); заради идеалното мешање сите својства на системот се униформни во сите негови делови и се менуваат само со времето; работата на реакторот е секогаш нестационарна; масата на системот е постојана (или фиксна); енергијата на системот може да варира поради тоа што тој може да разменува топлина со околината, но може и да создава (егзотермни реакции) или пак да ја троши сопствената енергија (ендотермни реакции).

Равенката на молски биланс, односно равенката за дизајн на идеален шаржен реактор, беше изведена од општиот молски биланс применет на макроскопски волумен на системот (колку што е волуменот на реакционата смеса во реакторот), бидејќи во овој тип реактор нема просторни промени на својствата. Основната равенка за дизајн на шаржен реактор или молскиот биланс за учесник во реакцијата i е

$$\frac{dn_i}{dt} = r_i V. \quad (17)$$

Зависно од тоа каква реакција се одвива во шаржни услови, равенката (17) се трансформира во една операбилна обична диференцијална равенка (со помош на стехиометријата) или во систем од обични диференцијални равенки (колку што е бројот на учесници во реакцијата).

Ако процесот е **изотермен**, брзината на реакцијата зависи само од составот, па **равенката за дизајн** (една или систем) ќе биде доволна за да се пресметаат времето на реакцијата за одреден краен ефект и производноста на реакторот. Всушност, како одговор на решавањето на равенките се добива информација за промена на концентрацијата на секој учесник со времето на избраната температура за изотермна работа.

Ако процесот е **неизотермен**, односно ако со времето на реакцијата се менува и температурата, тогаш **равенката за дизајн** (17) во себе ја содржи и променливата температура. Температурата ќе биде вклучена во брзинските константи, а во некои ситуации и во променливиот волумен! Оттука следува дека равенката за дизајн сама за себе нема да биде доволна да се реши: таа е една равенка со една независно променлива (време) и со две зависно променливи (состав, температура). Ќе биде потребна дополнителна информација за релацијата состав–температура–време. Се подразбира, тоа е равенката на **енергетскиот биланс на реакторот**.

3.1. Енергетски биланс на неизотермен шаржен реактор

Појдовната равенка за изведба на енергетскиот биланс на реакторот, во применлива форма, е општиот облик на равенката на енергетскиот биланс (15). Бидејќи идеалното мешање обезбедува униформност на температурата и на составот во секој дел од реакционата смеса, односно нема просторни промени, равенката (15) ќе биде применета на систем со макроскопски конечен волумен. Тоа е волуменот на реакционата смеса присутна во реакторот.

Поаѓајќи од равенката (15),

$$\frac{dE_{\text{систем}}}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_{i=1}^N F_{io} H_{io} - \sum_{i=1}^N F_i H_i, \quad (15)$$

најнапред се исклучуваат членовите кои се дефинирани со протоци, бидејќи во шаржниот систем нема ниту доведување ниту одведување на реакционата смеса. Редуцираниот облик на равенката е:

$$\frac{dE_{\text{систем}}}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}_s. \quad (18)$$

Следниот чекор е развивање на членот временска промена на вкупната енергија на системот. За таа цел ја користиме равенката (13):

$$E_{\text{систем}} = U_{\text{систем}} = \sum_{i=1}^N n_i E_i = \sum_{i=1}^N n_i U_i = \sum_{i=1}^N n_i (H_i - PV_i). \quad (13)$$

Со диференцирање на равенката (13) во однос на времето се добива:

$$\begin{aligned} \frac{dE_{\text{систем}}}{dt} &= \frac{d}{dt} \left(\sum_{i=1}^N n_i H_i \right) - \frac{d}{dt} \left(P \sum_{i=1}^N n_i V_i \right) = \\ &= \sum_{i=1}^N n_i \frac{dH_i}{dt} + \sum_{i=1}^N H_i \frac{dn_i}{dt} - \frac{d}{dt} (PV). \end{aligned} \quad (19)$$

Ако се занемари временската промена на производот PV во однос на другите изводи во равенката (19), тогаш се добива очекуваната редуцирана форма за затворен систем:

$$\frac{dE_{\text{систем}}}{dt} \equiv \frac{dH_{\text{систем}}}{dt} = \sum_{i=1}^N n_i \frac{dH_i}{dt} + \sum_{i=1}^N H_i \frac{dn_i}{dt}, \quad (20)$$

во која ќе се применат релациите за температурната зависност на молските енталпии од температурата (равенката (16)) и молските биланси (17):

$$H_i(T) = H_i^o(T_R) + \int_{T_R}^T C_{P,i}(T) dT \quad (16)$$

$$\frac{dn_i}{dt} = r_i V. \quad (17)$$

Равенката (16) се диференцира во однос на времето,

$$\frac{dH_i}{dt} = C_{P,i}(T) \frac{dT}{dt} \equiv C_{P,i} \frac{dT}{dt}, \quad (21)$$

и се заменува во равенката (20):

$$\frac{dE_{\text{систем}}}{dt} = \sum_{i=1}^N n_i C_{P,i} \frac{dT}{dt} + \sum_{i=1}^N H_i \frac{dn_i}{dt}. \quad (22)$$

Изводите dn_i/dt во равенката (20) се заменуваат со равенката (17) на следниов начин:

$$\frac{dn_i}{dt} = r_i V = \frac{v_i}{v_A} r_A V = \frac{v_i}{(-v_A)} (-r_A) V. \quad (23)$$

Со внесување на равенката (23) во равенката (22) се добива,

$$\frac{dE_{\text{систем}}}{dt} = \sum_{i=1}^N n_i C_{P,i} \frac{dT}{dt} + (-r_A) V \frac{1}{(-v_A)} \sum_{i=1}^N v_i H_i. \quad (24)$$

Конечно се потсетуваме на дефиницијата за топлина на реакција изразена преку топлините на формирање и во однос на избран учесник во реакцијата (реактантот A),

$$\Delta H_r = \frac{1}{(-v_A)} \sum_{i=1}^N v_i H_i, \quad (25)$$

и дефиницијата (25) ја комбинираме со равенката (24):

$$\frac{dE_{\text{систем}}}{dt} = \sum_{i=1}^N n_i C_{P,i} \frac{dT}{dt} + (\Delta H_r)(-r_A) V. \quad (26)$$

Со замена на равенката (26) во равенката на енергетски биланс на шаржен реактор (18) се добива:

$$\frac{dE_{\text{систем}}}{dt} = \sum_{i=1}^N n_i C_{P,i} \frac{dT}{dt} + (\Delta H_r)(-r_A) V = \dot{Q} - \dot{W}_s. \quad (27)$$

Равенката (27) се преуредува:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_s + (-\Delta H_r)(-r_A) V}{\sum_{i=1}^N n_i C_{P,i}}. \quad (28)$$

Енергетскиот биланс на шаржен реактор, преку интензивната варијабла температура и количините на учесниците во реакцијата во молови, **е равенката (28)**. Тоа е диференцијална равенка и таа е појдовна равенка за кој било начин на работа на реакторот во смисла на тоа: 1) дали работата на реакторот ќе биде неизотермна и **адијабатска**; 2) дали реакторот ќе работи **со размена на топлина** помеѓу реакционата смеса во реакторот и околината и процесот ќе се одвива **неизотермно**; или пак 3) дали реакторот ќе работи **со размена на топлина**, и тоа така процесот да се одвива „**изотермно**“ (овие наводници се тука за да покажат дека и за изотермна работа на реакторот е потребен енергетски биланс на реакторот).

Бараната потребна дополнителна информација за релацијата состав–температура–време, за да може да се реши равенката за дизајн на шаржен реактор (17), е равенката (28)! Според тоа, дизајнот на неизотермен шаржен реактор се изведува со симултано решавање на равенките за молски биланс и равенката за енергетски биланс, односно системот на диференцијални равенки што треба да се решава е:

$$\begin{aligned} \frac{dn_i}{dt} &= r_i V, \quad i = 1, 2, 3 \dots N \\ \frac{dT}{dt} &= \frac{\dot{Q} - \dot{W}_s + (-\Delta H_r)(-r_A)V}{\sum_{i=1}^N n_i C_{P,i}}. \end{aligned} \quad (29)$$

Почетниот услов за решавање на равенките (29) се вредностите на температурата и количините во молови на сите учесници во реакцијата во време $t = 0$.

Членот $\dot{Q}$ во сите форми на равенката на енергетски биланс се изразува соодветно на начинот на кој се разменува топлината помеѓу реакционата смеса и околината (медиумот предвиден за тоа). Затоа за секој начин на работа на реакторот ќе биде дефиниран посебно.

3.1.1. Топлински биланс на шаржен реактор преку конверзија

За простите реакциони системи, кога составот во однос на секој учесник во реакцијата може да се изрази преку степенот на конверзија и кога е доволна само равенката на молскиот биланс на реактантот во однос на кој се изразува конверзијата, равенката на енергетскиот биланс треба да се употреби во форма во која количините во молови се изразуваат исто така преку конверзијата. Тогаш равенката на енергетскиот биланс се трансформира во релацијата температура–конверзија–време.

За трансформирање на равенката (28) се применува стехиометријата на следниов начин (се подразбира за реакција опишана со општа стехиометриска равенка):

$$n_i(X) = n_{Ao} \left(\theta_i + \frac{\nu_i}{(-\nu_A)} X \right); \quad \theta_i = \frac{n_{io}}{n_{Ao}}; \quad \Delta C_P = \frac{1}{(-\nu_A)} \sum_{i=1}^N \nu_i C_{P,i}, \quad (30)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_s + (-\Delta H_r)(-r_A)V}{n_{Ao} \left(\sum_{i=1}^N \theta_i C_{P,i} + \Delta C_P X \right)}. \quad (31)$$

Равенката (31) е **енергетски биланс на шаржен реактор преку инјензивније варијабли, темперијатура и конверзија**. Оваа равенка се решава заедно со равенката на молскиот биланс на реактантот A , исто така во изрази на конверзијата:

$$n_{Ao} \frac{dX}{dt} = (-r_A)V. \quad (32)$$

За симултано решавање на двете диференцијални равенки, (31) и (32), се дефинира почетен услов: нумеричките вредности на температурата и конверзијата во време $t = 0$.

Ако се анализираат равенките на енергетскиот биланс на шаржен реактор, (28) и (31), ќе се констатира дека од појдовната форма, равенката (18), тие се трансформирале во равенки чии членови, секој освен $\dot{W}_s$, претставуваат одреден вид топлина: топлина што се акумулира, $\sum n_i C_{P,i} dT / dt$; топлина што се разме-

нува, $\dot{Q}$; топлина што се генерира или троши со одвивањето на реакцијата, $(-\Delta H_r)(-r_A)V$! Оттука произлегува фактот дека овие равенки можат да се именуваат како **џоулински биланси**.

Се подразбира дека во равенките на енергетските односно топлинските биланси на неизотермен шаржен реактор, топлинските капацитети на индивидуалните учесници во процесот, а со тоа и на топлината на реакцијата, треба да се заменат со нивните температурни зависности. Има ситуации кога тие вредности можат да се земат како средни вредности во очекуваниот интервал на промена на температурата. Секако дека ова е случај тогаш кога тие промени не се значителни, односно кога осетливоста на решението во однос на нивните промени не е голема.

3.1.2. Топлински биланс на шаржен реактор преку средни вредности за C_p на смесата

Кога податоците за топлинските капацитети на учесниците во процесот не се познати, а податоците за специфичните топлини на реакционата смеса како целина се познати (станува збор за средни вредности), тогаш топлинските биланси имаат поедноставна форма. Ваков топлински биланс за шаржен реактор може да се изведе од општата форма на билансот на топлина:

$$\begin{bmatrix} \text{Брзина на} \\ \text{акумулација} \\ \text{на топлина} \\ \text{во системот} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{Топлински} \\ \text{проток кон} \\ \text{системот од} \\ \text{околината} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{Работа на} \\ \text{мешачот} \\ \text{во единица} \\ \text{време} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{Брзина на} \\ \text{генерирање} \\ \text{топлина во} \\ \text{системот со} \\ \text{случување} \\ \text{на реакција} \end{bmatrix}.$$

Оваа равенка со зборови, применета на макроскопски волумен на системот (волуменот на реакционата смеса) и изразена преку симболи, за средни вредности на специфичната топлина на смесата ќе изгледа вака:

$$\frac{d}{dt}(V\rho_{\text{смеса}}\tilde{C}_{p,\text{смеса}}T) = \dot{Q} - \dot{W}_s + (-\Delta H_r)(-r_A)V. \quad (33)$$

Очигледно е дека во равенката (33) специфичната топлина на смесата се однесува на единица маса. За константен волумен, односно густина, на реакционата смеса равенката (33) ја добива препознатливата едноставна форма аналогна на топлинскиот биланс (28):

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_s + (-\Delta H_r)(-r_A)V}{V\rho_{\text{смеса}}\tilde{C}_{P,\text{смеса}}}. \quad (34)$$

Што се однесува до членот $\dot{Q}$, важат истите забелешки дадени при изведување на равенката (28): овој член ќе се дефинира зависно од начинот на кој ќе се разменува топлината со околината.

3.2. Адијабатски шаржен реактор

Кога шаржниот реактор работи под адијабатски услови, не се разменува топлина помеѓу реакционата смеса во реакторот и околината (медиумот предвиден за тоа). Ова значи дека членот $\dot{Q}$ во равенките на енергетскиот/толинскиот биланс на реакторот е нула. Ако се занемари и енергијата што мешачот со својата работа ја пренесува на реакционата смеса, $\dot{W}_s \approx 0$, тогаш равенките (28), (31), (33) или (34) се претставуваат вака:

$$\sum_{i=1}^N n_i C_{P,i} \frac{dT}{dt} = (-\Delta H_r)(-r_A)V \quad (35)$$

$$n_{Ao} \left(\sum_{i=1}^N \theta_i C_{P,i} + \Delta C_P X \right) \frac{dT}{dt} = (-\Delta H_r)(-r_A)V \quad (36)$$

$$\frac{d}{dt} (V\rho_{\text{смеса}}\tilde{C}_{P,\text{смеса}}T) = (-\Delta H_r)(-r_A)V \quad (37)$$

Равенките (35)–(37) се **тојлинскије биланси** на шаржен реактор кој работи под адијабатски услови, или, едноставно,

адијабатски шаржен реактор. Во сите равенки топлинските капацитети и топлината на реакцијата се заменуваат со нивните температурни зависности!

Равенката (35) се решава заедно со равенките на молските биланси,

$$\frac{dn_i}{dt} = r_i V, \quad i = 1, 2, 3 \dots N.$$

Равенката (36) се решава заедно со равенката на молскиот биланс на реактантот A изразена преку конверзија, равенката (32):

$$n_{Ao} \frac{dX}{dt} = (-r_A) V.$$

Равенката (37) се решава заедно со равенките на молските биланси.

Забелешки:

1) За реакции во течна фаза, кога ΔC_P е мало и може да се занемари, често се користи следнава апроксимација:

$$\sum n_i C_{P,i} \cong \sum n_{io} C_{P,i} = n_{Ao} \sum \theta_i C_{P,i} = n_{Ao} C_{P,s}, \quad (38)$$

каде што $C_{P,s}$ е топлински капацитет на смесата/растворот изразен преку молови.

Производот $n_{Ao} C_{P,s}$ е со единици, на пример (J/K).

2) Кога топлинскиот капацитет на смесата е изразен преку маса (специфична топлина), тогаш n_{Ao} (на пример во молови) треба да се конвертира во m_{Ao} (на пример во грами):

$$n_{Ao} C_{P,s} = m_{Ao} C_{P,смеса}, \quad (39)$$

каде што $C_{P,смеса}$ е топлински капацитет на смесата/растворот изразен преку маса. Производот $m_{Ao} C_{P,смеса}$ е со единици, на пример (J/K)!

Равенката (36), за топлински капацитети кои можат да се претстават со средни вредности во очекуваниот интервал на промена на температурата, односно со константни вредности кога тие не се осетливи функции од температурата, може да се

комбинира со равенката на молскиот биланс на реактантот (32) и да се реши. Според тоа, со:

$$C_{P,i} \cong \tilde{C}_{P,i}; \quad C_{P,i} \cong \text{const.}; \quad \Delta\tilde{C}_P = \frac{1}{(-\nu_A)} \sum \nu_i \tilde{C}_{P,i}$$

$$\Delta H_r(T) = \Delta H_r(T_R) + \Delta\tilde{C}_P(T - T_R) \quad (40)$$

$$\Delta H_r(T_o) = \Delta H_r(T_R) + \Delta\tilde{C}_P(T_o - T_R)$$

комбинацијата на равенките (36) и (32) ќе даде:

$$n_{Ao} \left(\sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i} + \Delta\tilde{C}_P X \right) \frac{dT}{dt} = (-\Delta H_r)(-r_A)V$$

$$+ n_{Ao} \frac{dX}{dt} = (-r_A)V$$

$$\Downarrow$$

$$\left(\sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i} + \Delta\tilde{C}_P X \right) \frac{dT}{dt} = - \left[\Delta H_r(T_R) + \Delta\tilde{C}_P(T - T_R) \right] \frac{dX}{dt} \quad (41)$$

Очигледно е дека равенката (41) може лесно да се реши: се множи со dt , се раздвојуваат променливите и се извршува интегрирање во границите $X = 0$ до $X = X$ и $T = T_o$ до $T = T$. Се добива:

$$- \frac{1}{\Delta\tilde{C}_P} \ln \left(\frac{\Delta H_r(T_R) + \Delta\tilde{C}_P(T - T_R)}{\Delta H_r(T_R) + \Delta\tilde{C}_P(T_o - T_R)} \right) = \frac{1}{\Delta\tilde{C}_P} \ln \left(\frac{\sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i} + \Delta\tilde{C}_P X}{\sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i}} \right).$$

Ова решение се средува со антилогаритмирање и со користење на релациите (40):

$$\left(\frac{\sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i} + \Delta\tilde{C}_P X}{\sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i}} \right) = \left(\frac{\Delta H_r(T_o)}{\Delta H_r(T)} \right). \quad (42)$$

Ако решението (42) го сакаме експлицитно во однос на конверзијата, ќе добиеме:

$$\begin{aligned}\Delta\tilde{C}_P X &= \sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i} \left(\frac{\Delta H_r(T_o)}{\Delta H_r(T)} - 1 \right) = \\ &= \sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i} \left(\frac{\Delta H_r(T_o) - \Delta H_r(T)}{\Delta H_r(T)} \right) = \sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i} \left(\frac{-\Delta\tilde{C}_P(T - T_o)}{\Delta H_r(T)} \right), \\ X &= \frac{\sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i}}{(-\Delta H_r(T))} (T - T_o).\end{aligned}\quad (43)$$

Ако пак решението (42) го сакаме експлицитно во однос на разликата на температурите, тогаш ќе ги добиеме следниве опции:

$$(T - T_o) = \frac{(-\Delta H_r(T))}{\sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i}} X \quad (44_1)$$

или

$$\begin{aligned}(T - T_o) &= \frac{-\left(\Delta H_r(T_o) + \Delta\tilde{C}_P(T - T_o)\right)}{\sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i}} X \\ (T - T_o) &= \frac{(-\Delta H_r(T_o))}{\left(\sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i} + \Delta\tilde{C}_P X\right)} X.\end{aligned}\quad (44_2)$$

На крајот, кога топлинскиот биланс даден со равенката

$$\frac{d}{dt}(V\rho_{\text{смеса}}\tilde{C}_{P,\text{смеса}}T) = (-\Delta H_r)(-r_A)V \quad (37)$$

се примени на ситуации кога топлинските капацитети се заменуваат со средни (или константни) вредности и кога волуменот на смесата во реакторот е константен (шаржен реактор со константна густина), тогаш комбинацијата на оваа равенка со молскиот биланс на реактантот A ќе даде:

$$\begin{aligned}\frac{dT}{dt} &= \frac{(-\Delta H_r)(-r_A)V}{V\rho_{\text{смеса}}\tilde{C}_{P,\text{смеса}}}; \\ (-r_A)V &= -\frac{dn_A}{dt}; \quad \Delta H_r(T) = \Delta H_r(T_R) + \Delta\tilde{C}_p(T - T_R); \\ (T - T_o) &= \frac{(-\Delta H_r(T))}{m_{\text{смеса}}\tilde{C}_{P,\text{смеса}}}(n_{Ao} - n_A) \equiv \frac{(-\Delta H_r(T))}{m_{\text{смеса}}\tilde{C}_{P,\text{смеса}}}n_{Ao}X. \quad (45)\end{aligned}$$

Може да се забележи дека диференцијалните равенки за топлинскиот биланс за адијабатска работа на шаржен реактор, која било од равенките (35)–(37) и за кои било услови на изразување на топлинските капацитети и топлината на реакцијата (како функции од температурата или со средни вредности), со замена на молските биланси се трансформираат во алгебарски равенки. Алгебарските форми на топлинските биланси се информацијата за **температура–состав** (преку конверзија): за секоја температура, почнувајќи од таа за време $t = 0$, се добива соодветна вредност за составот/конверзијата. Овие парови вредности, подредени по растечки досег на реакцијата, ја претставуваат **операционата**, или **работната линија на адијабатскиот шаржен реактор**. Во графикот X – T операционата линија $X(T)$ е **права линија** со почеток на $T = T_o$ и $X = 0$ и со наклон $[\sum \theta_i C_{p,i} / (-\Delta H_r(T))]$. За егзотермните реакции наклонот е позитивен, додека за ендотермните реакции наклонот е негативен.

Сега, откако линеарната зависност помеѓу конверзијата и температурата во адијабатскиот шаржен реактор е воспоставена (равенките (43)–(45)), равенката за дизајн на шаржен реактор (17) или (32) може да се реши и да се определи времето на реакција потребно да се постигне зададен краен ефект (конверзија, состав, принос на продукт и сл.). Симултаното решавање на диференцијалната равенка на молскиот биланс и алгебарската равенка на топлинскиот биланс може да се изведе со примена на некој нумерички метод или пак да се употреби некој солвер за диференцијални равенки. Во првиот случај се составува таблица во која во првата колона се задаваните вредности за температурата, потоа следи колоната со пресметана вредност на конверзијата согласно со равенките (43)–(45), потоа колоните со пресметани вредности за брзинските константи, итн.

При дизајн на неизотермни реактори, значи и на шаржен реактор, упатно е прво да се направи пресметка за адијабатска работа на реакторот. Со оглед на тоа дека системот не разменува топлина со околината, на овој начин би се определиле **најголемиите можни промени на температурата** за време на случување на реакцијата, односно **најголемиите** $\Delta T \equiv \Delta T_{\text{адијабатска}}$.

а) **Ирверзибилни реакции:** 1) Ако реакцијата е ендотермна, целата потребна количина топлина би се црпела од системот, тој би се ладел, односно температурата би опаѓала линеарно со порастот на степенот на конверзија сè до постигнување $X = 1,0$, кога температурата би ја достигнала својата најниска вредност. 2) Ако реакцијата е егзотермна, тогаш ефектите се обратни: поради ослободување на топлина со одвивањето на реакцијата температурата би растела и би ја достигнала својата највисока вредност при $X = 1,0$. Овие температурни разлики се најголемите, $\Delta T_{\text{адијабатска}}$, и се пресметуваат од равенките (43)–(45) за $X = 1,0$.

б) **Реверзибилни реакции:** За пресметување на најголемата адијабатска температурна разлика кај реверзибилните реакции не се доволни само равенките (43)–(45). Потребна е и зависноста на рамнотежната конверзија од температурата: 1) ако реакцијата е ендотермна, најголемата адијабатска температурна разлика, $\Delta T_{\text{адијабатска}}$, се определува како пресек на адијабатската операциона линија со рамнотежната линија во насока на смалување на температурата. Ова значи дека равенките (43)–(45) би се применувале до $X = X_{\text{адијабатска}}^*$. 2) Ако реакцијата е егзотермна, пресекот на двете линии ќе се случува во насоката на зголемување на температурата. Најголемата адијабатска температурна разлика ќе се добие во пресекот $X = X_{\text{адијабатска}}^*$. 3) Треба да се нагласи дека реверзибилните реакции изведени во адијабатски услови течат до ниски конверзии: кога реакцијата е ендотермна, намалувањето на температурата е во насоката на ниски рамнотежни конверзии (рамнотежната конверзија расте со зголемување на температурата!); кога реакцијата е егзотермна, сега зголемувањето на температурата е во насоката на ниски

конверзии (рамнотежната конверзија опаѓа со зголемување на температурата!). Разликата помеѓу ендотермната и егзотермната реакција е во тоа дека во првиот случај операционата линија постојано се движи во насоката на намалувањето на брзината, и тоа во подрачјето на ниски брзини, додека во вториот случај операционата линија е во подрачјето на високи брзини.

Анализа на адијабатската работа на реакторот се прави за различни почетни услови, согласно со равенките (43)–(45), за различни T_o и различни наклони. Потоа се одлучува дали ќе се примени адијабатска работа, и тоа под кои почетни услови и до која минимална/максимална температура. Ако сепак нема да се избере адијабатска работа, тогаш се применува работа на реакторот со некаков начин на размена на топлина!

3.3. Изотермен шаржен реактор со размена на топлина

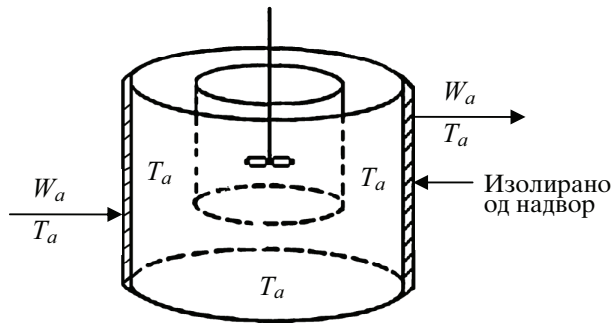
Во одредени околности пожелно е реакторот да работи во *изотермни услови*, односно при $T = \text{const.}$, иако реакцијата е со силно изразени топлински ефекти: силно егзотермна или ендотермна. Ако температурата не се контролира, таа може да стане превисока за стабилноста на продуктите или да стане прениска за брзината на реакцијата. За да се контролира температурата во реакторот, односно за да се балансира топлината ослободена/потрошена со реакцијата, потребно е да се обезбедат услови за размена на топлина помеѓу реакционата смеса и медиум избран за таа размена. Тие услови се обезбедуваат преку конструкцијата на реакторот: 1) реакторот има обвивка и во меѓупросторот струи медиумот; 2) во реакторот се сместува змиевник во кој струи медиумот; 3) самиот реактор се потопува во медиум кој е сместен во резервоар.

Ако треба да се пресмета времето на реакција за постигнување одреден краен ефект, изразен, на пример, преку конверзијата на реактантите, и тоа со изотермна работа на некоја избрана температура, тогаш равенката за дизајн (17) (една или за сите учесници во реакцијата) односно равенката (32) се доволни, бидејќи претставуваат зависност на една променлива (составот преку концентрациите или конверзијата) од времето.

Меѓутоа, дизајнот на шаржниот реактор не е завршен само со оваа пресметка. Тоа што треба да се направи понатаму е да се определат условите за размена на топлина под кои процесот ќе се одвива изотермно, односно температурата на реакционата смеса ќе се контролира на избраната вредност.

3.3.1. Размена на топлина со идеално мешан медиум

Размената на топлина помеѓу реакционата смеса во реакторот и идеално мешаниот медиум во кој е потопен реакторот е претставена на сликата 2.



Сл. 2. Размена на топлина со идеално мешан медиум

Дизајнот на шаржен реактор за изотермна работа на температура T се опишува и определува со равенката за дизајн на шаржен реактор (равенките (17) или (32)), потоа со равенките на топлинските биланси на реакторот и на медиумот.

Топлинскиот биланс на реакторот ќе го добиеме со примена на билансните равенки (28), (31), (33) или (34) и условот $dT/dt = 0$:

$$\begin{aligned} 0 &= \dot{Q} - \dot{W}_s + (-\Delta H_r)(-r_A)V; \\ \dot{W}_s &\approx 0 \Rightarrow \dot{Q} = \Delta H_r(-r_A)V. \end{aligned} \quad (46)$$

Како што може да се види од равенката (46), топлината што се разменува е функција од времето диктирана од количината на топлина што се ослободува/троши во текот на реакцијата:

$$T = \text{const.} \Rightarrow \Delta H_r(T) = \text{const.} \equiv \Delta H_r; \quad V = \text{const.}$$

$$(-r_A) = f_C[C_A(t), C_B(t), \dots] \equiv f_X[X(t)] = f(t);$$

$$\Delta H_r(-r_A)V = F(t) \Rightarrow \dot{Q} = F(t). \quad (47)$$

За избраниот начин на греење/ладење на реакционата смеса топлината што се разменува се изразува на следниов начин:

$$\dot{Q} = U A_{\text{вкупна}} (T_a - T) = F(t) \Rightarrow T_a(t), \quad (48)$$

каде што U е општ коефициент на пренос на топлина, на пример со единици $\text{KJ}/(\text{m}^2\text{hK})$, $A_{\text{вкупна}}$ е вкупна површина на топлинска размена = потопениот дел од реакторот со реакционата смеса; T_a е температура на медиумот во просторот предвиден за него, таа е униформна во тој простор, но е единствената величина во изразот (48) која мора да ја следи временската промена на разменуваната топлина! Оваа температура ќе се менува скоковито од влезната температура $T_{a,\text{влез}}$ до T_a во просторот за медиумот и на излезот.

Со комбинација на равенките (46) и (48) се добива топлински биланс за реакторот:

$$\dot{Q} = \Delta H_r(-r_A)V = U A_{\text{вкупна}} (T_a - T). \quad (49)$$

Равенката (49) може да се решава како равенката (47) и потоа како равенката (48). Кога се решава како равенката (47), се комбинира со равенката за дизајн на шаржен реактор и како резултат се добива информација за количината на топлина што се разменува со текот на реакцијата на начин со кој се балансира ослободуваната/трошената топлина, односно се добива информацијата $\dot{Q} = F(t)$. Јасно е дека интензитетот на размена на топлина со времето (со текот на реакцијата) ќе се намалува како што се намалува брзината на реакцијата. За да се обезбеди ваков тек на размена на топлина, температурата на медиумот ќе мора да се менува со времето. Оваа промена, откако е определена зависноста $\dot{Q} = F(t)$, се пресметува со решавање на равенката (49) како равенката (48). Притоа вкупната површина на размена на топли-

на е позната, бидејќи волуменот на реакторот е познат или може да биде пресметан. Информацијата $T_a(t)$ е неопходна за контрола на температурата на медиумот.

Од добиената зависност $T_a(t)$ за време $t = 0$ најнапред се пресметува каква мора да биде највисоката влезна температура на медиумот за случај кога топлината треба да се додава кон реакционата смеса, односно најниската влезна температура за случај кога треба топлината да се одведува од реакционата смеса. Потоа, под претпоставка дека влезната температура на медиумот ќе се одржува константна, останува прашањето со каков проток на медиумот ќе се одржува $T_a(t)$. Значи, потребна е дополнителна равенка, а тоа е топлинскиот биланс на медиумот.

Тојлинскиот биланс на медиумот гласи вака: разликата во топлинските енергии носени со протокот на медиумот на влезот и излезот од просторот предвиден за него, е еднаква на топлината што се разменува и топлината што се акумулира:

$$w_a C_{P,a} (T_{a,\text{влез}} - T_a) = \dot{Q} + m_a C_{P,a} \frac{dT_a}{dt}, \quad (50)$$

каде што m_a е маса на медиумот присутна во просторот предвиден за него.

Со равенката (50), комбинирана со претходните решенија за $\dot{Q} = F(t)$ и $T_a(t)$, добиени со решавање на равенката (49), се определува како ќе се контролира протокот на медиумот, односно зависноста $w_a(t)$, за да се одржува изотермната работа на реакторот.

Согласно со прикажаната анализа, равенките со кои се дизајнира изотермен шаржен реактор со размена на топлина како што е прикажано на сликата 2 (идеално мешана реакциона смеса со константна температура и идеално мешан медиум) се:

1) равенката за дизајн (17) применета на реактантот A :

$$-\frac{dn_A}{dt} = (-r_A V); \quad (17)$$

2) равенката на топлински биланс на реакторот:

$$\dot{Q} = \Delta H_r (-r_A) V = U A_{\text{вкупна}} (T_a - T); \quad (49)$$

3) равенката на топлински биланс на медиумот:

$$w_a C_{P,a} (T_{a,\text{влез}} - T_a) = \dot{Q} + m_a C_{P,a} \frac{dT_a}{dt}. \quad (50)$$

3.3.2. Размена на топлина со медиум што струи во обвивка или змиевник

На сликата 3 е претставен случај на размена на топлина со медиум кој со клипно течење струи низ обвивка или во змиевник.

Со класичната обвивка (сл. 3-а) површината за топлинска размена е дефинирана со волуменот на реакторот, односно со $A_{\text{вк. обвивка}} = \pi D_R H$ (D_R и H се дијаметар и висина на цилиндричниот дел на реакторот исполнет со реакциона смеса). Но обвивката може да биде заменета со паралелно поврзани цевки во кои струи медиумот и кои се изложени на реакционата смеса. Површината за топлинска размена е вкупната надворешна површина на сите цевки, односно $A_{\text{вк. цевки}} = N \pi D_{\text{цевка}} H$ (N , $D_{\text{цевка}}$ и H се број, дијаметар и должина на цевките).

Кога медиумот струи во извиткана цевка во облик на змиевник поставена на внатрешниот сид на реакторот или потопена во реакционата смеса (сл. 3-б), површината за топлинска размена се пресметува со должината L на цевката изложена на реакционата смеса, $A_{\text{вк. змиевник}} = \pi D_{\text{цевка}} L$.

Во двата случаја температурата на медиумот ќе се менува по должината на обвивката/цевките/змиевникот од влезот до излезот, односно со положбата. Оваа должина ќе се мери во насоката на течењето на медиумот, бидејќи температурата на реакционата смеса е униформна, просторно независна. Претпоставката за клипно течење на медиумот во обвивката или во цевките е оправдана, бидејќи Reynolds-овиот број е главно еднаков или поголем од 10 000.

Промената на температурата на медиумот со положбата имплицира дека топлината што се разменува со реакционата

смеса треба да се претстави како диференцијал од положбата, односно преку единичен топлински проток (топлински флукс):

$$\frac{d\dot{Q}}{dz} = \dot{q} = Ua_z(T_a - T);$$

$$\dot{Q} = \int_0^{H/L} \dot{q} dz = \int_0^{H/L} Ua_z(T_a - T) dz. \quad (51)$$

Равенките (51) се начинот на кој се изразува членот $\dot{Q}$ во равенката на топлински биланс за случај на размена на топлина преку обвивка/цевки или змиевник.

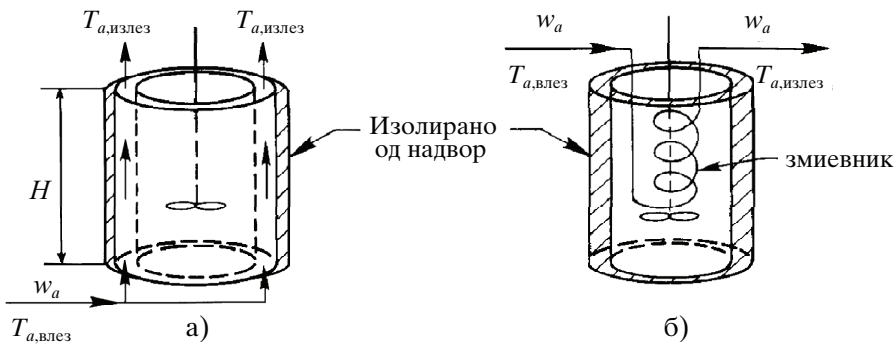
Во равенките (51) единичниот топлински проток $\dot{q}$ се однесува на единица должина на обвивката или цевките, а површината на топлинска размена е изразена како специфична во однос на единица должина на обвивката/цевките/змиевникот:

$$a_z = A_{\text{вк.обвивка}} / H = \pi D_R;$$

$$a_z = A_{\text{вк.цевки}} / H = N\pi D_{\text{цевка}};$$

$$a_z = A_{\text{вк.змиевник}} / L = \pi D_{\text{цевка}}.$$

Треба да се нагласи дека во ситуации кога површината на топлинска размена дефинирана со волуменот на реакторот не е доволна за одржување изотермна работа, тогаш се применува конструкцијата со паралелно поврзани цевки и/или змиевници.



Сл. 3. а) Размена на топлина со медиум со клипно течење во обвивката околу реакторот. б) Размена на топлина со медиум со клипно течење во змиевникот поставен во реакторот

Дизајнот на изотермен шаржен реактор со размена на топлина преку обвивка или змиевник, повторно ќе ги бара трите равенки: равенката за дизајн, равенката на топлински биланс на реакторот и равенката на топлински биланс на медиумот.

Тојлинскиот биланс на реакторот ќе биде ист како во претходниот случај со идеално мешан медиум, тоа е равенката (46) комбинирана со анализата дадена со равенките (47):

$$\dot{Q} = \Delta H_r(-r_A)V = F(t). \quad (46)$$

Но вкупната количина топлина што ќе се разменува преку обвивката или змиевникот се дефинира со равенките (51)!

Во услови кога равенката (46) дава временска промена на топлинскиот проток (како ќе се менува количината на топлина што треба да се разменува со медиумот со времето – текот на реакцијата), а равенките (51) просторна промена (колкава е вкупната топлина што се разменува низ целата површина во даден момент), треба да се најде начин да се спојат двете равенки! За таа цел е потребна равенка за топлински биланс на медиумот.

Со оглед на просторната промена на температурата на медиумот, неговиот топлински биланс се изведува за диференцијален волумен на системот, од што се очекува диференцијална форма на равенката. Топлинскиот биланс на медиумот гласи вака: Разликата во топлинските енергии носени со протокот на медиумот на влезот и излезот од диференцијалниот волумен, е еднаква на топлината што се разменува низ специфичната површина и топлината што се акумулира во диференцијалниот волумен.

Речиси редовно се зема претпоставката за квазистационарен режим на медиумот во обвивката/цевките. Ова е оправдана претпоставка со оглед на клипното течење на медиумот кое се остварува со високи Reynolds-ови броеви, односно големи протоци, што пак резултира во мали промени на температурата од влезот до излезот од обвивката/змиевникот. Со оваа претпоставка членот акумулација на топлина се занемарува, како резултат на што **тојлинскиот биланс на медиумот** се добива како обична диференцијална равенка:

$$-w_a C_{P,a} \frac{dT_a}{dz} - \dot{q} = 0. \quad (52)$$

Равенката (52) е позната како динамичка форма на равенката за стационарен режим на пренос на топлина од струјата на медиумот кон сидовите на обвивката/цевките или обратно. Со вакви карактеристики равенката (52) може да се реши, а како резултат се очекува форма во која веќе нема да се појавува положбата z како варијабла. Со комбинирање на равенките (51) и (52) се добива следната диференцијална равенка:

$$w_a C_{P,a} \frac{dT_a}{dz} = -\dot{q} = -Ua_z (T_a - T). \quad (53)$$

Равенката (53) за константен проток на медиумот се решава со раздвојување на променливите и потоа со интегрирање во определени граници:

$$\int_{T_{a,\text{влез}}}^{T_{a,\text{излез}}} \frac{dT_a}{(T_a - T)} = -\frac{Ua_z}{w_a C_{P,a}} \int_0^{H/L} dz,$$

$$\ln \frac{(T_{a,\text{излез}} - T)}{(T_{a,\text{влез}} - T)} = -\frac{Ua_z H}{w_a C_{P,a}} = \left(= -\frac{Ua_z L}{w_a C_{P,a}} \right) = -\frac{UA_{\text{вкупна}}}{w_a C_{P,a}} = -\alpha,$$

$$(T_{a,\text{излез}} - T) = (T_{a,\text{влез}} - T) e^{-\alpha}. \quad (54)$$

Равенката (54) во експлицитна форма во однос на излезната температура на медиумот изгледа вака:

$$T_{a,\text{излез}} = T + (T_{a,\text{влез}} - T) e^{-\alpha}. \quad (55)$$

Равенката (54) ја дава динамичката врска помеѓу влезната и излезната температура на медиум со константен проток, со други зборови, релацијата помеѓу двете температури дадена со равенките (54)/(55) е валидна за секој временски миг, за целото време на случување на реакцијата или целото време на работа на реакторот.

Откако ја имаме моќната релација (54), сега равенката (52) ја решаваме во комбинација со равенката (51) на следниов начин:

$$w_a C_{P,a} \frac{dT_a}{dz} = -\dot{q} = -\frac{d\dot{Q}}{dz},$$

$$w_a C_{P,a} \int_{T_{a,\text{влез}}}^{T_{a,\text{излез}}} dT_a = -\int d\dot{Q},$$

$$\dot{Q} = w_a C_{P,a} (T_{a,\text{влез}} - T_{a,\text{излез}}). \quad (56)$$

Равенката (56) се комбинира со равенката (55):

$$\dot{Q} = w_a C_{P,a} \left(T_{a,\text{влез}} - \left(T + (T_{a,\text{влез}} - T)e^{-\alpha} \right) \right),$$

$$\dot{Q} = w_a C_{P,a} \left((T_{a,\text{влез}} - T)(1 - e^{-\alpha}) \right). \quad (57)$$

Со анализа на равенките (56) и (57), имајќи ја на ум равенката (46), се констатира дека за одржување изотермна работа на реакторот со константен проток на медиумот ќе треба да се доведува/одведува топлина од реакционата смеса со топлински протоци кои се временски зависни (равенката (46))! За тоа да биде реалност, со времето ќе мора да се менува влезната температура на медиумот, а како консеквенција на релацијата (54), со времето ќе се менува и излезната температура на медиумот. Значи, со овој начин на одржување изотермна работа на реакторот, тоа што ќе се контролира во текот на процесот е влезно-излезната температура на медиумот за трансфер на топлината.

Временската промена на температурата на медиумот на влезот во обвивката/змиевникот се добива со комбинација на равенката на топлинскиот биланс на реакторот (46) и равенката (57):

$$\dot{Q} = \Delta H_r (-r_A) V = F(t) \quad (46)$$

$$\dot{Q} = w_a C_{P,a} \left((T_{a,\text{влез}} - T)(1 - e^{-\alpha}) \right) \quad (57)$$

$$\Delta H_r (-r_A) V = F(t) = w_a C_{P,a} \left((T_{a,\text{влез}} - T)(1 - e^{-\alpha}) \right)$$

$$T_{a,\text{влез}} \equiv T_{a,\text{влез}}(t) = T + \frac{\Delta H_r(-r_A)V}{w_a C_{P,a}(1 - e^{-\alpha})} \quad (58)$$

Временската промена на влезната температура на медиумот во равенката (58) се открива во временската промена на брзината на реакцијата, а таа се добива со примена на равенката за дизајн.

Временската промена на излезната температура на медиумот се добива со комбинација на равенките (55) и (58).

Согласно со прикажаната анализа, равенките со кои се дизајнира изотермен шаржен реактор со размена на топлина како што е прикажано на сликата 3, односно со размена на топлина преку обвивка, паралелно поврзани цевки или змиевник, се:

1) равенката за дизајн (17) применета на реактантот A :

$$-\frac{dn_A}{dt} = (-r_A V); \quad (17)$$

2) равенката на топлински биланс на реакторот и равенката за единичен топлински проток (топлински флукс):

$$\dot{Q} = \Delta H_r(-r_A)V = F(t), \quad (46)$$

$$\frac{d\dot{Q}}{dz} = \dot{q} = Ua_z(T_a - T); \quad (51)$$

3) равенката на топлински биланс на медиумот и равенките за влезната/излезната температура:

$$w_a C_{P,a} \frac{dT_a}{dz} = -\dot{q} = -Ua_z(T_a - T), \quad (53)$$

$$(T_{a,\text{излез}} - T) = (T_{a,\text{влез}} - T)e^{-\alpha}, \quad (54)$$

$$\dot{Q} = w_a C_{P,a} \left((T_{a,\text{влез}} - T)(1 - e^{-\alpha}) \right), \quad (57)$$

$$T_{a,\text{влез}} \equiv T_{a,\text{влез}}(t) = T + \frac{\Delta H_r(-r_A)V}{w_a C_{P,a}(1 - e^{-\alpha})}. \quad (58)$$

3.4. Неизотермен неадијабатски шаржен реактор

Шаржниот реактор работи неадијабатски и неизотермно кога разменува топлина со околината, но на начин кој не обезбедува изотермни услови, а од друга страна ги намалува адијабатските температурни разлики. Кога ова е случај, дизајнот на шаржниот реактор подразбира симултано решавање на равенката на молскиот биланс и равенката на топлинскиот биланс во нејзината цела форма. Тоа се следниве системи нелинеарни и од прв ред диференцијални равенки:

$$1) \quad \frac{dn_i}{dt} = r_i V, \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad // \quad -\frac{dn_A}{dt} = (-r_A) V \quad (17)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_s + (-\Delta H_r)(-r_A)V}{\sum_{i=1}^N n_i C_{P,i}} \quad (28)$$

$$2) \quad n_{Ao} \frac{dX}{dt} = (-r_A) V \quad (32)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_s + (-\Delta H_r)(-r_A)V}{n_{Ao} \left(\sum_{i=1}^N \theta_i C_{P,i} + \Delta C_P X \right)} \quad (31)$$

$$3) \quad -\frac{dn_A}{dt} = (-r_A) V \quad (17)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_s + (-\Delta H_r)(-r_A)V}{V \rho_{\text{смеса}} \tilde{C}_{P,\text{смеса}}} \quad (34)$$

За да се решат овие системи на диференцијални равенки, потребно е да се дефинира членот топлински проток, $\dot{Q}$. Кој израз ќе се примени од веќе дефинираните во поглавјето 3.3, ќе зависи од начинот на трансфер на топлината. Во секој случај, со времето ќе се менува температурата на идеално мешаната реакциона смеса во реакторот, опишана со равенките (28), (31) или

(34), додека температурата на медиумот за загревање или ладење на смесата може и не мора да се менува со времето. Три чести ситуации за дефинирање на членот топлински проток, $\dot{Q}$, се:

1) Кога размената на топлина се случува со медиум со голем проток во просторот предвиден за него, тогаш неговата температура виртуелно е иста на влезот и излезот, односно $T_{a, \text{влез}} = T_a$. Количината на топлината што се разменува ќе биде временска функција само поради временската промена на температурата на реакционата смеса. Тогаш во топлинските биланси се заменува изразот:

$$\dot{Q} = U A_{\text{вкупна}} (T_a - T) . \quad (49)$$

Во оваа варијанта неизотермниот неадијабатски шаржен реактор се решава за различни вредности на T_a , односно оваа температура може да се нагодува!

2) Константна температура на медиумот се појавува и во ситуации кога медиумот, додека струи во просторот предвиден за него, кондензира (ослободува и предава топлина) или испарува (одзема топлина). Во вакви околности се случува трансфер на топлина со константен топлински проток, па тогаш во равенките на топлинските биланси членот $\dot{Q}$ се заменува со:

$$\dot{Q} = \text{const.} = \dot{q} A_{\text{вкупна}} ; \quad \dot{q} \text{ (J/(m}^2\text{s))} \quad \text{или} \quad \dot{Q} = \text{const.} = w_a h .$$

Во првиот случај површината на топлинската размена е позната, додека вредноста на топлинскиот флуks $\dot{q}$ ќе биде позната или пак ќе се нагодува. Во вториот случај масениот проток на медиумот може да се нагодува. Исто така, и топлината на испарување или кондензација, h , можат да се нагодуваат со избор на условите (температура и притисок) под кои ќе се случува кондензацијата/испарувањето, а кои се во директна врска со контролата на промената на температурата на реакционата смеса.

3) Кога размената на топлината помеѓу реакционата смеса и медиумот се случува преку обвивка/цевки/змиевници, а реакторот работи неадијабатски и неизотермно, членот $\dot{Q}$ се заменува со изразот (57):

$$\dot{Q} = w_a C_{P,a} \left((T_{a,\text{влез}} - T)(1 - e^{-\alpha}) \right). \quad (57)$$

За да се добие и информација за излезната температура, при решавање на диференцијалните равенки се додава и алгебарската равенка (55):

$$T_{a,\text{излез}} = T + (T_{a,\text{влез}} - T)e^{-\alpha}. \quad (55)$$

За оваа варијанта на неизотермна неадијабатска работа на шаржниот реактор се нагледуваат протокот на медиумот (w_a) и влезната температура на медиумот ($T_{a,\text{влез}}$). За разлика од изотермната работа на шаржниот реактор, во овој случај влезната температура на медиумот се одржува на нагодената вредност (значи константна), додека излезната температура ќе се менува со времето согласно со равенката (55), бидејќи со времето ќе се менува температурата на реакционата смеса.

За решавање на проблемите на неизотермен неадијабатски шаржен реактор, примената на солвер за диференцијални равенки ќе биде речиси секогаш неопходна.

3.5. Графичко претставување (графички дизајн) на неизотермен шаржен реактор

Графичкото претставување, или графичкиот дизајн, на реакторите, во овој случај на неизотермниот шаржен реактор, за реакцијата што ќе се случува во него подразбира располагање со потребните податоци за цртање *реакционен план*.

Реакциониот план за простите реакциони системи го подразбира дводимензионалниот *график* X – T или тридимензионалниот *график* X – T – R . Во првиот случај линиите на константна брзина на реакција R се параметарски криви и тие се нејзините проекции од тридимензионалниот график во рамнината X – T . За графички дизајн обично се користи реакционен план во дводимензионална форма.

Графикот X – T се конструира за одреден почетен сооднос на реактантите и инертите и за притисок за реакциите во гасна фаза.

Проспектот за дизајн на реакторот се определува од овој график: 1) за иреверзибилните реакции просторот е ограничен со линијата $X = 1,0$ и со линиите за $T = \text{const.}$, за минималната и максималната дозволена температура; 2) за реверзибилните реакции просторот е ограничен со рамнотежната линија $X^*(T)$ и, исто така, со линиите за $T = \text{const.}$, за минималната и максималната дозволена температура.

Потоа во графикот $X-T$, односно во реакциониот план за разгледуваната реакција, се конструираат **операционите линии**.

Ако шаржниот реактор работи **изотермно** на температура T , операционата линија се претставува со вертикалата $T = \text{const.}$ Равенката за дизајн ќе се решава по оваа линија: ќе се прочитуваат податоците конверзија–брзина на реакцијата до одреден степен на конверзија или до $X = 1,0$, односно $X^*(T)$, зависно од типот на реакцијата. Од овие податоци се црта нов график – графикот за зависноста на реципрочната вредност на брзината на реакцијата од степенот на конверзија. Се определува површината под таа крива, која согласно со равенката (32) е вредноста на интегралот или количникот на времето на реакцијата и почетната количина на реактантот. Значи, времето на реакцијата е пресметано по графички пат! Меѓутоа, вертикалната операциона линија не може да ги покаже условите под кои се контролира константната температура во реакторот!

Ако шаржниот реактор работи **неизотермно (адијабатски или неизотермно неадијабатски)**, операционата линија ќе претставува права со одреден позитивен или негативен наклон или тоа ќе биде крива со температурен максимум или минимум. И во овие случаи равенката за дизајн ќе се решава по овие операциони линии на ист начин како за изотермна работа на реакторот: ќе се определува вредноста на интегралот согласно со равенките за дизајн!

Следува дека за графичко претставување, или графички дизајн, на шаржен реактор, изотермен или неизотермен, ќе бидат потребни три типа зависности $X(T)$: 1) линијата $X = 1,0$ или $X^*(T)$, 2) линиите на $R = \text{const.}$ ($(-r_A) = \text{const.}$) и 3) операционата линија $X(T)$. Исто така ќе бидат потребни два типа графици: 1)

реакциониот план X – T заедно со операционата линија и 2) графикот за зависноста $\frac{1}{(-r_A)} = f(X)$.

Процедурата за графички дизајн на шаржен реактор со фиксен волумен, со која се пресметува времето на реакција за постигнување одреден степен на конверзија, равенката за дизајн (32), е следнава:

1) Се црта график за реакциониот план, односно зависноста X – T – R во дводимензионална форма, кој ги вклучува: линијата $X = 1,0$ (иреверзибилни реакции) или $X^*(T)$ (реверзибилни реакции) и линиите на $R = \text{const}$. Во истиот график се црта реакционата патека, односно операционата линија $X(T)$.

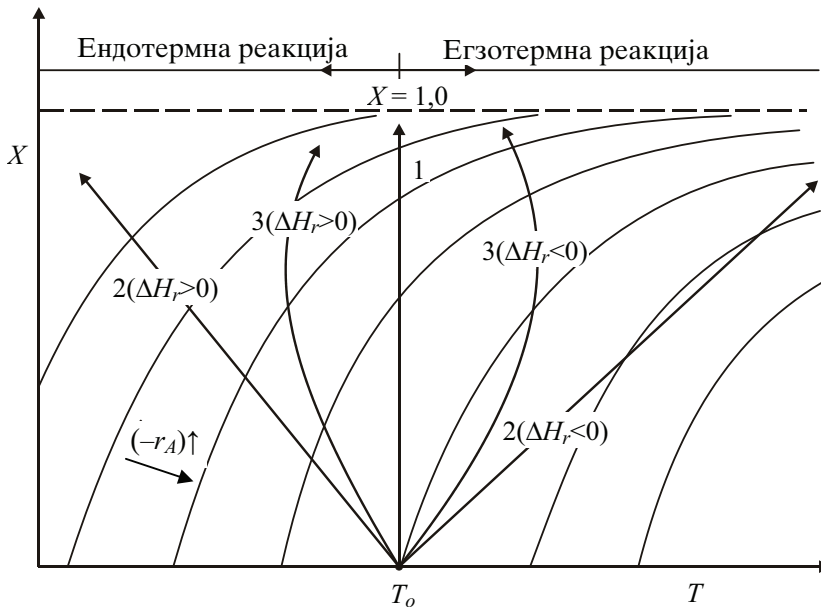
2) Се прочитуваат брзините на реакцијата за различни конверзии по должината на операционата линија.

3) Се црта график за зависноста $\frac{1}{(-r_A)} = f(X)$ и се определува вредноста на површината под таа крива, која согласно со равенката (32) е вредноста на интегралот $\int_{X_0(=0)}^X \frac{dX}{(-r_A)}$, односно количникот t_r / C_{A0} .

3.5.1. Графичко претставување на иреверзибилна реакција во шаржен реактор

На сликата 4 е претставен реакционен план за иреверзибилна реакција заедно со операционите линии за 1) изотермна, 2) адијабатска и 3) неизотермна неадијабатска работа.

На сликите 5-а) и 5-б) се нацртани линиите за зависноста $\frac{1}{(-r_A)} = f(X)$ за сите операциони линии согласно со сликата 4. Површините под кривите, сега согласно со равенката (32), се вредностите t_r / C_{A0} , исто така за сите случаи претставени на сликата 4.



Сл. 4. Иреверзибилна реакција во шаржен реактор.

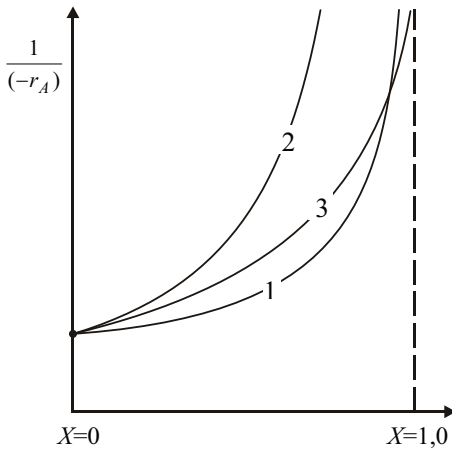
Операциони линии: 1 – изотермна работа;

2($\Delta H_r > 0$) – ендотермна реакција, адијабатска работа, $\dot{Q} = 0$;

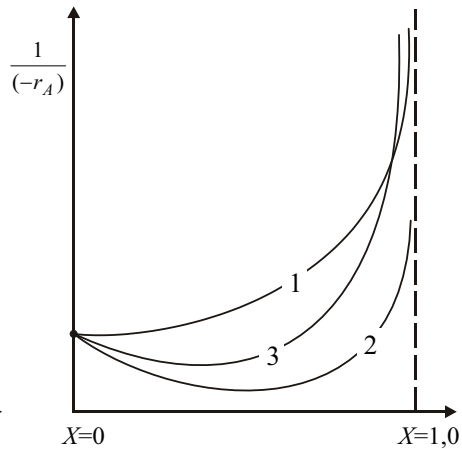
2($\Delta H_r < 0$) – егзотермна реакција, адијабатска работа, $\dot{Q} = 0$;

3($\Delta H_r > 0$) – ендотермна реакција, неадијабатска неизотермна работа, $\dot{Q} > 0$;

3($\Delta H_r < 0$) – егзотермна реакција, неадијабатска неизотермна работа, $\dot{Q} < 0$.



Сл. 5-а. Ендотермна реакција

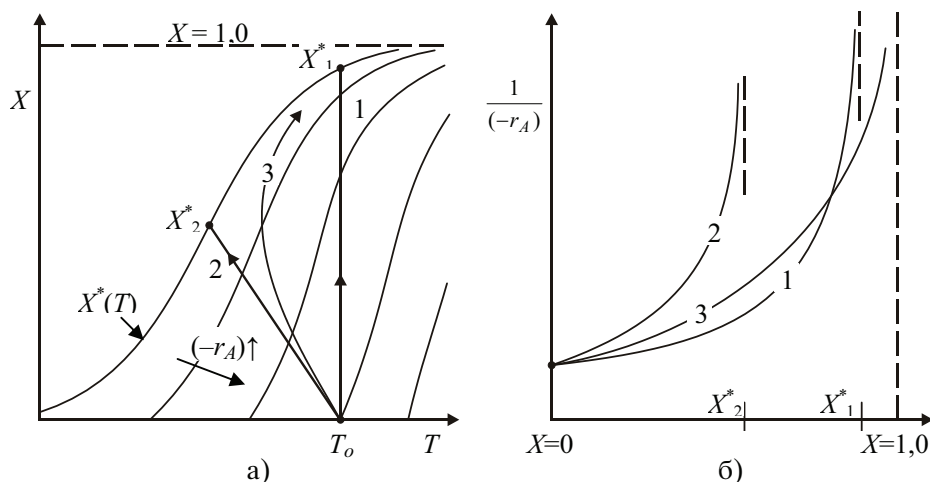


Сл. 5-б. Егзотермна реакција

Како што се гледа од сликата 5-а), за ендотермната реакџија случена до ист краен степен на конверзија најдолго време ќе треба со адијабатска работа. Дали пак времето потребно за изотермна работа ќе биде покусо или подолго во однос на работата со размена на топлина, ќе зависи од крајниот степен на конверзија. За егзотермната реакџија, согласно со сликата 5-б), ист излезен степен на конверзија се постигнува за најкусо време со адијабатска работа. Но во овој случај, ако порастот на температурата е ограничен, не ќе може да се постигнат високи конверзии. Во такви услови, и покрај потребата од подолго време, ќе се примени работа со размена на топлина!

3.5.2. Графичко претставување на реверзибилна ендотермна реакџија во шаржен реактор

На сликата 6-а) е нацртан реакционен план за реверзибилна ендотермна реакџија заедно со операционите линии, додека на сликата 6-б) се нацртани линиите за зависноста $\frac{1}{(-r_A)} = f(X)$ за истата реакџија.



Сл. 6. Реверзибилна ендотермна реакџија во шаржен реактор.

а) Реакционен план и операциони линии: 1 – изотермна работа; 2 – адијабатска работа, $\dot{Q} = 0$; 3 – неадијабатска неизотермна работа, $\dot{Q} > 0$.

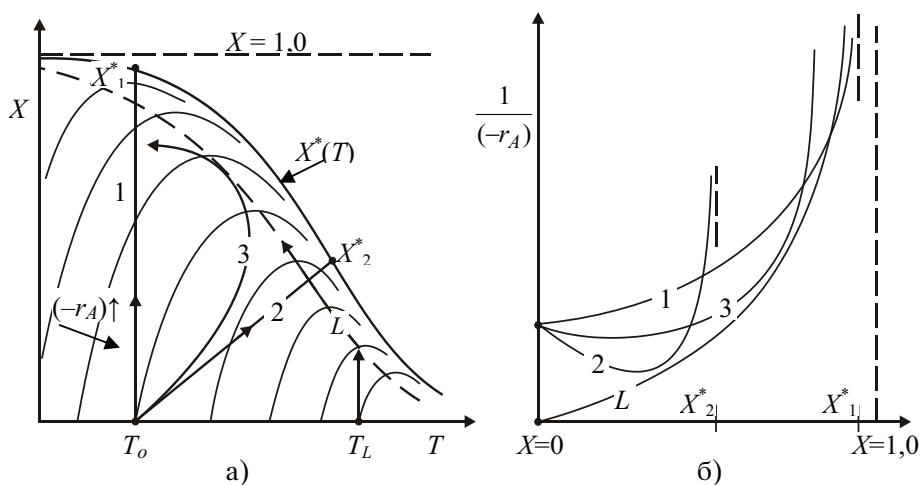
б) Соодветните зависимости $\frac{1}{(-r_A)} = f(X)$.

Коментарот што произлегува од сликите 6-а) и 6-б) е ист како за иреверезбилна ендотермна реакџија. Разликата е во ограничувањето што го дава линијата за рамнотежната конверзија. Со адијабатска работа, дури и за многу долго време на реакџија, не може да се постигне повисока конверзија од адијабатската рамнотежна конверзија X_2^* . За ист степен на конверзија изотермната работа е најповолна – најкратко време на реакџија. Со изотермна работа може да се постигнат високи конверзии (X_1^*), но прашањето е колку висока смее да биде избраната температура. Работата со размена на топлина, претставена со линијата 3, може да биде добар избор. Дали операционата линија ќе биде токму како што е нацртана на графикот на сликата 6-а) или ќе има нешто понинаков облик, ќе зависи од начинот на кој се обезбедува доведувањето топлина во системот.

3.5.3. Графичко претставување на реверзибилна егзотермна реакџија во шаржен реактор

На сликата 7-а) е нацртан реакционен план за реверзибилна егзотермна реакџија заедно со операционите линии, додека на сликата 7-б) се нацртани линиите за зависноста $\frac{1}{(-r_A)} = f(X)$ за истата реакџија.

Од сликите 7-а) и 7-б) може да се констатира следново: кај реверезбилната егзотермна реакџија ограничувањето што го дава линијата за рамнотежната конверзија е контрадикторно со големината на површините под кривите на сликата 7-б): за иста конверзија со адијабатска работа, во однос на работа со размена на топлина или изотермно, ќе биде потребно најкратко време (најмала површина). Меѓутоа, со овој начин на работа не може да се постигне висока конверзија! Високите конверзии можат да се постигнат со изотермна работа и со работа со размена на топлина. Во секој случај, потребното време ќе биде пократко за работа со размена на топлина (за иста почетна температура!). Очигледно најдобар начин на работа на реакторот е со почеток на висока температура (T_L) и изотермно до локус-линијата, а потоа со размена на топлина по операциона линија која ќе ја следи локус-линијата (види го поглавјето 4.3.4, прв дел)!



Сл. 7. Реверзibilна егзотермна реакција во шаржен реактор.

а) Реакционен план и операциони линии: 1 – изотермна работа;
2 – адијабатска работа, $\dot{Q} = 0$; 3 – неадијабатска неизотермна работа, $\dot{Q} < 0$;
 L – локус-линија (линија која ги поврзува максимумите на $R = \text{const}$);
 $T_L - L$, операциона линија по локус-линијата.

б) Соодветните зависимости $\frac{1}{(-r_A)} = f(X)$.

Од графичкото претставување на работата на шаржен реактор низ сликите 4 до 7 може да се констатира следново:

1) За цртање на графици 4, 6-а) и 7-а) потребни се податоци од термодинамичка анализа на разгледуваната реакција, како и познат брзински израз. Со примена на бројните солвери за алгебарски равенки (рамнотежа и кинетика) остварувањето на вакви графици не е никаков проблем! Операционите линии потоа можат да бидат нацртани, па пресметувани, или пак да бидат нацртани по решавање на равенките за дизајн на шаржен реактор. Се поставува прашањето: Зошто тогаш графички дизајн?

2) За цртање на графици 5-а), 5-б), 6-б) и 7-б) се користат операциони линии! Се поставува прашањето зошто по графички пат да се определува површината под кривите од овие графици наместо да се примени солвер за диференцијални равенки. Одговорот е дека тогаш овие графици се податлива информација за избор на методот за нумеричко интегрирање!

3) Препорачливо е дводимезионалните форми за зависностите $X-T-R$ да се применат за определување на просторот за дизајн на реакторот и за процена на начинот на работа на реакторот. Потоа, со примена на солверите за диференцијални равенки за решавање на равенките за дизајн на шаржен реактор, да се анализира работата на реакторот по различни оперативни линии. На крајот ќе се направи конечен избор за начин на работа на реакторот кој ќе биде изводлив и рационален.

3.6. Алгоритам за пресметка на неизотермен шаржен реактор

Овој наслов подразбира методологија за пресметка или дизајн на неизотермен шаржен реактор, но и за изотермен шаржен реактор од аспект на начинот на кој се обезбедува изотермна работа.

Првиот чекор во методологијата, за секој начин на работа на реакторот, е прибирањето информации за термодинамиката (топлински ефекти и рамнотежа) и кинетиката на разгледуваната реакција. Овие информации се и основа за избор на начинот на работа на реакторот: изотермно, адијабатски или пак со размена на топлина.

Вториот чекор е поставувањето на молските и топлинските биланси. За простите реакциони системи најчесто се користи само молскиот биланс на реактантот – равенката за дизајн преку конверзија. Во овие околности неопходна е стехиометриска таблица, односно комбинирање на рамнотежата, кинетиката и равенката за дизајн со стехиометријата.

Со овие процедури се составува систем од диференцијални равенки во кои зависно променливи од независно променливата – времето, се составот и температурата. За адијабатска работа на реакторот ќе се состават $N + 1$ равенки: N молски биланси (како равенката (17)) и еден топлински биланс за реакторот (како равенките (35), (36) или (37)). За изотермна и неадијабатска неизотермна работа на реакторот ќе се состават $N + 2$ равенки:

N молски биланси, еден топлински биланс за реакторот (равенката (46) односно равенките (28), (31) или (34)) и еден топлински биланс за медиумот со кој се разменува топлината (оваа равенка не мора да биде диференцијална) – равенките (50), (51), (52) и (57).

Кога се избира конверзијата како независно променлива преку која се изразува составот на сите учесници во реакцијата, се составуваат системи од 2 односно од 3 диференцијални равенки: 2 равенки за адијабатска работа (најчесто една диференцијална – молски биланс (32), и една алгебарска – топлински биланс на реакторот, равенката (44)) и по 3 равенки за изотермна работа и за неадијабатска неизотермна работа.

Третиот чекор од методологијата е решавањето на системите од равенки. Кога кинетичкиот израз е едноставен, а работата на реакторот е адијабатска, диференцијалната равенка на молскиот биланс обично се решава со некој метод за графичко или нумеричко интегрирање. Препорачливо е, дури и во вакви ситуации, да се користат солверите за диференцијални равенки: резултатите се точни, а можностите за анализа на повеќе резултати добиени со промена на условите се неограничени!

Кога работата на реакторот е неадијабатска неизотермна, треба да се реши систем од најмалку 2 диференцијални равенки (молски биланс на реактантот – равенката (32), и топлински биланс на реакторот – равенките (28), (31) или (34)), додека равенката за размена на топлина може да биде алгебарска, на пример равенката (57). Според тоа, секако ќе биде потребно користење на солвер за диференцијални равенки. Ова е особено потребно поради можноста за различни начини на размена на топлина, кои во диференцијалната равенка на топлинскиот биланс влегуваат со различни изрази. Така, со еднаш поставената диференцијална равенка на топлинскиот биланс на реакторот можат да се добијат резултати за различни начини на размена на топлина менувајќи го само изразот кој го опишува овој член!

Кога работата на реакторот е изотермна, температурата на системот мора да се контролира. Константната температура се обезбедува со контролирано доведување или одведување на топлина. Според тоа, со молскиот биланс може да се пресметаат крајните ефекти на различни температури, но како тие се кон-

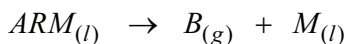
тролираат се определува преку топлинските биланси на реакторот и медиумот за размена на топлина. Овие равенки се најчесто алгебарски.

Како заклучок: Треба внимателно да се постават равенките кои ја опишуваат работата на реакторот; да се провери димензионата хомогеност на равенките и изразите; да се реши системот од равенки; и, преку добиените резултати, да се суди за успешноста на применетата методологија за дизајн на неизотермниот шаржен реактор.

3.7. Примери за неизотермен шаржен реактор

Пример 1

Хидролизата на естерот ацетилирано рицинуово масло (реактант ARM) до оцетна киселина (B) и сушиво масло (M) се одвива во шаржен реактор. Стехиометријата и кинетиката на реакцијата се:



$$(-r_A) = k C \text{ (kg}_A/\text{m}^3\text{)}/\text{s}; \quad C \text{ (kg}_A/\text{m}^3\text{)};$$

$$k = 0,0167 \exp \left[35,2 - \frac{22450}{T} \right] \text{ (s}^{-1}\text{)}; \quad T \text{ (K)}.$$

Брзинскиот израз подразбира брзина на декомпозиција на маслото или брзина на создавање на киселината како функција од нејзината концентрација во течната фаза, C (врзана во ацетилираното масло). За понатамошните пресметки оваа киселина ќе биде реактантот A .

На почетокот реакторот се полни со 227 kg ацетилирано масло (естер) на температура од $T_o = 613 \text{ K}$. Составот на шаржата е таков што комплетната хидролиза на естерот би дала 0,156 (kg_{оцетна киселина}/kg_{естер}). Топлината на реакцијата (ендотермна реакција) е $\Delta H_r = 15000 \text{ kcal/kmol}$, додека специфичната топ-

лина на течната реакциона смеса е константна и има вредност од $C_{P, \text{смеса}} = 0,6 \text{ kcal}/(\text{kg K})$. Молекулската маса на оцетната киселина е $M_A = M_B = 60$.

Ако е доволно хидролизата да се одвива до 70% конверзија на естерот (односно 70% ослободување на киселината – реактантот A), да се пресмета потребното време на реакција за:

а) изотермна работа на реакторот на $T = 613 \text{ K}$;

б) адијабатска работа на реакторот со $T_o = 613 \text{ K}$;

в) работа на реакторот со размена на топлина, и тоа со константен топлински проток $\dot{Q}$ (kcal/s) што ќе се додава кон реакционата смеса. Да се изведат решенија за различни вредности на константен топлински проток во рамките

$$\dot{Q} = 1,261 - 37,95 \text{ kcal/s.}$$

г) Да се направи споредба помеѓу сите решенија.

Решение:

а) За *изојтермна работа* на реакторот на $T = 613 \text{ K}$ потребното време за постигнување 70% конверзија на естерот се пресметува со примена само на равенката за дизајн на шаржен реактор. Ќе ја избереме равенката во изрази на конверзија, равенката (32),

$$n_{Ao} \frac{dX}{dt} = (-r_A)V. \quad (32)$$

Во оваа равенка A е киселината во ацетилираното масло (естер), додека X е степенот на конверзија/декомпозиција/хидролиза на естерот или степенот на ослободување на киселината од него, сеедно. Понатаму, само степен на конверзија:

$$X_A \equiv X = \frac{n_{Ao} - n_A}{n_{Ao}},$$

каде што n_{Ao} се молови на киселината во маслото додадено во шаржата на реакторот.

За константен волумен на реакционата смеса интегралната форма на равенката (32) е:

$$t_r = C_{Ao} \int_0^X \frac{dX}{(-r_A)}.$$

Брзинскиот израз преку конверзијата и вредноста на брзинската константа на $T = 613 \text{ K}$ се:

$$(-r_A) = k_{613} C_{Ao} (1 - X)$$

$$k_{613} = 0,0167 \exp \left[35,2 - \frac{22450}{613} \right] = 0,004 \text{ s}^{-1}.$$

Со замена во равенката за дизајн се добива табличен интеграл што може да се реши аналитички. Решението е следново:

$$t_r = C_{Ao} \int_0^{X=0,7} \frac{dX}{k_{613} C_{Ao} (1 - X)} = \frac{1}{0,004} \int_0^{0,7} \frac{dX}{(1 - X)} = \frac{1}{0,004} \ln \frac{(1 - 0)}{(1 - X)}$$

$$t_r = \frac{1}{0,004} \ln(1/0,3) = \frac{1,204}{0,004} = 301 \text{ s} = 5 \text{ min}.$$

Забелешка: Брзинскиот израз е даден во масени единици, а за изразување на конверзијата се користат молски единици! Но конверзијата претставува однос на исти величини, а за реактор со константна густина на реакционата смеса можат да се користат и релацијата со масени единици и релацијата со молски концентрации. Од друга страна, брзината на реакцијата е линеарна зависност од C_A , така што ќе има такви единици какви што ќе се земат за C_A .

б) За пресметка на потребното време за 70% конверзија на естерот, со *адијабатска работа* на реакторот, покрај равенката за дизајн ќе биде потребен и топлинскиот биланс. Топлинскиот биланс преку конверзијата и за константни вредности на топлината на реакција и специфичната топлина на реакционата смеса, е равенката

$$\frac{d}{dt} (V \rho_{\text{смеса}} \tilde{C}_{P, \text{смеса}} T) = (-\Delta H_r) (-r_A) V. \quad (37)$$

Формата на оваа равенка што ќе се решава во комбинација со равенката за дизајн (32) е следнава:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(-\Delta H_r)(-r_A)V}{V\rho_{\text{смеса}}\tilde{C}_{P,\text{смеса}}} = \frac{(-\Delta H_r)n_{Ao}}{m_{ARMo}\tilde{C}_{P,\text{смеса}}} \frac{dX}{dt}.$$

За да се добие конечен облик на топлинскиот биланс за адијабатска работа на реакторот, ќе биде потребно да се определи почетната количина на киселината во естерот во молови,

$$X = 100\% \Rightarrow 0,156 \text{ kg}_A/\text{kg}_{ARM}$$

$$m_{ARMo} = 227 \text{ kg} \Rightarrow m_{Ao} = 0,156 \cdot 227 = 35,412 \text{ kg}_A$$

$$n_{Ao} = m_{Ao} / M_A = 35,412 / 60 = 0,59 \text{ kmol}_A.$$

Овој податок потоа се заменува во топлинскиот биланс и се извршува интегрирање на равенката:

$$dT = \frac{-15000 \text{ kcal/kmol} \cdot 0,59 \text{ kmol}}{227 \text{ kg} \cdot 0,6 \text{ kcal/(kg} \cdot \text{K)}} dX$$

$$T = T_o - 65 X.$$

Реакцијата се одвива во неизотермни адијабатски услови, температурата со порастот на конверзијата ќе опаѓа, а какви ќе бидат паровите вредности $T-X$ со времето, ќе се определи со решавање на равенките:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{(-r_A)V}{n_{Ao}} = \frac{k(T)C_{Ao}(1-X)}{(n_{Ao}/V)} = k(T)(1-X)$$

$$T = T_o - 65 X.$$

Равенките можат да се решат со нумеричка интеграција или со примена на солвер за диференцијални равенки. Почетниот услов е: $t = 0$; $X = 0$.

Ако се примени солверот за диференцијални равенки од софтверскиот пакет POLYMATH, ќе се добијат следниве резултати:

$$X = 70\% = 0,7; \quad t_r = 2267 \text{ s} = 37,783 \text{ min}; \quad T_{X=0,7} = 567,5 \text{ K}.$$

Извештај и резултати од примена на солверот:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0	0	2267	2267
X	0	0	0.7001029	0.7001029
T	613	567.49331	613	567.49331
k	0.0040239	2.134E-04	0.0040239	2.134E-04

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

[1] $d(X)/d(t) = k^*(1-X)$

Explicit equations as entered by the user

[1] $T = 613 - 65 \cdot X$

[2] $k = 0.0167 \cdot \exp(35.2 - 22450/T)$

в) Кога реакторот работи со размена на топлина со константен топлински проток, неговата работа е *неизоџермна неадијабатиска*. Бидејќи ќе се доведува топлина, температурата ќе се менува – ќе опаѓа, но поблаго отколку за адијабатска работа! Ако топлинските протоци се високи, може да се случи температурата и да расте! Да видиме!

Равенката за дизајн е иста (равенката (32)), додека топлинскиот биланс ќе биде претставен со равенката (34):

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_s + (-\Delta H_r)(-r_A)V}{V\rho_{\text{смеса}}\tilde{C}_{P,\text{смеса}}}. \quad (34)$$

Израз за топлинскиот проток што се додава кон реакционата смеса не е потребен, бидејќи е константен. Овој член во равенката се појавува со нумеричка вредност која ќе варира во рамките $\dot{Q} = 1,261 - 37,95 \text{ kcal/s}$.

Конечната форма на топлинскиот биланс (34) ќе ја добиеме со соодветни замени:

$$dT = \frac{\dot{Q}}{m_{ARMo} C_{P,\text{смеса}}} dt + \frac{(-\Delta H_r)n_{Ao}}{m_{ARMo} C_{P,\text{смеса}}} dX,$$

$$dT = \frac{\dot{Q}}{227 \cdot 0,6} dt + \frac{(-15000) \cdot 0,59}{227 \cdot 0,6} dX,$$

$$dT = \frac{\dot{Q}}{136,2} dt - 65 dX.$$

Оваа равенка може да се решава на различни начини: како извод на температурата од конверзијата, заменувајќи го диференцијалот на времето со равенката за дизајн (32); да се изврши интегрирање и да се комбинира со равенката за дизајн (32); итн.

Избираме да го решаваме системот од една диференцијална и една алгебарска равенка:

$$\frac{dX}{dt} = k(T)(1 - X),$$

$$T = T_o + \frac{\dot{Q}}{136,2} t - 65 X.$$

Овие равенки се внесуваат во солверот за диференцијални равенки во POLYMATH и за константен топлински проток од $\dot{Q} = 12,61$ kcal/s се добиваат следниве резултати:

$$X = 70\% = 0,7; \quad t_r = 449 \text{ s} = 7,48 \text{ min};$$

$$T_{\min} = 604,26 \text{ K}; \quad T_{X=0,7} = 609,04 \text{ K}.$$

Извештај и резултати од примена на солверот:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

<u>Variable</u>	<u>initial value</u>	<u>minimal value</u>	<u>maximal value</u>	<u>final value</u>
t	0	0	449	449
X	0	0	0.7006242	0.7006242
T	613	604.26106	613	609.03683
k	0.0040239	0.0023693	0.0040239	0.0031706

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

[1] $d(X)/d(t) = k^*(1-X)$

Explicit equations as entered by the user

[1] $T = 613 + 0.0926 \cdot t - 65 \cdot X$

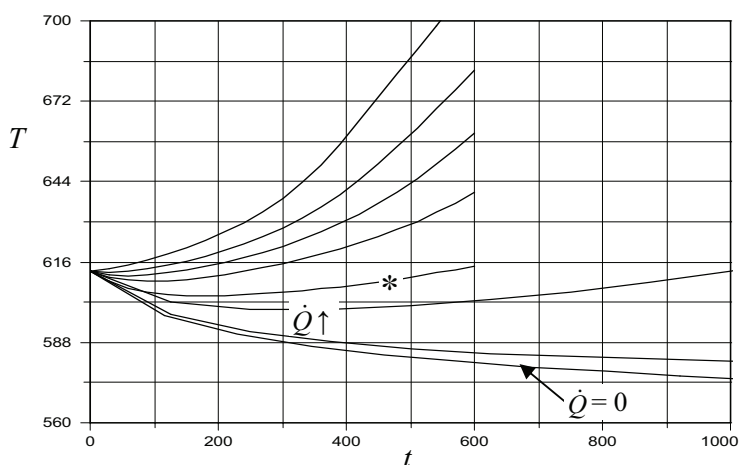
[2] $k = 0.0167 \cdot \exp(35.2 - 22450/T)$

Како што се гледа од добиените резултати, зависноста на температурата од времето покажува крива со минимум: ова значи дека реакционата смеса прво се лади до $T_{\min} = 604,26 \text{ K}$ (со реакцијата се троши повеќе топлина отколку што се додава), а потоа се загрева до $T = 609,04 \text{ K}$ (се додава повеќе топлина отколку што се троши со реакцијата).

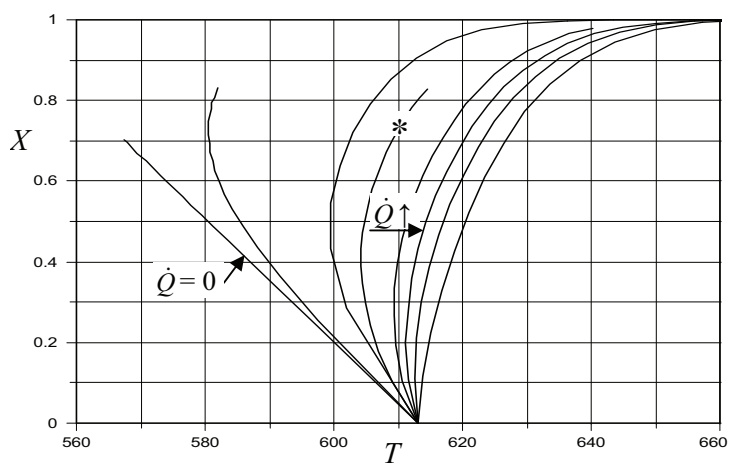
Со замена на други вредности за константен топлински проток (во назначениот интервал) ќе се добијат други вредности за времето на реакцијата за иста конверзија. Исто така, различни ќе бидат и патиштата по кои ќе се менуваат температурата и конверзијата.

Збирните резултати: зависностите $T(t)$, $X(t)$ и операционите линии $X(T)$ се дадени на графициите што следат.

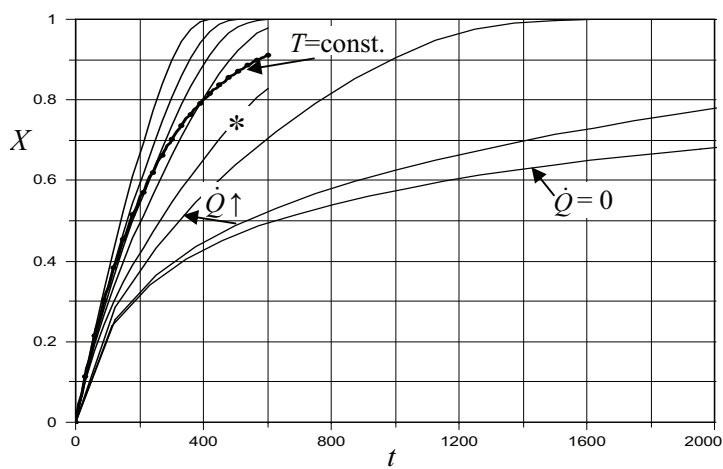
Кривите обележени со ѕвездичка се однесуваат на топлински проток од $\dot{Q} = 12,61 \text{ kcal/s}$. Како што може да се види од секоја слика, ова е топлински проток што е сосема доволен да се надмине ендотермниот ефект (ладење) од реакцијата. По 40% конверзија температурата почнува да расте.



Зависност $T(t)$



Операциони линии $X(T)$



Зависност $X(t)$

г) Споредба на резултатите

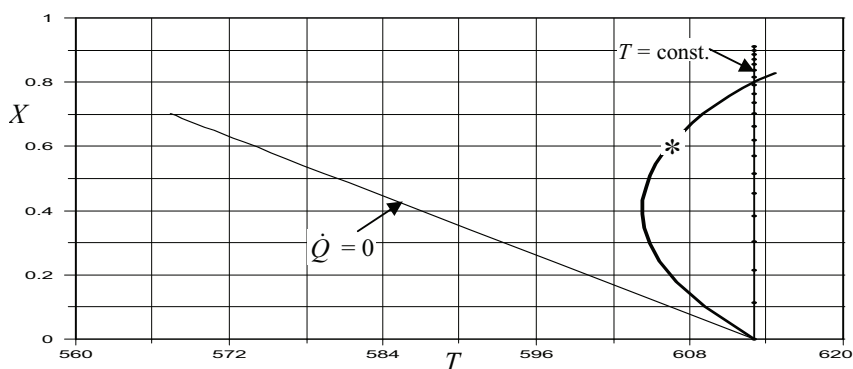
За споредба на времето потребно за постигнување 70% конверзија при различните топлински протоци, вклучувајќи ги и адијабатската и изотермната работа на реакторот, ќе го анализираме графикот $X(t)$.

Јасно е дека времето потребно за реакџија расте во насоката на адијабатската работа. Колку е топлинскиот проток повисок, времето на реакџијата се намалува, дури станува и пократко отколку за изотермна работа. Ова се случува за топлински протоци $\dot{Q} > 25 \text{ kcal/s}$. Еве ги времињата потребни за постигнување 70% конверзија (прочитани од графикот):

$\dot{Q} \text{ (kcal/s)}$	$t \text{ (s или min)}$
0 (адијабатска работа)	2267/37,783
1,261	1380/23
8	600/10
12,61 (*)	449/7,48
20,61	330/5,5
25,61	280/4,67
30,61	246/4,01
37,95	210/3,5
Изотермна работа	301/5

Висината на топлинскиот проток се нагодува со правилен избор на големината на грејачот. Дали за големината на грејачот ќе одлучува кривата со ѕвездичка (односно промената на температурата) или пак времето на реакџијата, е прашање на ситуацијата.

На следнава слика се претставени оперативни линии само за изотермна, адијабатска и работа со размена на топлина со избран топлински проток од $\dot{Q} = 12,61 \text{ kcal/s}$:



Како заклучок: Добивањето на сушиво рицинуово масло со хидролиза на ацетирирано масло во шаржен реактор е следено преку конверзијата на естерот, односно преку степенот на негова декомпозиција и ослободување на врзаната оцетна киселина. Очигледно е дека е полесно да се изведе работа на реакторот со нагудување на константно доведуваниот топлински проток отколку со изотермна работа кога треба да се контролира температурата преку контрола на топлинскиот проток!

Пример 2

Реакцијата $A \rightarrow B$ во течна фаза треба да се изведува изотермно на температура од $T = 350$ K во шаржен реактор со волумен од 10 литри.

Реакцијата е иреверзибилна од прв ред со брзинска константа на температурата избрана за изотермна работа од $k_{350} = 0,65 \text{ min}^{-1}$. Толината на реакција е $\Delta H_r = -30000 \text{ cal/mol}$.

Ако почетната концентрација на реактантот е $C_{A0} = 2 \text{ mol/l}$, да се пресмета времето потребно за постигнување 95% конверзија на реактантот, како и временската контрола на топлината што треба да се одведува од системот за одржување на изотермната работа на реакторот.

Решение:

За пресметување на времето потребно за постигнување 95% конверзија на реактантот во изотермни услови, доволна е равенката за дизајн на реакторот. За таа цел, потсетувајќи се дека реакцијата се изведува во течна фаза, што подразбира $V = \text{const.}$, се избира равенката (17) применета на реактантот:

$$-\frac{dn_A}{dt} = (-r_A)V \Rightarrow -\frac{dC_A}{dt} = (-r_A). \quad (17)$$

Во оваа равенка брзинскиот израз се заменува со

$$(-r_A) = k_{350}C_A.$$

Интегралната форма на равенката (17) е:

$$t_r \equiv t = -\frac{1}{k_{350}} \int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A}.$$

Со решавање на интегралот во определените граници и со замена на нумеричката вредност за брзинската константа се добива следниов резултат:

$$t_r = -\frac{1}{0,65} \int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = \frac{1}{0,65} \ln \left(\frac{C_{Ao}}{C_A} \right),$$

$$C_A = C_{Ao} (1 - X) = 2(1 - 0,95) = 0,1 \text{ mol/l},$$

$$t_r = \frac{1}{0,65} \ln(2 / 0,1) = \frac{2,9957}{0,65} = 4,6 \text{ min}.$$

Од решението на равенката може да се изрази временската промена на концентрацијата на реактантот:

$$C_A = C_{Ao} \exp(-0,65t) = 2 \exp(-0,65t).$$

Временската промена $C_A(t)$ е дадена на графикот 1.

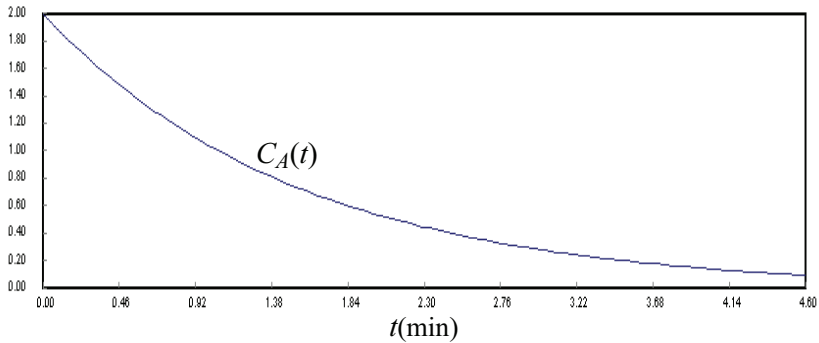


График 1. Временска промена $C_A(t)$

За да се добие израз со кој ќе се контролира одведувањето на топлината од системот до постигнување 95% конверзија на реактантот, ќе биде потребен топлински биланс за реакторот. За изотермна работа на шаржен реактор тоа е равенката

$$0 = \dot{Q} - \dot{W}_s + (-\Delta H_r)(-r_A)V;$$

$$\dot{W}_s \approx 0 \Rightarrow \dot{Q} = \Delta H_r(-r_A)V. \quad (46)$$

Сè што е потребно да се направи за да се добие израз за временски променливиот топлински проток е во равенката (46) да се замени брзинскиот израз преку временски променливата концентрација на реактантот:

$$\begin{aligned} \dot{Q}(t) &= \Delta H_r k_{350} C_A(t) V \\ &= -30000 \text{ (cal/mol)} \cdot 0,65 \text{ (min}^{-1}) \cdot 2 \text{ (mol/l)} \cdot \exp(-0,65t) \cdot 10 \text{ (l)} \\ &= -390000 \exp(-0,65t) \text{ cal/min} = -390 \exp(-0,65t) \text{ kcal/min.} \end{aligned}$$

Знакот минус покажува дека топлината ќе се одведува!

Изразот, од друга страна, јасно покажува дека на почетокот, кога брзината на реакцијата е најголема и кога се ослободува најголема количина топлина во единица време, топлинскиот проток ќе биде најголем:

$$t = 0; \quad \dot{Q} = -390 \text{ kcal/min.}$$

За секое наредно време топлинскиот проток треба да се намалува! Во времето кога конверзијата достигнува вредност од 95%, топлинскиот проток треба да биде:

$$X = 95\%; \quad t = 4,6 \text{ min}; \quad \dot{Q} = -390 \exp(-0,65 \cdot 4,6) = -19,61 \text{ kcal/min.}$$

На графикот 2 е претставено како треба да се контролира топлината што се одведува од системот.

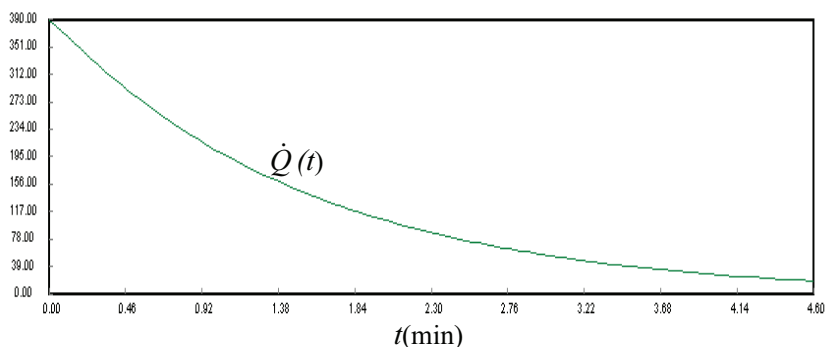


График 2. Временска промена $\dot{Q}(t)$

Пресметката, со која би се комплетирао решението, би се однесувала на определувањето на начинот на размена на топлина и на контролата на топлинскиот проток преку контрола на масениот проток и температурата на медиумот со кој реакционата смеса ќе разменува топлина!

Пример 3

Во шаржен реактор снабден со клип на пружина, кој дозволува промена на волуменот на реакционата смеса, се одвива реакција во гасна фаза, изобарно, адијабатски. Стехиометријата на реакцијата е $2A \rightarrow B$, а брзинскиот израз $(-r_A) = k C_A^2$. Зависноста на брзинската константа од температурата е:

$$k(T) = 6,2 \cdot 10^{-7} \exp(18,07 - 5565/T) \text{ (l/mol)/min}; \quad T \text{ (K)}.$$

На почетокот во реакторот се додава чист реактант во количина од $n_{Ao} = 910 \text{ mol}$. Притисокот во реакторот е $P_o = 2 \text{ atm}$ и се одржува константен, додека почетната температура е $T_o = 1080 \text{ K}$.

Да се определат температурата и конверзијата на реактантот ако реакторот работи 2 часа. Другите потребни податоци се:

$$\Delta H_r = -11620 \text{ J/mol}, \quad T = 1080 \text{ K};$$

$$\tilde{C}_{P,A} = 38,73 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}; \quad \tilde{C}_{P,B} = 51,64 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}.$$

Решение:

За решавање на проблемот потребни се: равенка за дизајн и топлински биланс. Претходно е потребен брзински израз преку конверзија. Без да се составува стехиометриска таблица, концентрацијата на реактантот како функција од конверзијата и температурата ќе ја добиеме на следниов начин:

$$C_A = \frac{n_A(X)}{V(X, T)},$$

$$n_A(X) = n_{Ao}(1 - X); \quad V = V_o(1 + \varepsilon X) \frac{T}{T_o},$$

$$C_A = \frac{n_{Ao}(1-X)}{V_o(1+\varepsilon X) \frac{T}{T_o}},$$

$$\varepsilon = y_{Ao} \frac{\sum v_i}{(-v_A)} = 1 \frac{1-2}{-(-2)} = -0,5,$$

$$C_A = C_{Ao} \frac{(1-X)}{(1-0,5X)} \frac{T_o}{T},$$

$$C_{Ao} = \frac{y_{Ao} P_o}{RT} = \frac{1 \cdot 2}{0,08205 \cdot 1080} = 0,02257 \text{ mol/l}.$$

Брзинскиот израз преку конверзија ќе се добие со примена на изразот за молска концентрација и ќе гласи вака:

$$(-r_A) = k(T)C_A^2 = k(T)C_{Ao}^2 \frac{(1-X)^2}{(1-0,5X)^2} \frac{T_o^2}{T^2}.$$

Стартна равенка за дизајн на шаржен реактор со променлив волумен е равенката:

$$n_{Ao} \frac{dX}{dt} = (-r_A)V. \quad (32)$$

Со замена на брзинскиот израз во оваа равенка, зависно од методот со кој потоа таа ќе се решава, се изведуваат двете форми:

– диференцијалната:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{V}{n_{Ao}} (-r_A) = \frac{V_o}{n_{Ao}} (1-0,5X) \frac{T}{T_o} k(T) C_{Ao}^2 \frac{(1-X)^2}{(1-0,5X)^2} \left(\frac{T_o}{T} \right)^2$$

$$\frac{dX}{dt} = C_{Ao} k(T) \frac{(1-X)^2}{(1-0,5X)} \frac{T_o}{T},$$

– интегралната:

$$t_r = n_{Ao} \int_0^X \frac{dX}{(-r_A) \cdot V(X, T)},$$

$$t_r = n_{Ao} \int_0^X \frac{dX}{k(T) C_{Ao}^2 \frac{(1-X)^2}{(1-0,5X)^2} \cdot \left(\frac{T_o}{T}\right)^2 \cdot V_o (1-0,5X) \cdot \left(\frac{T}{T_o}\right)},$$

$$t_r = \frac{1}{C_{Ao}} \int_0^X \frac{(1-0,5X)}{k(T)(1-X)^2} \frac{T}{T_o} dX.$$

За време од 2 часа и со позната вредност на почетната концентрација на реактантот, ако се користи диференцијалната форма на равенката, ќе се примени солвер за диференцијални равенки и резултатот за тоа каква конверзија се постигнува за ова време ќе се добие веднаш и точно.

Ако се користи интегралната форма, тогаш треба да се определи горната граница на интегралот за да биде задоволено равенството:

$$t_r C_{Ao} = (2 \cdot 60 \text{ min}) \cdot 0,02257 \text{ mol/l} = 2,71 \text{ (min} \cdot \text{mol)/l}$$

$$2,71 = \int_0^X \frac{(1-0,5X)}{k(T)(1-X)^2} \frac{T}{T_o} dX \text{ (min} \cdot \text{mol)/l}.$$

Вредноста на интегралот се определува со нумеричка интеграција.

Но, која и да било форма на равенката за дизајн да биде избрана, за да се реши, потребен е и топлински биланс за адијабатски шаржен реактор. Преку изрази со конверзија тоа е равенката (36), односно за средни вредности на топлинските капацитети равенката (44₂):

$$(T - T_o) = \frac{(-\Delta H_r(T_o))}{\left(\sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i} + \Delta \tilde{C}_P X \right)} X. \quad (44_2)$$

Со замена на нумеричката вредност за топлината на реакцијата на почетната температура и со замена на вредностите за

топлинските капацитети на соодветен начин, се добива конечен облик на топлинскиот биланс:

$$(-\Delta H_r(T_o))=11620 \text{ J/mol}$$

$$\Sigma \theta_i C_{P,i} = C_{P,A} = 38,73 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

$$\Delta C_P = \frac{1}{(-\nu_A)} (C_{P,B} - 2 \cdot C_{P,A}) = \frac{1}{2} (51,64 - 2 \cdot 38,73) = -12,91 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

$$\Sigma \theta_i C_{P,i} + \Delta C_P X = 38,73 - 12,91 X$$

$$T - T_o = \frac{11620 X}{38,73 - 12,91 X}.$$

Со примена на солвер за диференцијални равенки симултано се решаваат равенките:

$$\frac{dX}{dt} = C_{Ao} k(T) \frac{(1-X)^2}{(1-0,5X)} \frac{T_o}{T},$$

$$T - T_o = \frac{11620 X}{38,73 - 12,91 X}.$$

Ако пак се примени нумеричка или графичка интеграција, симултано се решаваат равенките:

$$2,71 = \int_0^X \frac{(1-0,5X)}{k(T)(1-X)^2} \frac{T}{T_o} dX,$$

$$T - T_o = \frac{11620 X}{38,73 - 12,91 X},$$

сè додека не се пронајде вредноста на горната граница на интегралот со која се задоволува еднаквоста произлезена од равенката за дизајн.

Се добива следниов резултат:

$$t_r = 2 \text{ h} = 120 \text{ min} : \quad X = 0,5424, \quad T = 1278,67 \text{ K}.$$

Пример 4

Полимеризација на стирен во присуство на иницијаторот алкил-литиум се изведува изотермно во шаржен реактор на 20 °C. Брзинскиот израз е линеарна зависност од концентрацијата на стиренот (реактантот A):

$$(-r_A) = 0,0387 C_A \text{ (mol/l)/min.}$$

Реакцијата е егзотермна и како медиум за ладење се користи вода. Во едната варијанта се зема дека водата во обвивката околу реакторот е идеално мешана (реакторот е потопен во водата!), додека во другата варијанта водата струи низ змиевник кој е потопен во реакционата смеса во реакторот, а реакторот е со одлична изолација.

Врз база на податоците што следат, **а)** за варијантата со обвивка да се определат влезната температура на водата за ладење и временската промена на влезниот проток и излезната температура на водата, за да се обезбеди изотермната работа на реакторот, додека **б)** за варијантата со змиевник, за избран константен проток на водата да се определат временските промени на влезната и излезната температура на водата за ладење.

Податоци:

$C_{Ao} = 2 \text{ mol/l}$, почетна концентрација на стирен во растворот,

$V_{\text{смеса}} = 400 \text{ ml}$, волумен на реакционата смеса во реакторот,

$C_{P,\text{смеса}} = 0,42 \text{ (cal/g)/K}$, специфична топлина на реакционата смеса,

$C_{P,W} = 1 \text{ (cal/g)/K}$, специфична топлина на водата,

$UA = 66,2 \text{ (cal/min)/K}$, производ од коефициентот на пренос на топлина и површината на топлинска размена,

$\Delta H_r = -16,6 \text{ kcal/mol}$, топлина на реакција по 1 мол стирен,

$m_W = 100 \text{ g}$, маса на водата за ладење во обвивката,

$w_W = 450 \text{ g/min}$, масен проток на водата за ладење во змиевникот.

Решение:

Само со примена на равенката за дизајн на шаржен реактор може да се определи времето на реакција за постигнување одреден степен на конверзија. Но за обезбедување изотермна ра-

бота потребно е да се пресмета системот за ладење (реакцијата е егзотермна) така да ја следи топлината што се ослободува или да се одведува толку топлина во единица време колку што се ослободува со реакцијата.

Најнапред да пресметаме колку е потребното време на реакцијата и каква е временската промена на концентрацијата на стиренот. Ја поставуваме и решаваме равенката за дизајн на шаржен реактор со константен волумен. Оваа равенка, во однос на реактантот, се добива од равенката (17) на следниов начин:

$$\begin{aligned} \frac{dn_A}{dt} = r_A V \quad (17) \quad &\Rightarrow \quad \frac{d(n_A/V)}{dt} = \frac{dC_A}{dt} = r_A, \\ -\frac{dC_A}{dt} = (-r_A) \quad &\Rightarrow \quad t_r \equiv t = - \int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{(-r_A)}. \end{aligned} \quad (1)$$

Со оглед на линеарната кинетика, равенката за дизајн (1) се решава аналитички. За временската промена на концентрацијата на стиренот се добива зависноста:

$$\begin{aligned} -\frac{dC_A}{dt} = 0,0387 C_A \quad &\Rightarrow \quad -\ln \frac{C_A}{C_{Ao}} = 0,0387 t, \\ C_A = C_{Ao} \exp(-0,0387 t) &= 2 \exp(-0,0387 t). \end{aligned} \quad (2)$$

Изразот (2) се применува за секое време почнувајќи од $t = 0$. Ако земеме дека реакцијата ќе се одвива $1 \text{ h} = 60 \text{ min}$, концентрацијата на стиренот и степенот на конверзија во однос на стиренот ќе бидат:

$$\begin{aligned} C_A &= 2 \exp(-0,0387 \cdot 60) = 0,196 \text{ mol/l}, \\ X &= \frac{C_{Ao} - C_A}{C_{Ao}} = \frac{2 - 0,96}{2} = 0,902 = 90,2\%. \end{aligned}$$

За да се определат условите на ладењето, потребни се топлинскиот биланс на реакторот и топлинскиот биланс на медиумот (водата), кои ќе се комбинираат со равенката за дизајн или со нејзиното решение.

а) Топлинскиот биланс на реакторот, за егзотермна реакџија и за размена на топлина со идеално мешан медиум, е равенката (46) односно (48) односно (49):

$$\dot{Q} \equiv \dot{Q}(t) = UA(T_a - T) = \Delta H_r(-r_A)V. \quad (49)$$

Вредноста на топлината на реакџијата е позната, временската промена на брзината на реакџијата преку молската концентраџија на реактантот е позната, а познат е и волуменот на реакторот: со решавање на равенката (49) би се добил израз за временската промена на топлинскиот проток (како во примерот 2!). Но сега сакаме да ги утврдиме условите на медиумот за ладење!

Користејќи го симболот „W“ наместо „a“, со замена на нумеричките вредности за топлината на реакџијата и со замена на брзинскиот израз преку концентраџијата на реактантот, ќе се добие равенка за временската промена на температурата на водата во обвивката:

$$\begin{aligned} UA(T - T_W) &= (-\Delta H_r)(-r_A)V = (-\Delta H_r)(0,0387 C_A)V, \\ 66,2(T - T_W) &= 16600 \cdot 0,0387 \cdot 0,4 \cdot 2 \cdot \exp(-0,0387 \cdot t), \\ T_W &= T - 7,76 \exp(-0,0387 \cdot t). \end{aligned} \quad (3)$$

Во равенката (3) времето се заменува во минути, додека за температурата можеме да избираме помеѓу °C или K – температурните разлики се исти! За одржување на температурата на реакционата смеса на T = 20 °C температурата на водата во обвивката мора да се менува на следниов начин:

$$T_W = 20 - 7,76 \exp(-0,0387 \cdot t). \quad (4)$$

t (min)	0	5	10	15	20	30	40	50	60
T _W (°C)	12,24	13,60	14,73	15,66	16,42	17,57	18,35	18,88	19,24

Од табелата се гледа дека температурата на водата за ладење со времето расте, но постојано е пониска од температурата на реакционата смеса! Зголемувањето на температурата на во-

дата е со сè помали температурни разлики, што се должи на временското намалување на ослободената топлина на реакцијата поради намалувањето на брзината на реакцијата. Со овие резултати се проценува температурата на водата за ладење на почетокот (или влезната температура): таа не смее да биде повисока од 12,24 °C!

Топлинскиот биланс (49), како непозната и зависно променлива од времето, ја содржи само температурата на водата за ладење. Таа зависност е определена – тоа е равенката (3) односно (4). Следно е да се определи протокот на водата за ладење. Равенката која ја содржи оваа величина е топлинскиот биланс на медиумот. За применетите услови на размена на топлина тоа е равенката (50):

$$w_W C_{P,W} (T_W - T_{W,\text{влез}}) = UA(T - T_W) - m_W C_{P,W} \frac{dT_W}{dt}. \quad (5)$$

Во равенката (5) се појавуваат 2 нови величини: проток на вода за ладење w_W и температура на вода на влезот $T_{W,\text{влез}}$. Од анализа на равенката произлегува дека една од овие величини треба да се одржува константна, а другата да се менува со времето. Обично влезната температура на водата се одржува константна, додека протокот на водата се контролира. За да се добие израз за протокот на водата како функција од времето, се извршуваат следниве операции: равенката (3) се заменува во равенката (5); се извршува диференцирање на равенката (3) и добиениот извод се заменува во равенката (5); на крајот се заменуваат сите нумерички вредности. Се добива следниов израз:

$$w_W = \frac{483,68 \exp(-0,0387 \cdot t)}{[(T - T_{W,\text{влез}}) - 7,76 \exp(-0,0387 \cdot t)]} = w_W(t). \quad (6)$$

За да се реши равенката (6), потребна е вредноста за температурата на водата на влезот во обвивката. Како што видовме од решавањето на равенката (4), оваа температура не смее да биде повисока од 12,24 °C. За следна процена на оваа температура можеме да ја употребиме и равенката (6):

$$(T - T_{W,\text{влез}}) > 7,76 \exp(-0,0387 \cdot t),$$

$$T_{W, \text{влез}} < T - 7,76 \exp(-0,0387 \cdot t) < 20 - 7,76 \exp(-0,0387 \cdot t), \quad (7)$$

од што следува дека влезната температура треба да биде пониска од $12,24^\circ\text{C}$ (ова е добиено со замената $t = 0$ во равенката (7)). Ако во равенката (6) се оди со оваа влезна температура, за протокот на водата ќе се добие бесконечно! Затоа за влезната температура се избира вредност, на пример:

$$T_{W, \text{влез}} < 12,24^\circ\text{C} = 10^\circ\text{C}.$$

Равенката (6) се решава со оваа избрана вредност за влезната температура на водата за ладење. Се добиваат резултати кои покажуваат како со времето треба да се контролира протокот на водата за ладење за да се обезбедат изотермни услови за полимеризација на стиренот:

t (min)	0	5	10	15	20	30	40	50	60
w_W (g/min)	217	124	70	48	35	20	12	8	5

Значи, протокот на водата со времето ќе се намалува затоа што топлината што треба да се одзема од реакционата смеса исто така ќе се намалува (поради намалувањето на брзината на реакцијата со времето). Ова изгледа вака: како да сме застанале покрај чешмата и вентилот го затегаеме постепено!

Ако се занемари членот „акумулација“ во топлинскиот биланс (5), тогаш равенката (6) ќе изгледа вака:

$$w_W = \left[\frac{513,71 \exp(-0,0387 \cdot t)}{(T - T_{W, \text{влез}}) - 7,76 \exp(-0,0387 \cdot t)} \right] = w_W(t), \quad (6_1)$$

од што се гледа дека за протокот на водата би се пресметувале вредности поголеми за $513,71/483,68 = 1,062$, односно за 6,2% поголеми од претходните. Ова е така затоа што топлината што би ја задржувала водата за ладење (членот акумулација) сега треба да се одведува со дополнителна количина вода!

Варијантата со занемарена акумулација на топлина, изработена во POLYMATH, со извештај, резултати и графичко претставување е како што следи:

POLYMATH Results**Calculated values of the DEQ variables**

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0	0	60	60
Ca	2	0.1961545	2	0.1961545
R	0.0774	0.0075912	0.0774	0.0075912
V	0.4	0.4	0.4	0.4
UA	66.2	66.2	66.2	66.2
T	20	20	20	20
Delta	1.66E+04	1.66E+04	1.66E+04	1.66E+04
Twvlez	10	10	10	10
Q	513.936	50.405422	513.936	50.405422
Tw	12.236616	12.236616	19.238589	19.238589
Ww	229.78282	5.4559655	229.78282	5.4559655

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

[1] $d(\text{Ca})/d(t) = -R$

Explicit equations as entered by the user

[1] $R = 0.0387 \cdot \text{Ca}$

[2] $V = 0.4$

[3] $UA = 66.2$

[4] $T = 20$

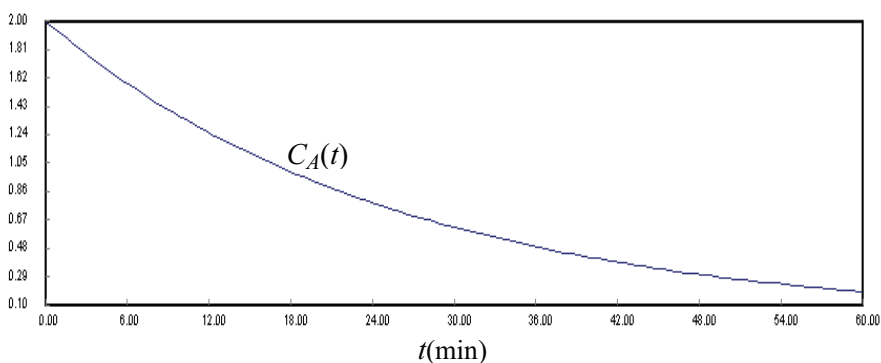
[5] $\Delta = 16600$

[6] $\text{Twvlez} = 10$

[7] $Q = \Delta \cdot R \cdot V$

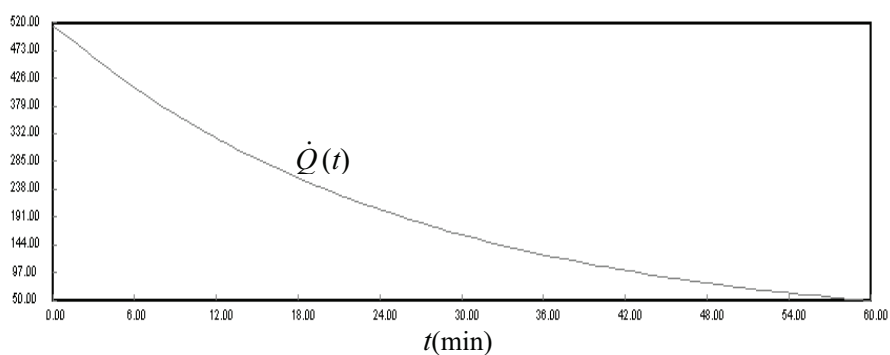
[8] $\text{Tw} = T - (Q/UA)$

[9] $Ww = (UA \cdot (T - \text{Tw})) / (\text{Tw} - \text{Twvlez})$

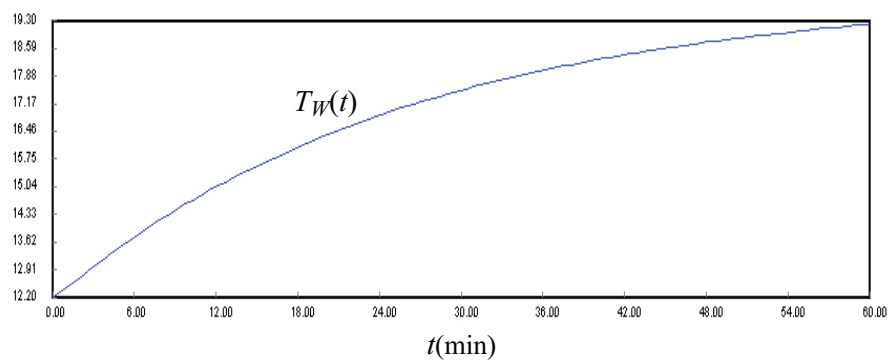


Временска промена на концентрацијата на реактантот, $C_A(t)$

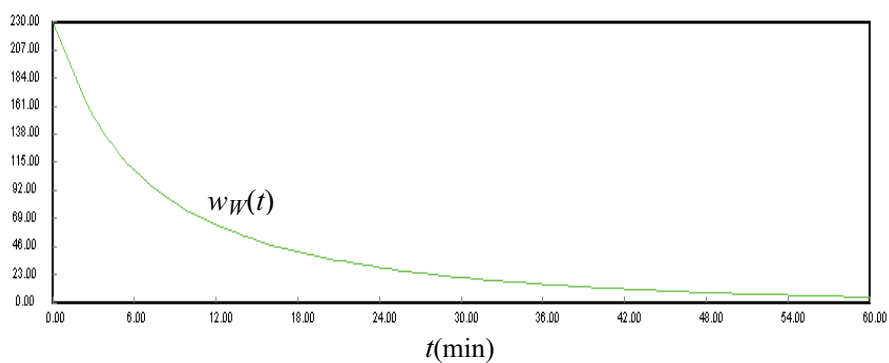
3. Неизотермен заржен реактор



Временска промена на топлинскиот проток, $\dot{Q}(t)$



Временска промена на температурата на водата во обвивката, $T_w(t)$



Временска промена на протокот на водата, $w_w(t)$

б) За варијантата на размена на топлината со медиум кој струи во змиевник потопен во реакторот, промените и претпоставките би биле следниве:

– Волуменот на реакционата смеса би се намалил за 25 ml поради просторот што го зазема змиевникот, $V_{\text{смеса}} = (400 - 25) \text{ ml} = 0,375 \text{ литри}$.

– Коефициентот на пренос на топлина би бил поголем, но за помала површина на топлинска размена на змиевникот би можело да се претпостави ист производ $UA = 66,2 \text{ (cal/min)/K}$.

– Протокот на водата за ладење се зема како $w_W = 450 \text{ g/min}$.

Во овој случај ќе се пресметува промената на разликата помеѓу влезната и излезната температура на водата за ладење со времето! Со други зборови, бидејќи се усвојува константен проток на водата за ладење, тогаш мора да се менува влезната температура, како последица на што ќе се менува и излезната температура! Значи, ќе се контролира температурата на медиумот на влезот во змиевникот. Да ги видиме релациите:

Топлинскиот биланс на реакторот, и за варијантата со размена на топлина со медиум кој струи во змиевник, е ист како во претходниот случај, тоа е равенката (46):

$$\dot{Q} = \Delta H_r (-r_A) V. \quad (46)$$

Согласно со вака напишаната равенка, топлинскиот проток е со знакот „минус“! Реакцијата е егзотермна, топлина се одведува од системот, а таа, според конвенцијата, е со знакот минус!

Тоа што е различно е примената на равенката (46), односно како ќе се дефинира топлинскиот проток: топлината што ќе се разменува ќе се менува со времето, но и по должината на змиевникот поради променливата температурна разлика $(T - T_W)$, исто така надолж змиевникот. Вкупно разменетата топлина во дадено време по целата должина на змиевникот ќе се претстави со интеграл, односно со равенката (51):

$$\dot{Q} = \int_0^L q dz = \int_0^L U a_z (T_a - T) dz. \quad (51)$$

Ако сакаме само информација за временската промена на топлинскиот проток, тогаш, во овој конкретен случај, ја приме-нуваме равенката (46). Се добива следнава релација за $\dot{Q}(t)$:

$$\begin{aligned} -\dot{Q}(t) &= (-\Delta H_r)(0,0387 C_A)V \\ &= 16600 \cdot 0,0387 \cdot 0,375 \cdot 2 \cdot \exp(-0,0387 \cdot t) \\ \dot{Q}(t) &= -481,815 \exp(-0,0387 \cdot t) \end{aligned} \quad (8)$$

Сега се поставува топлински биланс на водата за ладење со цел да се воспостават релациите за временските промени на температурата на водата на влезот и излезот од змиевникот. Топлинскиот биланс на водата за ладење е равенката (52):

$$-w_a C_{P,a} \frac{dT_a}{dz} - \dot{q} = 0. \quad (52)$$

Со комбинирање на равенките (51) и (52) се добива диференцијалната равенка (53),

$$w_a C_{P,a} \frac{dT_a}{dz} = -\dot{q} = -Ua_z(T_a - T), \quad (53)$$

чие решение е релацијата помеѓу влезната и излезната температура на водата за ладење:

$$T_{a,\text{излез}} = T + (T_{a,\text{влез}} - T)e^{-\alpha}; \quad \alpha = \frac{UA_{\text{вкупна}}}{w_a C_{P,a}}. \quad (55)$$

За да се исклучи $T_{a,\text{влез}}$ или $T_{a,\text{излез}}$, потребна е уште една релација која се добива преку равенката (56) и (55). Тоа е равенката (57),

$$\dot{Q} = w_a C_{P,a} \left((T_{a,\text{влез}} - T)(1 - e^{-\alpha}) \right). \quad (57)$$

Временската промена на температурата на медиумот на влезот во змиевникот се добива со комбинација на равенката на топлински биланс на реакторот (46) и равенката (57):

$$T_{a,\text{влез}} \equiv T_{a,\text{влез}}(t) = T + \frac{\Delta H_r(-r_A)V}{w_a C_{P,a}(1 - e^{-\alpha})}. \quad (58)$$

Временската промена на излезната температура на медиумот се добива со комбинација на равенките (55) и (58).

Прикажаната процедура за доаѓање до потребните равенки за пресметка на временските промени на температурата на водата на излезот (равенката (55)) и влезот (равенката (58)) од/во змиевникот, применета за условите во овој пример, е:

$$T_{W, \text{влез}} = T - \frac{(-\Delta H_r)(-r_A)V}{w_W C_{P,W} \left[1 - \exp\left(-\frac{UA}{w_W C_{P,W}}\right) \right]}, \quad (58)/(9)$$

$$T_{W, \text{излез}} = T - (T - T_{W, \text{влез}}) \exp\left(-\frac{UA}{w_W C_{P,W}}\right). \quad (55)/(10)$$

Равенките (9) и (10) со нумерички вредности за величините што ги содржат, а комбинирани со равенката (8), даваат форма подготвена за решавање:

$$\alpha = \frac{UA}{w_W C_{P,W}} = \frac{66,2}{450 \cdot 1} = 0,147$$

$$T_{W, \text{влез}} = T - \frac{481,815 \exp(-0,0387 \cdot t)}{450 \cdot 1 [1 - \exp(-0,147)]}$$

$$T_{W, \text{влез}} = 20 - 7,827 \exp(-0,0378 \cdot t) \equiv T_{W, \text{влез}}(t) \quad (9_1)$$

$$T_{W, \text{излез}} = T - (T - [T - 7,827 \exp(-0,0378 \cdot t)]) \exp(-0,147)$$

$$T_{W, \text{излез}} = 20 - 6,7567 \exp(-0,0378 \cdot t) \equiv T_{W, \text{излез}}(t) \quad (10_1)$$

Разликата помеѓу излезната и влезната температура на водата во змиевникот се добива со вадење на равенките (9₁) и (10₁):

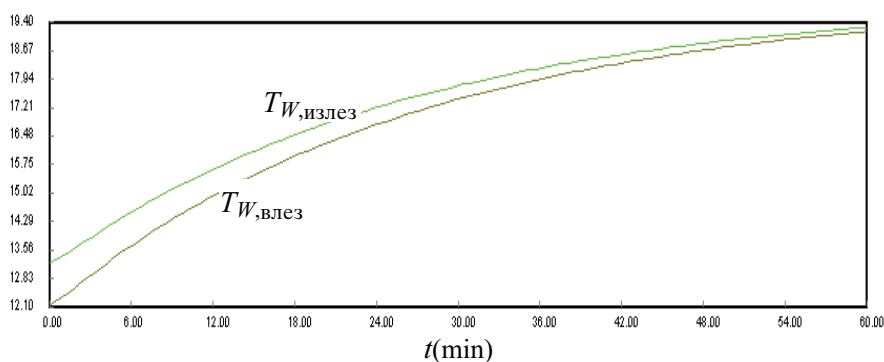
$$T_{W, \text{излез}} - T_{W, \text{влез}} = 1,071 \exp(-0,0387 \cdot t). \quad (11)$$

Забелешка: Зависноста за топлинскиот проток од времето може да се добие и со комбинација на изразите (56) и (11). Со оваа процедура пак ќе се добие изразот (8).

Податоците за влезната и излезната температура на водата за ладење, што ќе се пресметаат од равенките (9) и (10), се следните:

t (min)	0	5	10	15	20	30	40	50	60
$T_{W, \text{влез}}$ (°C)	12,17	13,52	14,64	15,56	16,325	17,48	18,27	18,82	19,19
$T_{W, \text{излез}}$ (°C)	13,24	14,40	15,36	16,16	16,82	17,82	18,50	18,97	19,295

Графички приказ на промената на $T_{W, \text{влез}}$ и $T_{W, \text{излез}}$ е даден на следнава слика:



Како што се гледа, температурната разлика се намалува со времето, додека секоја температура се зголемува. Само соодветна контрола на временската промена на температурата на водата на влезот во змиевникот ќе обезбеди изотермна работа на реакторот, во овој пример на температура од 20 °C!

4. НЕИЗОТЕРМЕН КОНТИНУИРАН ИДЕАЛЕН РЕАКТОР ОД РЕЗЕРВОАРСКИ ТИП СО МЕШАЊЕ (НЕИЗОТЕРМЕН CSTR)

Општите карактеристики и дизајн на изотермен реактор од типот на CSTR се дадени во вториот дел, во поглавјата 1 (1.4.2) и 4.

Колку за потсетување, битните карактеристики на овој тип реактор се: 1) моделот на струењето е со повратно мешање (backmix flow) – реакционата смеса присутна во реакторот е идеално мешана; 2) униформност на својствата на реакционата смеса во реакторот во секое време, што значи дека нема просторни промени; 3) сите својства се менуваат степенесто – дисконтинуирано во однос на влезната точка (влезната струја), но ќе бидат континуирани во излезната точка: излезната струја ги има истите својства како и реакционата смеса во реакторот; 4) времето на задржување на реакционата смеса во реакторот е средно време, бидејќи елементите што ја сочинуваат имаат различно време на престој во него; 5) како последица на карактеристиките 1) и 4), сите својства што се мерат се средни вредности во однос на сите елементи што ја сочинуваат смесата во реакторот или излезната струја; 6) иако реакторот е проточен, може да работи во стационарен и нестационарен режим; 7) протоците на влезната и излезната струја во/од реакторот се континуирани, но не мора да се еднакви и не мора да се со иста густина: волуменот на реакционата смеса присутна во реакторот е фиксен, но масата во тој волумен не мора да е фиксна; 8) енергијата на системот може да варира поради тоа што тој може да разменува топлина со околината, поради тоа што може да создава енергија (егзотермни реакции) или пак да ја троши сопствената енергија (ендотермни реакции) и бидејќи е проточен, енергијата се доведува/одведува со макроскопски проток.

Равенката на молскиот биланс, односно *равенката за дизајн на идеален CSTR*, беше изведена од општиот молски биланс

применет на макроскопски волумен на системот (колку што е волуменот на реакционата смеса во реакторот), бидејќи во овој тип реактор, како и во шаржниот реактор, нема просторни промени на својствата. Основните равенки за дизајн на CSTR (или молскиот биланс на учесник во реакцијата i) се изведени и дадени во вториот дел, во поглавјата 1 (1.4.2) и 4. Тоа се равенките (8а) за нестационарен режим на работа и (8б) за стационарен режим на работа на реакторот. За изведување на енергетскиот биланс на овој тип реактор равенките ќе бидат препишани со нов број:

а) нестационарен режим на работа:

$$F_{io} - F_i + r_i V = \frac{dn_i}{dt} = \frac{d(C_i V)}{dt}, \quad (59a)$$

б) стационарен режим на работа:

$$F_{io} - F_i + r_i V = 0. \quad (59b)$$

Ако реакцијата што се одвива во CSTR е проста (се опишува со една стехиометриска равенка и еден брзински израз), зависно од тоа која е реакцијата, равенките (59) со помош на стехиометријата се трансформираат во една операбилна обична диференцијална равенка или една алгебарска равенка. Поинаку, равенките (59) се применуваат на секој учесник во реакцијата и се добива систем од толку обични диференцијални равенки или систем од толку алгебарски равенки колку што се учесници во реакцијата.

За **изотермен процес** брзината на реакцијата ќе зависи само од составот, па равенката за дизајн (една или систем) ќе биде доволна за да се пресмета големината на реакторот за одреден (проектен) излезен ефект или да се пресмета учинокот на постоен реактор. Всушност, како одговор на решавање на равенките се добива информација за степенестата промена на концентрацијата на секој учесник (излезот од реакторот во однос на влезот) на избраната температура за изотермна работа (стационарен режим) или пак ќе се пресмета времето за постигнување стационарен режим на работа во реактор со познат волумен.

Кога процесот што се одвива во реакторот е **неизотермен**, односно со случувањето на реакцијата степенесто би се мену-

вала и температурата, тогаш **равенките за дизајн (59)** во себе ќе ја содржат и променливата температура. Температурата ќе биде вклучена во брзинските константи и во некои ситуации и во изразот за променлив волуменски проток! Оттука следува дека равенката за дизајн самата за себе нема да биде доволна за да се реши: таа за стационарен режим на работа на реакторот во себе ќе ги вклучува непознатите состав и температура, додека за нестационарен режим на работа таа ќе ги вклучува зависно променливите состав и температура од независно променливата време. Значи, за секој начин на работа на реакторот ќе биде потребна дополнителна информација за релацијата состав – температура или за релацијата состав–температура–време. Тоа е равенката за **енергетски биланс на CSTR**.

4.1. Енергетски биланс на неизотермен CSTR

Појдовната равенка за изведба на енергетскиот биланс на CSTR во применлива форма е општиот облик на равенката на енергетскиот биланс (15). Идеалното мешање на реакционата смеса во реакторот обезбедува униформност на сите својства, односно нема просторни промени на својствата на смесата присутна во реакторот. Според тоа, равенката (15) ќе биде применета на систем со макроскопски волумен (конечен), а тоа е волуменот на целата смеса присутна во реакторот.

Поаѓајќи од општиот облик на равенката на енергетски биланс,

$$\frac{dE_{\text{систем}}}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_{i=1}^N F_{io} H_{io} - \sum_{i=1}^N F_i H_i, \quad (15)$$

можат да се изведат две ситуации за CSTR: 1) нестационарен режим на работа на реакторот (транзиционен период односно период на пуштање на реакторот во работа сè до постигнување стационарен режим) и 2) стационарен режим на работа на реакторот (за континуираните реактори во однос на транзициониот период ова е неспоредливо долг период на работа на реакторот!). Во првиот случај равенката (15) ги задржува сите членови,

од што следува дека енергетскиот биланс е диференцијална равенка. Во вториот случај членот во равенката што ја дефинира акумулацијата на енергија исчезнува и таа се претвора во алгебарска равенка. И во двата случаја членовите во равенката (15), кои се однесуваат на протокот на енергија дефиниран со масениот проток на реакционата смеса, се однесуваат на влезот односно на излезот од реакторот.

4.1.1. Енергетски биланс на неизотермен CSTR во стационарен режим на работа

Изведбата на равенката на енергетски биланс на неизотермен стационарен CSTR во применлива форма започнува со редуцирање на општиот облик на равенката на енергетски биланс (15). Се исклучува членот брзина на акумулација на енергија и се добива општ облик на равенката на енергетски биланс за стационарен CSTR,

$$0 = \dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_{i=1}^N F_{io} H_{io} - \sum_{i=1}^N F_i H_i. \quad (60)$$

Следниот чекор е равенката (60) да се комбинира со молскиот биланс (59б). Се добива следнава равенка:

$$0 = \dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_{i=1}^N F_{io} H_{io} - \sum_{i=1}^N F_{io} H_i - V \sum_{i=1}^N r_i H_i. \quad (61)$$

Во равенката (61) се применуваат: 1) стехиометриската корелација за брзините во однос на избраниот реактант A , 2) температурната зависност на молските енталпии и 3) дефиницијата за топлината на реакција:

$$\frac{r_i}{\nu_i} = \frac{r_A}{\nu_A} \Rightarrow r_i = \frac{\nu_i}{(-\nu_A)} (-r_A)$$

$$H_i(T) = H_i^o(T_o) + \int_{T_{i,o}}^T C_{P,i}(T) dT;$$

$$H_{io} \equiv H_i^o(T_o); \quad H_i \equiv H_i(T);$$

$$H_{io} - H_i = - \int_{T_{i,o}}^T C_{P,i}(T) dT ;$$

$$\Delta H_r = \frac{1}{(-\nu_A)} \sum_{i=1}^N \nu_i H_i .$$

Се извршува замена,

$$0 = \dot{Q} - \dot{W}_s - \sum_{i=1}^N F_{io} \int_{T_{i,o}}^T C_{P,i}(T) dT - V(-r_A) \frac{1}{(-\nu_A)} \sum_{i=1}^N \nu_i H_i ,$$

и се добива конечната форма:

$$0 = \dot{Q} - \dot{W}_s - \sum_{i=1}^N F_{io} \int_{T_{i,o}}^T C_{P,i}(T) dT + (-\Delta H_r)(-r_A)V . \quad (62)$$

Сепак, потсетувајќи се на веќе познатиот однос $\theta_i = F_{io} / F_{Ao}$, потоа земајќи дека влезната температура T_o е иста за сите учесници во реакцијата и дека членот $\dot{W}_s$ може да се занемари во однос на другите членови во енергетскиот биланс, равенката (62) ќе го добие следниов облик:

$$0 = \dot{Q} - F_{Ao} \sum_{i=1}^N \int_{T_o}^T \theta_i C_{P,i}(T) dT + (-\Delta H_r)(-r_A)V . \quad (63)$$

Енергетскиот биланс за стационарен CSTR, преку температурата како интензивна варијабла, е равенката (63). **Тоа е алгебарска равенка** и таа е појдовна равенка за решавање проблеми на неизотермен CSTR за кој и да е начин на размена на топлина. Во оваа равенка топлинските капацитети на сите компоненти во реакциониот систем, како и топлината на реакцијата, се заменуваат преку нивните температурни зависимости. Тоа се главно добро познатите полиномни форми:

$$C_{P,i}(T) = a_i + b_i T + c_i T^2 + \dots$$

$$C_{P,i}(\Delta H_r(T) = \Delta H_r(T_R) + \int_{T_R}^T \Delta C_P(T) dT.$$

Пред да се решава равенката (63) се извршува назначеното интегрирање на членот кој ја опишува топлината носена со протокот, како и интегрирањето во изразот за топлината на реакција.

Споредбата на равенката (63) со појдовната равенка на енергетскиот биланс за стационарен CSTR (равенката (60)) води до констатацијата дека сите членови во равенката (63) опишуваат одреден квалитет на топлина: топлински проток додаван во системот од околината или топлина што се разменува помеѓу реакционата смеса и медиумот за загревање/ладење, потоа разлика на топлинските протоци на влезот и излезот од реакторот со масениот проток или топлина носена со протокот и топлина што се ослободува или троши со реакцијата, или едноставно топлина на реакцијата! Оттука равенката (63) може да се нарече **равенка на џоулинови биланс на стационарен CSTR**.

Конечно, равенката (63) и равенката на молските биланси (59б) мора да се решаваат симултано, бидејќи содржат $1 + N$ непознати – температурата и молските протоци на сите учесници во реакцијата. Притоа, да се потсетиме, изразот за брзина на реакција вклучува брзински константи кои се температурни зависности и концентрации на учесниците во реакцијата од кои таа зависи. Концентрациите се во одредена релација со молските протоци.

За џоулинови реакции системи, кога составот во однос на секој учесник во реакцијата може да се изрази преку степенот на конверзија на лимитирачкиот реактант, ќе биде доволна само една равенка на молскиот биланс – равенката за тој реактант. Исто така, и брзината на реакцијата во однос на концентрациите ќе биде изразена преку степенот на конверзија. Во вакви ситуации – прости реакции системи, проблемите поврзани со неизотермна работа на стационарен CSTR ќе се решаваат со примена на само две алгебарски равенки: равенката на молскиот

биланс на реактантот и топлинскиот биланс. Во изрази на конверзија системот од двете равенки ќе изгледа вака:

– равенката на молскиот биланс:

$$F_{Ao}X = (-r_A)V, \quad (64)$$

– равенката на топлинскиот биланс:

$$0 = \dot{Q} - F_{Ao} \sum_{i=1}^N \int_{T_{i,o}}^T \theta_i C_{P,i}(T) dT + (-\Delta H_r) F_{Ao} X \quad (65)$$

односно

$$F_{Ao}X = \frac{\dot{Q} - F_{Ao} \sum_{i=1}^N \int_{T_{i,o}}^T \theta_i C_{P,i}(T) dT}{\Delta H_r}. \quad (65)$$

Може да се констатира дека двете равенки, (64) и (65), претставуваат **две посебни зависности конверзија – темперира-иура!** Двете непознати, конверзијата и температурата, можат да се определуваат од секоја равенка посебно со задавање вредности за едната од нив! Кога би се решавале на овој начин, би се поставило прашањето: Кое е решението? Одговорот е: Решение е оној пар вредности конверзија–температура кој ги задоволува двете равенки! Оттука повторно констатацијата дека за проблемите поврзани со неизотермен стационарен CSTR двете алгебарски равенки, (64) и (65), треба да се решаваат симултано.

Забелешка: Членот $\dot{Q}$ во равенките на енергетскиот или топлинските биланси, согласно со начинот на размена на топлина, се изразува преку општиот коефициент на пренос на топлина, површината на топлинска размена и погонската сила за преносот на топлина која се дефинира преку температурите на реакционата смеса и медиумот за загревање/ладење.

4.1.2. Топлински биланс на неизотермен стационарен CSTR преку средни вредности за C_p на смесата

Кога се познати податоците за густината и топлинскиот капацитет на реакционата смеса и за топлината на реакцијата и кога тие вредности не се менуваат битно со промената на тем-

пературата, тогаш општата форма на топлинскиот биланс за стационарен CSTR изразена со зборови, за систем со макроскопска контролирана зафатнина V , изгледа вака:

$$0 = \left[\begin{array}{c} \text{Топлински} \\ \text{проток кон} \\ \text{системот од} \\ \text{околината} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Проток на} \\ \text{топлина на} \\ \text{влезот во} \\ \text{системот} \\ \text{со масениот} \\ \text{проток} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Проток на} \\ \text{топлина на} \\ \text{излезот од} \\ \text{системот со} \\ \text{масениот} \\ \text{проток} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Брзина на} \\ \text{генерирање} \\ \text{топлина} \\ \text{во системот} \\ \text{со случување} \\ \text{на реакција} \end{array} \right]$$

Со замена на зборовите со симболи се добива равенката:

$$0 = \dot{Q} + \nu \rho_{\text{смеса}} \tilde{C}_{P, \text{смеса}} (T_o - T) + (-\Delta H_r)(-r_A)V . \quad (66)$$

Во равенката (66) T е температура на излезот од реакторот, додека топлинскиот капацитет на реакционата смеса се однесува на единица маса.

Топлинскиот биланс (66) е алгебарска равенка и се решава симултано со равенката на молскиот биланс за реактантот A , како равенката (59б) или како равенката (64).

Забелешка: Во поглавјата што следат се разгледуваат различните начини на работа на стационарен CSTR, и тоа од аспект на размена на топлина. Тоа се двата случаја со неизотермна работа: 1) Случајот кога топлинските ефекти на реакцијата се силно изразени, додека размената на топлина со околината е лимитирана. Во овој случај температурата на реакционата смеса ќе се менува поради топлинските ефекти од реакцијата, но истовремено и ќе се контролира. Станува збор за **неизоџермна работња со размена на џојлина или неизотермна неадијабајска работња на реакџорот**. 2) Случајот на **адијабајска работња на реакџорот**, кога целокупната топлина на реакцијата што се ослободува (егзотермни реакции) или троши (ендотермни реакции) при стационарен режим на работа целосно се носи со масениот проток. Затоа при адијабатска работа на реакторот температурната разлика влез–излез е најголема. Третиот начин на работа на CSTR е кога во реакторот се случува реакција со силно изразени топлински ефекти, но работата на реакторот треба да се одвива при константна температура. Станува збор за „**изотермна работња на реакџорот**“ која може да се оствари само со контролирана размена на топлина согласно со енергетскиот биланс.

4.1.3. Енергетски биланс на неизотермен CSTR во нестационарен режим на работа

Периодот од почетокот на работата на CSTR до постигнување стационарен режим на работа на реакторот е *преоден (транзиционен) период на работа на CSTR* (startup of a CSTR). Во овој период сите својства на реакциониот систем се временски зависни, односно станува збор за *нестационарен режим на работа на CSTR*. Но поради идеалното мешање на смесата присутна во реакторот, вредностите на сите својства во смесата (вклучувајќи го и излезот од реакторот) во даден момент ќе бидат исти. Тоа што треба да се пресмета е времето на транзициониот период, односно времето за постигнување стационарен режим на работа на реакторот. За таа цел, за неизотермен CSTR нема да бидат доволни равенките на молските биланси на учесниците во реакцијата, равенките (59a), бидејќи тие вклучуваат $1 + N$ променливи – температурата и молските протоци (или составот) – од времето t . Равенката која ги вклучува истите променливи како функција од времето е равенката на енергетски биланс на нестационарен CSTR.

Изведбата на равенката на енергетски биланс за нестационарен CSTR започнува со општиот облик на равенката на енергетскиот биланс,

$$\frac{dE_{\text{систем}}}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_{i=1}^N F_{io} H_{io} - \sum_{i=1}^N F_i H_i. \quad (15)$$

Равенката (15) се применува на макроскопски волумен на системот, бидејќи и неизотермниот нестационарен CSTR подразбира униформност на својствата во секоја точка на реакционата смеса присутна во реакторот и на неговиот излез. Членовите во равенката (15) кои се однесуваат на протокот на енергијата на влезот и излезот од системот, дефинирани со масениот проток на реакционата смеса, се однесуваат на влезот односно на излезот од реакторот.

Понатаму, се развива членот брзина на акумулација како што беше покажано при изведбата на равенката на енергетскиот биланс на шаржен реактор (равенките (13) и (19)). Со занема-

рување на промените на вкупниот притисок и волуменот на реакционата смеса во реакторот со времето, што е природно за проточниот CSTR, равенката (19) се редуцира, па се добива равенката (20),

$$\frac{dE_{\text{систем}}}{dt} = \sum_{i=1}^N n_i \frac{dH_i}{dt} + \sum_{i=1}^N H_i \frac{dn_i}{dt}. \quad (20)$$

Во равенката (20) промените на молските енталпии со времето се заменуваат со временска промена на температурата:

$$\frac{dH_i}{dt} = C_{P,i} \frac{dT}{dt}, \quad (21)$$

а временските промени dn_i/dt со равенките на молските биланси:

$$F_{io} - F_i + r_i V = \frac{dn_i}{dt} = \frac{d(C_i V)}{dt}. \quad (59a)$$

Се комбинираат (20), (21) и (59a):

$$\frac{dE_{\text{систем}}}{dt} = \sum_{i=1}^N n_i C_{P,i} \frac{dT}{dt} + \sum_{i=1}^N H_i (F_{io} - F_i + r_i V). \quad (20_{\text{CSTR}})$$

Сега се комбинираат равенките (15) и (20_{CSTR}):

$$\sum_{i=1}^N n_i C_{P,i} \frac{dT}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}_s - \sum_{i=1}^N F_{io} (H_i - H_{io}) - V \sum_{i=1}^N r_i H_i. \quad (67)$$

За средување на равенката (67) се применува истата процедура како за средување на равенката (61). Се добива равенка аналогна на равенката (62):

$$\sum_{i=1}^N n_i C_{P,i} \frac{dT}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}_s - \sum_{i=1}^N F_{io} \int_{T_{io}}^T C_{P,i}(T) dT + (-\Delta H_r)(-r_A) V$$

или (68)

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_s - \sum_{i=1}^N F_{io} \int_{T_{io}}^T C_{P,i}(T) dT + (-\Delta H_r)(-r_A) V}{\sum_{i=1}^N n_i C_{P,i}}.$$

Енергетскиот биланс за нестационарен CSTR, преку температурата како интензивна варијабла, **е равенката (68)**. Тоа е **диференцијална равенка** и се решава заедно со равенките на молските биланси со цел да се пресмета времето за постигнување стационарен режим на работа на реакторот или да се определи должината на транзициониот период. И оваа равенка ги подразбира температурните зависимости на топлинските капацитети на сите компоненти во реакциониот систем, како и топлината на реакцијата.

Уште една многу честа варијанта на равенката (68) е равенката преку средни вредности за топлинските капацитети:

$$\sum_{i=1}^N n_i \tilde{C}_{P,i} \frac{dT}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}_s - \sum_{i=1}^N F_{i0} \tilde{C}_{P,i} (T - T_{i,0}) + (-\Delta H_r)(-r_A) V$$

или (69)

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_s - \sum_{i=1}^N F_{i0} \tilde{C}_{P,i} (T - T_{i,0}) + (-\Delta H_r)(-r_A) V}{\sum_{i=1}^N n_i \tilde{C}_{P,i}}.$$

Во равенките (69) топлината на реакцијата се заменува со:

$$\Delta H_r(T) = \Delta H_r(T_R) + \Delta \tilde{C}_P (T - T_R); \quad \Delta \tilde{C}_P = \frac{1}{(-v_A)} \sum_{i=1}^N v_i \tilde{C}_{P,i}.$$

Сите членови во равенките (68) и (69) опишуваат одреден квалитет на топлина, па затоа тие се препознаваат и како **топлински биланси за нестационарен CSTR**.

Забелешки:

1) Во равенките на топлинските биланси за реакции во течна фаза, кога ΔC_P е мало и може да се занемари, често се користи следнава апроксимација:

$$\sum n_i C_{P,i} \cong \sum n_{i0} C_{P,i} = n_{A0} \sum \theta_i C_{P,i} = n_{A0} C_{P,\text{смеса}}.$$

2) Сумата од производи на топлинските капацитети и количините на учесниците во реакциониот систем изразени во мо-

лови може да се прикаже преку молските концентрации. Тоа е случај кога равенките на молските биланси се изразуваат преку молските концентрации. Релацијата е следнава:

$$\sum_{i=1}^N n_i C_{P,i} = V \sum_{i=1}^N C_i C_{P,i}.$$

3) Членот $\dot{Q}$ во равенките (68) и (69) се изразува согласно со начинот на размена на топлина.

4) Изведените равенки на топлинските биланси за нестационарен CSTR секако се однесуваат на простите реакциони системи: членот кој се дефинира преку топлината на реакцијата вклучува топлина на само една реакција!

5) Равенките (68) и (69) се решаваат заедно со равенките на молските биланси (59a). Тие заедно сочинуваат систем од обични диференцијални равенки за чие решавање е потребен почетен услов, а тоа се иницијалните количини или концентрациите на учесниците во реакцијата присутни во реакторот пред неговиот старт, како и почетната температура. Во реакторот на стартот реактантите можат, но не мораат да се присутни! Покрај иницијалните услови, за решавање на равенките мора да се познати и условите на влезот во реакторот: протоци, состав, температура! И секако ќе биде потребен солвер за диференцијални равенки.

6) Топлинските биланси (68) и (69) се применливи и за комплексните реакции (симултано случување на повеќе реакции). Во такви околности членот кој се дефинира преку топлината на реакцијата ќе ги вклучи топлините на секоја реакција и би изгледал вака: $\sum (-\Delta H_{r,j})(-r_{A,j})V$, каде што j е ознака на индивидуална реакција.

7) Топлинските биланси (68) и (69) се применливи и за **полухаржен реактор**. Тоа што би било различно е коректно изразување на сумата дефинирана со влезните протоци: ќе се појави само протокот на континуирано додаваниот реактант или пак тој член ќе исчезне за случај кога континуирано се одведува еден од продуктите. Исто така, внимателно треба да бидат применети равенките на молските биланси.

4.2. Адијабатски стационарен CSTR

Под овој термин се подразбира неизотермна работа на CSTR во стационарен режим под услови кога не се разменува топлина помеѓу реакционата смеса и околината (медиумот за загревање или ладење). Со други зборови, реакторот е идеално изолиран. Ако се занемари и работата на мешачот во однос на другите членови на топлинскиот биланс, тогаш равенката која ја опишува адијабатската работа на реакторот е редуцираната форма на равенката (62):

$$\dot{Q} = 0; \quad \dot{W}_s \approx 0$$

$$0 = - \sum_{i=1}^N F_{i0} \int_{T_{i,0}}^T C_{P,i}(T) dT + (-\Delta H_r)(-r_A)V \quad (70)$$

или пак редуцираната форма на равенката (63) ($\theta_i = F_{i0} / F_{A0}$ и $T_{i,0} = T_0$):

$$0 = - F_{A0} \sum_{i=1}^N \int_{T_0}^T \theta_i C_{P,i}(T) dT + (-\Delta H_r)(-r_A)V. \quad (71)$$

Топлинскиот биланс за стационарен адијабатски CSTR е равенката (70) или (71).

Во равенките на топлинските биланси (70) или (71) се извршуваат следниве замени:

1) Топлинските капацитети се изразуваат преку нивните температурни зависимости (познатите полиномни форми) и потоа се извршува назначеното интегрирање:

$$F_{A0} \sum_{i=1}^N \int_{T_0}^T \theta_i C_{P,i}(T) dT = F_{A0} F_1(T).$$

2) Топлината на реакцијата се заменува со нејзината температурна зависност (преку температурните зависимости на топлинските капацитети) и се извршува интегрирањето:

$$\Delta H_r(T) = \Delta H_r(T_R) + \int_{T_R}^T \Delta C_P(T) dT = F_2(T).$$

3) Во равенката на топлинскиот биланс се заменува молскиот биланс на реактантот A во изрази на конверзијата:

$$F_{Ao} - F_A + r_A V = 0; \quad X = \frac{F_{Ao} - F_A}{F_{Ao}} \Rightarrow (-r_A)V = F_{Ao}X.$$

4) Се добива следнава форма на топлинските биланси, односно следнава релација помеѓу температурата и конверзијата:

$$X \equiv X_{EB} = \frac{F_1(T)}{-F_2(T)}. \quad (72)$$

Очигледно е дека равенката (72) самата за себе претставува точно одредена зависност помеѓу температурата и конверзијата и дека оваа релација зависи само од составот и температурата на влезната струја! Секое решение на равенката (72) претставува определен пар вредности X - T кои ги претставуваат температурата и конверзијата во реакционата смеса присутна во реакторот и исто така во излезната струја. Според тоа, *секој пар вредности X_{EB} - T може да биде решение на идеален адијабатски стационарен CSTR, односно да претставува адијабатска операциона точка на реакторот!*

5) Меѓутоа, кој пар вредности X - T е вистинското решение за реакторот се определува со решавање на равенката за дизајн на реакторот која, исто така, претставува зависност помеѓу температурата и конверзијата:

$$(-r_A)V = F_{Ao}X; \quad (-r_A) = f(T, X)$$

$$X \equiv X_{MB} = \frac{V}{F_{Ao}} f(T, X) \quad (73)$$

Зависноста помеѓу температурата и конверзијата добиена преку молскиот биланс на реактантот A , равенката (73), е уште една точно определена релација X - T . Произлегува дека *со решавањето на равенката (73) самата за себе повторно ќе се добиваат парови вредности X_{MB} - T , при што секој пар може да претставува решение или операциона точка за реакторот*, но само еден пар ќе го претставува вистинското решение! Кој е тој пар вредности? Одговорот е: оној кој ги задоволува двете равенки: (72) и (73)!

При дизајнирање или анализа на адијабатски CSTR имаме две ситуации: 1) *Кога се пресметува потребната големина на реакторот* за зададена, проектирана, конверзија и за познат состав и проток на влезната струја, парот вредности $X-T$, или адијабатската операциона точка, се избира преку равенката (72). 2) *Кога е на располагање CSTR со одредена големина*, тогаш адијабатската операциона точка се определува така што се наоѓа парот вредности $X-T$ кој ги задоволува двете зависимости, односно двете равенки, (72) и (73). Значи, во вториов случај решението е ограничено со големината на реакторот и протокот на влезната струја!

Разликата помеѓу равенките (72) и (73) е следнава: **релацијата $X_{EV}-T$** , зависно од топлинскиот ефект на реакцијата, претставува крива или права со позитивен (егзотермни реакции) или негативен (ендотермни реакции) наклон. Од другите проектни варијабли таа ги вклучува само составот и температурата на влезната струја, па според тоа не зависи ниту од големината на реакторот ниту од протокот; **релацијата $X_{MV}-T$** , независно од топлинските ефекти на реакцијата, секогаш ќе претставува растечка крива. Таа ги вклучува и протокот и големината на реакторот, но нема да зависи од температурата на влезната струја.

Од својствата на **релациите $X-T$ (72) и (73)** произлегуваат следниве заклучоци: 1) *За ендотермните реакции* овие релации прикажани графички се со спротивен наклон, поради што тие ќе имаат **едно единствено решение** во просторот за дизајн на разгледуваната реакција, односно **еден пресек**. 2) *За егзотермните реакции* овие релации прикажани графички во просторот за дизајн на разгледуваната реакција се со наклони во позитивна смисла, што имплицира дека помеѓу нив се можни **повеќе пресеци, односно повеќе од едно решение!** И со оглед на тоа дека топлинскиот биланс не ги вклучува волуменот на реакторот и волуменскиот проток, додека молскиот биланс не ја вклучува влезната температура, **бројот на решенија ќе зависи точно од изборот на влезната темпериатура T_o , волуменското време $\tau = V/v_o$ и составот на влезната струја**. Ваков карактер на релациите $X-T$ (72) и (73) за егзотермна реакција упатува на можноста да се интервенира во условите на влезот или во големината на реакторот за да се постигнат саканите ефекти со адијабатска работа на CSTR.

За адијабатска работа на CSTR, за реакции за кои тој-линскиот капацитет на учесниците во реакцијата можат да се земат како средни вредности и кога температурата е иста за сите компоненти што ја сочинуваат влезната струја, како и за случај кога специфичната топлина е дадена во однос на реакционата смеса, се добиваат следниве форми на топлински биланси:

Од равенките (70) и (71) се добиваат равенките:

$$0 = - \sum_{i=1}^N F_{i0} \tilde{C}_{P,i} (T - T_{i0}) - [\Delta H_r(T_R) + \Delta \tilde{C}_P (T - T_R)] (-r_A) V \quad (74)$$

или

$$0 = - F_{A0} \sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i} (T - T_o) - [\Delta H_r(T_R) + \Delta \tilde{C}_P (T - T_R)] (-r_A) V. \quad (75)$$

Равенката (75) во изрази на конверзија се добива со замена на молскиот биланс на реактантот A , $F_{A0} X = (-r_A) V$, и изгледа вака:

$$X \equiv X_{EB} = \frac{\sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i} (T - T_o)}{-[\Delta H_r(T_R) + \Delta \tilde{C}_P (T - T_R)]}. \quad (76)$$

Равенката (76) веројатно ќе биде најмногу применуваната форма на топлински биланс за прости реакциони системи во адијабатски CSTR. Од друга страна, равенката (76) е идентична со равенката на топлинскиот биланс за адијабатска работа на шаржен реактор, т.е. со равенката (43)! Не е за изненадување: овој биланс не вклучува протоци или количини, туку само состав и влезна температура (CSTR), односно состав и температура на почетокот (шаржен)! И составот и температурата се интензивни варијабли! Разликата е во тоа што кај шаржниот реактор беше потребна целата X - T операциона линија за да се изврши интегрирањето на равенката за дизајн, додека тука, кај CSTR, е потребна само една точка од оваа X - T зависност, т.е. операционата точка!

Од равенката (66) би се добила следнава форма на топлинскиот биланс за адијабатска работа на CSTR:

$$0 = \nu \rho_{\text{смеса}} \tilde{C}_{P,\text{смеса}} (T_o - T) + (-\Delta H_r)(-r_A)V$$

$$(-r_A)V = F_{Ao}X$$

$$X \equiv X_{EB} = \frac{\nu \rho_{\text{смеса}} \tilde{C}_{P,\text{смеса}}}{-F_{Ao}[\Delta H_r(T_R) + \Delta \tilde{C}_P(T - T_R)]} (T - T_o) \quad (77)$$

Забелешка: Анализата и наоѓањата за равенката (76) се применуваат и за равенката (77).

Ако членот $\Delta \tilde{C}_P(T - T_R)$ во именителот во равенките (76) или (77) се занемари во однос на вредноста $\Delta H_r(T_R)$, тогаш зависноста помеѓу конверзијата и температурата стануваат линеарни. Графичкиот приказ на вакви линеарни зависимости во планот $X-T$ се прави линии со позитивен (егзотермни реакции) или негативен наклон (ендотермни реакции) и се со почеток на $X = 0$ и $T = T_o$. Кога е во прашање егзотермна реакција, линеарната зависност со позитивен наклон може да даде еден или повеќе пресеци со кривата $X_{MB}(T)$ нацртана во истиот график, додека за ендотермна реакција линеарната зависност со негативен наклон ќе даде само еден пресек со кривата $X_{MB}(T)$.

Линеарните зависимости помеѓу конверзијата и температурата се користат и за процена на најголемата можна разлика на температурата што би се остварила со случувањето на реакцијата во адијабатскиот CSTR. Тоа е разликата помеѓу влезната температура и температурата на излезот од реакторот, т.е. најголемиот $\Delta T \equiv \Delta T_{\text{адијабатска}}$.

Најголемите адијабатски температурни разлики се пресметуваат за $X = 1,0$ (иреверзибилни реакции) и $X = X^*$ (реверзибилни реакции, пресек помеѓу рамнотежната линија $X^*(T)$ и адијабатската линија согласно со равенките (76) или (77)). Ова имплицира дека тие се и последните можни решенија за CSTR, односно последните можни оперативни точки по линијата $X_{EB} = f(T)$ согласно со равенките (76) или (77).

Изборот на формата на топлинскиот биланс за адијабатски CSTR ќе зависи од расположливите податоци за термохемиските својства на реакциониот систем.

4.3. Изотермен стационарен CSTR со размена на топлина

Изотермен стационарен CSTR значи дека влезната и излезната температура во/од реакторот треба да се исти, односно дека треба да се обезбеди да бидат исти и покрај присутните топлински ефекти од реакцијата што се случува во него. Контролата на константна температура се изведува со размена на топлина помеѓу реакционата смеса и медиумот предвиден за таа намена.

Кај CSTR размената на топлина помеѓу реакционата смеса и медиумот се остварува на два начина: 1) медиумот струи во обвивката со која е опкружен реакторот или 2) медиумот струи во змиевник поставен во реакторот. Станува збор за две изведби на топлински разменуваач во комбинација со реакторот како што беше покажано на сликите 3-а) и 3-б).

Што се однесува до пресметката на потребната големина на реакторот, за да се оствари одреден излезен ефект со изотермно изведена реакција, ќе биде доволна равенката за дизајн на стационарен CSTR или равенките на молските биланси за учесниците во реакцијата. Кога пак на располагање е CSTR со познат волумен, за пресметка на учинокот на реакторот со изотермна работа пак е доволна само равенката за дизајн. Но дизајнот на реакторот или анализата на работата на постојниот реактор со изотермна работа не се завршени само со оваа пресметка. За комплетен дизајн е потребно да се определат условите на размена на топлина и да се пресметаат протокот и температурите на медиумот, како и површината на топлинска размена. Според тоа, покрај равенката за дизајн на стационарен CSTR ќе бидат потребни и равенката на топлинскиот биланс за реакторот, како и равенката на топлинскиот биланс на медиумот.

Топлинскиот биланс за изотермен стационарен CSTR е редуцираната форма на топлинскиот биланс даден со равенките (62) или (63):

$$T_o = T_{\text{излез}} = T = \text{const.}; \quad \sum_{i=1}^N F_{io} \int_{T_{i,o}}^T C_{P,i}(T) dT = 0; \quad \dot{W}_s \approx 0;$$

$$\dot{Q} = \Delta H_r (-r_A) V. \quad (78)$$

Како што се гледа, со равенката на топлинскиот биланс за стационарен изотермен CSTR, равенката (78), за температурата избрана за изотермна работа на реакторот се пресметува точно протокот на топлина што треба да се доведува/одведува во/од реакционата смеса во реакторот за да се обезбеди изотермната работа. За ендотермните реакции тоа е топлината што од околината (медиумот) треба да се доведува во реакционата смеса, додека за егзотермните реакции тоа е топлината што од реакционата смеса треба да се одведува во околината (медиумот) во единица време.

Протокот на топлина, односно количината на топлина во единица време $\dot{Q}$ се пресметува со примена на равенката за дизајн на стационарен CSTR (на пример равенката (64)) и со примена на изразот за топлината на реакцијата како зависност од температурата, на следниов начин:

1) Независно од тоа дали се пресметуваат потребниот волумен на реакторот за зададена излезна конверзија или, обратно, излезната конверзија за познат волумен, таа релација волумен-состав за избраната температура за изотермна работа на реакторот се пресметува со равенката (64):

$$\begin{aligned} T = \text{const.}, \quad (-r_A)_T &= f(\text{состав}) \equiv f(X), \\ (-r_A)V &= F_{Ao}X. \end{aligned} \quad (64)$$

2) Топлината на реакцијата на температура избрана за изотермна работа на реакторот на $T = \text{const.}$ се пресметува вака:

$$\Delta H_r(T) = \Delta H_r(T_R) + \int_{T_R}^T \Delta C_P(T) dT$$

или преку средни вредности на топлинските капацитети:

$$\Delta H_r(T) = \Delta H_r(T_R) + \Delta \tilde{C}_P (T - T_R).$$

3) Откако е пресметан топлинскиот проток $\dot{Q}$ со примена на равенката на топлинскиот биланс (78), останува да се поста-

ват условите за медиумот и површината на топлинската размена со кои ќе се обезбедува таков проток на топлина.

За дефинирање на топлинскиот проток преку општиот коефициент на пренос на топлина, површината на топлинска размена и температурната разлика помеѓу реакционата смеса и медиумот, за услови на размена на топлина како на сликата 3 се користат истите изведби како за шаржен реактор! Овие два типа реактори се со иста конструкција! Користејќи ги истите претпоставки за моделот на струење на медиумот во обвивката или змиевникот, топлинскиот проток се дефинира со равенката (51):

$$\dot{Q} = \int_0^{H/L} \dot{q} dz = \int_0^{H/L} U a_z (T_a - T) dz. \quad (51)$$

Забелешка: H или L во горната граница на интегралот означуваат висина на обвивката, односно должина на змиевникот.

Топлинскиот биланс на медиумот, со оглед на промената на неговата температура во просторот низ кој струи, од влезот до излезот, се претставува со диференцијалната равенка (52):

$$-w_a C_{P,a} \frac{dT_a}{dz} - \dot{q} = 0. \quad (52)$$

Равенката (52) претпоставува стационарен режим на пренос на топлина од струјата на медиумот кон сидовите на обвивката/змиевникот.

Со комбинирање на равенките (51) и (52) се добива диференцијалната равенка (53), која се решава со раздвојување на променливите во граници кои го дефинираат влезот и излезот на струјата на медиумот. Како резултат на решението, положбата z се исклучува како варијабла. Се добива релацијата помеѓу температурите на медиумот на влезот и излезот од просторот предвиден за него (обвивка или змиевник). Тоа е равенката (54), односно (55):

$$T_{a,\text{излез}} = T + (T_{a,\text{влез}} - T)e^{-\alpha}; \quad \alpha = \frac{UA_{\text{вкупна}}}{w_a C_{P,a}}. \quad (55)$$

Но во равенката (55) се појавуваат условно 3 непознати: влезната и излезната температура и протокот на медиумот. Тие

мора да бидат со такви вредности да ја задоволат равенката (78)! Може, на пример, да се претпостави влезната температура, и тоа повисока (ендотермни реакции) или пониска (егзотермни реакции) од познатата температура на реакционата смеса која треба да се одржува константна. Но и понатаму остануваат за пресметување две непознати: излезната температура и протокот на медиумот. Потребната уште една равенка која ќе го вклучува пресметаниот топлински проток од равенката (78) е равенката (56):

$$\dot{Q} = w_a C_{P,a} (T_{a,\text{влез}} - T_{a,\text{излез}}). \quad (56)$$

Со комбинацијата на равенките (56) и (55) е добиена равенката (57):

$$\dot{Q} = w_a C_{P,a} ((T_{a,\text{влез}} - T)(1 - e^{-\alpha})). \quad (57)$$

Како што се гледа од равенката (57), со познат топлински проток $\dot{Q}$ се балансира помеѓу протокот на медиумот и неговата влезна температура: на пример, се задава влезната температура, потоа се пресметува протокот на медиумот, додека излезната температура мора да биде таква да ја задоволи равенката (55)!

Честопати равенката (56) се заменува со добро познатата равенка за протокот на топлина од топлинскиот разменуваач кон реакторот, дадена преку средната логаритамска температурна разлика. Со замена на $w_a C_{P,a}$ во равенката (56) преку изрази на коефициентот на пренос на топлина, површината на топлинска размена и температуриите од релацијата (54), односно (55):

$$w_a C_{P,a} = - \frac{UA_{\text{вкупна}}}{\ln \frac{(T_{a,\text{излез}} - T)}{(T_{a,\text{влез}} - T)}},$$

ќе се добие очекуваната равенка:

$$\dot{Q} = UA_{\text{вкупна}} \Delta T_{\text{sr,ln}} \equiv UA \frac{(T_{a,\text{влез}} - T_{a,\text{излез}})}{\ln \frac{(T - T_{a,\text{влез}})}{(T - T_{a,\text{излез}})}}. \quad (79)$$

Ако сега равенката (79) се користи за утврдување на условите на медиумот за размена на топлина, тогаш за одржување на константна температура во реакторот ќе се балансира помеѓу влезната и излезната температура. Од оваа равенка, со задавање на влезната температура на медиумот, се пресметува неговата излезна температура, додека протокот на медиумот се пресметува со равенката (56)!

Во ситуации кога размената на топлина се случува со *медиум кој во просторот предвиден за него циркули со големи брзини*, може виртуелно да се земе дека неговата температура нема да се менува, односно дека влезната и излезната температура на медиумот се приближно исти! За да биде задоволен овој услов, $T_{a, \text{влез}} \approx T_{a, \text{излез}} = T_a$, во равенките (54) или (55) изразот $e^{-\alpha}$ мора да клони кон единица! Ова се случува кога протокот на медиумот е многу голем:

$$e^{-\alpha} \rightarrow 1 \Rightarrow \alpha \rightarrow 0 \Rightarrow w_a C_{P,a} \gg UA_{\text{вкупна}}.$$

Со оваа претпоставка се извршува интегрирањето на равенката (51) и за топлинскиот проток се добива едноставен израз:

$$\dot{Q} = UA_{\text{вкупна}} (T_a - T) \equiv UA(T_a - T). \quad (80)$$

Откако е пресметана вредноста на топлинскиот проток преку равенката на топлинскиот биланс на реакторот (78), со равенката (80) се пресметува каква треба да биде температурата на медиумот T_a што струи со голема брзина и разменува топлина со реакционата смеса чија температура се одржува константна на вредноста T .

Забелешки:

1) Изразот (80) може да се примени за дефинирање на членот $\dot{Q}$ и за ситуации со медиум кој, струејќи низ просторот предвиден за него, идеално е мешан (види ја сликата 2). Во овие услови равенката на топлинскиот биланс на медиумот ќе изгледа вака:

$$\dot{Q} = UA(T_a - T) = w_a C_{P,a} (T_{a, \text{влез}} - T_a). \quad (81)$$

Од равенката (81) е очигледно дека одржувањето на изотермната работа на реакторот се обезбедува како баланс помеѓу влезната температура на медиумот и неговиот проток!

2) Изразот (80) исто така може да се употреби за дефинирање на топлинскиот проток и во услови кога медиумот, додека струи во обвивката или змиевникот, само кондензира (ослободува и предава топлина) или испарува (одзема топлина)! Со овој израз, со претходно определен топлински проток од равенката (78), се определува каква треба да биде температурата на медиумот. Потоа се пресметува топлината на кондензација/испарување и крајниот протокот на медиумот:

$$\dot{Q} = UA(T_a - T) = w_a h_a. \quad (82)$$

Прикажаниот математички опис за решавање проблеми поврзани со **изотермна работа на стационарен CSTR**, за реакции со изразени топлински ефекти, подразбира позната и константна вредност на коефициентот на пренос на топлина U , како и позната површина на топлинската размена. Вредноста на коефициентот на пренос на топлина (се пресметува со примена на познатите корелации) најчесто се зема како константна или пак се нагодува. Површината на топлинска размена зависи од просторот предвиден за струење на медиумот. За класична обвивка таа површина е дефинирана со волуменот на реакторот, но ако обвивката е со поинаква конфигурација, се дефинира или определува согласно со таа конфигурација (на пример паралелно поврзани цевки). Кога топлинскиот разменувач е змиевник, тогаш површината на топлинска размена може да се избира преку должината и дијаметарот на цевката (види шаржен реактор, поглавјето 3.3).

4.4. **Неизотермен неадијабатски стационарен CSTR**

Кога CSTR работи со размена на топлина (загревање или ладење на реакционата смеса во реакторот), но на начин кој не обезбедува изотермна работа, станува збор за неизотермен неадијабатски CSTR. Разликата помеѓу температурата во реакто-

рот (операциона температура) и влезната температура нема да биде толку голема како при адијабатска работа ниту пак ќе биде нула како при изотермна работа. Парот вредности операциона температура и состав на реакционата смеса во услови на не-изотермна неадијабатска работа ќе се определи со решавање на системот алгебарски равенки: равенките на молските биланси и равенката на топлинскиот биланс. Во овој случај тоа ќе биде равенката на топлинскиот биланс во целата нејзина форма. За стационарниот CSTR тоа беа равенките (63) и (66):

$$0 = \dot{Q} - F_{Ao} \sum_{i=1}^N \int_{T_o}^T \theta_i C_{P,i}(T) dT + (-\Delta H_r)(-r_A)V, \quad (63)$$

$$0 = \dot{Q} + \nu \rho_{\text{смеса}} \tilde{C}_{P,\text{смеса}}(T_o - T) + (-\Delta H_r)(-r_A)V. \quad (66)$$

За простите реакциони системи (дефинирани со една стехиометриска равенка и еден брзински израз) топлинскиот биланс се комбинира со равенката на молскиот биланс за реактантот A , во изрази на конверзијата. Значи, се комбинираат равенката (64) со равенките (63) или (66) и се добиваат следниве форми:

$$0 = \dot{Q} - F_{Ao} \sum_{i=1}^N \int_{T_o}^T \theta_i C_{P,i}(T) dT + (-\Delta H_r)F_{Ao}X, \quad (65)$$

$$0 = \dot{Q} + \nu \rho_{\text{смеса}} \tilde{C}_{P,\text{смеса}}(T_o - T) + (-\Delta H_r)F_{Ao}X. \quad (66_X)$$

Во равенките (63) и (65) топлинските капацитети, и согласно со нив и топлината на реакцијата, се изразуваат преку температурните зависности. Ако тие се земат со средни вредности, тогаш равенката (63) или равенката (65) изгледаат вака:

$$0 = \dot{Q} - F_{Ao} \sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i}(T - T_o) - [\Delta H_r(T_R) + \Delta \tilde{C}_P(T - T_R)](-r_A)V$$

(63)_{средни C_P}

$$0 = \dot{Q} - F_{Ao} \sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i}(T - T_o) - [\Delta H_r(T_R) + \Delta \tilde{C}_P(T - T_R)]F_{Ao}X.$$

(65)_{средни C_P}

Во секоја форма на равенката на топлинскиот биланс членот којшто го опишува топлинскиот проток што се разменува помеѓу реакционата смеса и медиумот предвиден за тоа, $\dot{Q}$, ќе се дефинира согласно со избраниот начин на размена на топлина. Тоа се изразите (57) или (79) и (80):

$$\dot{Q} = w_a C_{P,a} (T_{a,\text{влез}} - T)(1 - e^{-\alpha}) \quad (57)$$

$$\dot{Q} = UA_{\text{вкупна}} \Delta T_{\text{sr,ln}} \equiv UA \frac{(T_{a,\text{влез}} - T_{a,\text{излез}})}{\ln \frac{(T - T_{a,\text{влез}})}{(T - T_{a,\text{излез}})}} \quad (79)$$

$$\dot{Q} = UA(T_a - T) \quad (80)$$

Очигледно е дека со замена на кој било израз за $\dot{Q}$ во топлинските биланси може да се изведе релација помеѓу степенот на конверзија и операционата температура. За тоа ќе биде потребна претпоставка или процена на условите на медиумот за размена на топлина (проток, влезна температура и слично, како што е дискутирано во поглавјето 4.3.). На пример, ако се определиме за комбинацијата на равенката (65)_{средни C_P} и изразот (80), ќе се добие следнава релација:

$$X \equiv X_{EB} = \frac{\dot{Q} - F_{Ao} \sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i} (T - T_o)}{F_{Ao} [\Delta H_r(T_R) + \Delta \tilde{C}_P (T - T_R)]}$$

$$X \equiv X_{EB} = \frac{UA(T_a - T) - F_{Ao} \sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i} (T - T_o)}{F_{Ao} [\Delta H_r(T_R) + \Delta \tilde{C}_P (T - T_R)]} \quad (83)$$

Равенката (83) е аналогна на равенката (76) добиена за адијабатска работа на CSTR. Ако се споредат, очигледно е дека учеството на членот $\dot{Q}$ ќе го смени наклонот на кривата $X_{EB}(T)$. Но тоа што со оваа зависност нема да се знае е кое е решението. Произлегува дека со решавањето на равенката (83) самата за себе ќе се добиваат парови вредности $X-T$, при што секој пар може да претставува решение или операциона точка за реакторот,

но само еден пар ќе го претставува вистинското решение! Кој е тој пар вредности? Одговорот е: оној кој ги задоволува двете равенки – равенката (83) и зависноста помеѓу конверзијата и температурата која произлегува од молскиот биланс на реактантот A , а тоа е равенката (73):

$$(-r_A)V = F_{Ao}X; \quad (-r_A) = f(T, X);$$

$$X \equiv X_{MB} = \frac{V}{F_{Ao}} f(T, X). \quad (73)$$

При дизајнирање или анализа на неадијабатски CSTR со размена на топлина имаме повторно две ситуации, како кај адијабатскиот CSTR: 1) *Кога се пресметува потребната големина на реакторот* за зададена, проектирана, конверзија и за познат состав и проток на влезната струја, парот вредности X – T , односно *операционална точка за овој начин на работа на реакторот се избира преку равенката (83)*. Потоа, за тој пар вредности волуменот на реакторот се пресметува со равенката (73). 2) *Кога е на располагање CSTR со одредена големина, тогаш операционална точка се определува така што се наоѓа парот вредности X – T кој ги задоволува двете зависности, односно двете равенки, (73) и (83)*. Значи, во вториов случај решението е ограничено со големината на реакторот, протокот на влезната струја и топлинскиот проток за избраниот начин на размена на топлина.

Од својствата на **релациите X – T (73) и (83)** произлегуваат следниве заклучоци: 1) **За ендотермните реакции** овие релации прикажани графички се криви со спротивен наклон и тие ќе имаат едно единствено решение во просторот за дизајн на разгледуваната реакција, односно **еден пресек**. 2) **За екзотермните реакции** овие релации прикажани графички во просторот за дизајн на разгледуваната реакција се криви со наклони во позитивна смисла, што имплицира дека помеѓу нив се можни **повеќе пресеци, односно повеќе од едно решение!**

Аналогни релации $X_{EB}(T)$ можат да се изведат и со примена на изразите за топлинските протоци (57) или (79). Исто така, овие релации можат да се изведат и од топлинските биланси (65) и (66) за двата различни начина на размена на топлина дадени со изразите (57) или (79) и (80).

Откако за определени услови на медиумот (проток, влезна температура) е определена операционата точка на неизотермен неадијабатски CSTR, постапката може да се повтори за други услови на медиумот. Произлегува дека со овој начин на работа на реакторот, изборот на променливи кои е можно да се нагодуваат е поголем отколку за адијабатска работа.

4.5. Графичко претставување на неизотермен стационарен CSTR

Поглавјето 3.5 го третира графичкото претставување и дизајн на неизотермен шаржен реактор за прости реакциони системи. Дадени се варијантите за иреверзибилни и реверзибилни реакции (егзотермни и ендотермни) во поглед на начинот на работа на реакторот од аспект на размена на топлина. Овој начин на претставување на работата на реакторот во кој ќе се случува некоја реакција подразбира: 1) цртање на **реакционен план** за разгледуваната реакција: во дводимензионална форма како **график $X-T$** , во кој случај линиите на константна брзина на реакција R се параметарски криви; 2) дефинирање **проспект за дизајн** на реакторот за таа реакција: зависно од реакцијата, овој простор е ограничен со линијата $X = 1,0$ (иреверзибилни реакции) или со рамнотежната линија $X^*(T)$ (реверзибилни реакции) и со линиите за $T = \text{const.}$ (по минималната односно максималната дозволена температура); 3) цртање операциона линија за реакторот, согласно со неговиот топлински биланс; 4) барање решение по таа линија согласно со равенката за дизајн (молскиот биланс).

Ако иста реакција под исти услови поставиме истовремено и одделно да се случува во шаржен реактор и во CSTR, тогаш графичкото претставување во првите два чекора е исто за двата реактора (цртање на реакционен план и определување простор за дизајн). Разликата е во операционата линија и во барањето решение согласно со равенката за дизајн.

Третиот чекор, цртањето на **операциона линија кај шаржен реактор**, е графичко претставување на зависноста $X(T)$ која произлегува од топлинскиот биланс на овој тип реактор. Согласно со работата на реакторот таа може да биде претставена со

вертикала ($T = \text{const.}$, изотермна работа), права или речиси права линија за адијабатска работа и права или крива линија за неизотермна неадијабатска работа. Секој пар вредности X – T од операционата линија одговара на одредено време на случување на реакцијата, односно по оваа линија се извршува интегрирањето согласно со равенката за дизајн: интегрирањето во графикот за зависноста $\frac{1}{(-r_A)} = f(X)$. Површината под оваа крива до определен

степен на конверзија ја дава вредноста на интегралот $\int_{X_o(=0)}^X \frac{dX}{(-r_A)}$,

односно количникот t_r / C_{A0} . Ова е четвртиот чекор. Дизајнот на шаржен реактор графички е претставен низ сликите 4 до 7, за изотермна и неизотермна работа.

Кај *стаационарниот* CSTR третиот чекор подразбира определување на *операциона точка*! Ова е така затоа што условите во реакторот и на неговиот излез се исти – идеално мешање! Операционата точка, исто така, е точка од зависноста $X_{EB}(T)$, односно зависноста на степенот на конверзија од температурата, која произлегува од топлинскиот биланс (за секој начин на размена на топлина тоа е алгебарска равенка!). Можеме да ја нацртаме со задавање вредности за X и пресметување на T или обратно. Во просторот за дизајн тоа ќе биде права или крива линија (исто како за шаржниот реактор), но согласно со равенките на топлинскиот биланс за CSTR! Значи, третиот чекор кај двата реактора се разликува во користењето на линијата $X_{EB}(T)$, а не во нејзиното цртање! Кај CSTR не е потребна целата линија, но затоа пак не се знае кое е решението за реакторот со избраните услови за одвивање на реакцијата! *Кога не е познат волуменот на CSTR*, во принцип можеме да одбереме кое сакаме решение од оваа линија и потоа за тој пар вредности да го пресметаме волуменот на реакторот преку равенката за дизајн. Графичкото претставување на решението е правоаголната површина во графикот за зависноста $\frac{1}{(-r_A)} = f(X)$, определена со точката на оваа линија

чии координати се одбраниот пар вредности за температурата и конверзијата. Согласно со равенката за дизајн на CSTR, равенките (64) или (73), правоаголната површина одговара на вред-

носта на количникот V / F_{A0} ! Ова е четвртиот чекор. Но кога волуменот на реакторот е зададен или познат, тогаш решението не може да се процени само од линијата $X_{EB}(T)$. Или од оваа линија ќе избираме парови вредности за конверзијата и температурата сè додека во графикот $\frac{1}{(-r_A)} = f(X)$ не се добие површина еднаква на V / F_{A0} или графичкиот дизајн ќе мора да ја вклучи, само за овој реактор, и линијата на зависноста $X_{MB}(T)$. Во овој случај во реакциониот план $X-T$, наместо параметарските линии на брзината на реакцијата, би се цртале линиите $X_{MB}(T)$ за различни волумени на реакторот. Решенијата добиени во пресекот на двете зависимости $X(T)$ ќе го дадат парот вредности за конверзијата и температурата за реакторот со веќе познат волумен! Ова е четвртиот чекор! Бидејќи равенката за дизајн е веќе употребена, цртањето графици како 5-б), 6-б) и 7-б) нема да биде потребно!

Заклучоци:

1) Сликите 4, 6-а) и 7-а) за шаржен реактор за иста реакција ќе важат и за CSTR. Разликата е дека операционите линии за шаржниот реактор се зависимости $X_{EB}(T)$ за CSTR, на кои се избира или се задава една точка (операциона точка).

2) На графици 5, 6-б) и 7-б), односно зависностите $\frac{1}{(-r_A)} = f(X)$, за CSTR на кој треба да му се пресмета волуменот се поставува точка со координати $X_{EB} - T$ и се определува вредноста на правоаголната површина.

3) За CSTR со познат волумен параметарските линии за брзината на реакцијата во реакциониот план $X-T$ се заменуваат со линиите $X_{MB}(T)$ нацртани во него. Решенијата се добиваат само со помош на ваков график. Графиците со зависностите $\frac{1}{(-r_A)} = f(X)$ за оваа варијанта на проблем во CSTR не се потребни. Се применуваат кога е потребна споредба со друг тип реактор!

4) Согласно со наведените заклучоци, во ова поглавје не се повторуваат графици дадени на сликите 4 до 7, туку, поради посебноста на стационарниот неизотермен CSTR, тие ќе бидат претставени во посебно поглавје (4.6).

4.6. Термичко однесување на стационарен неизоџермен CSTR (Повеќекратни решенија за стационарен неизоџермен CSTR во кој се случува егзотермна реакција)

Веќе беше дискутирано околу тоа како температурата влијае на брзината на хемиската реакција, на големината и однесувањето на реакторот. Кон ова треба да се додаде дека температурните ефекти ја определуваат и стабилноста и контролата на работата на реакторот. Кога е во прашање **CSTR** и кога во него се случува **еџзоџермна реакција во неизоџермни услови** (се појавува разлика на температурата помеѓу влезот и излезот од реакторот), тогаш реакторот пројавува необично однесување: поради пораст на ослободената топлина со порастот на брзината на реакцијата и поради пораст на брзината на реакцијата со порастот на температурата, при работата на реакторот се можни повеќекратни решенија, односно **йовеќекрајни сйационарни сосйојби**. Затоа во CSTR со познат волумен и познати услови на влезот во реакторот (проток, температура, состав) при неизоџермна работа температурата во реакторот (операционата температура) и степенот на конверзија не се *a priori* познати. Во вакви околности мора молскиот и топлинскиот биланс да се решат симултано. И додека за егзотермната реакција може да се добијат повеќе решенија, **за ендоџермната реакција решението секогаш ќе биде едно!**

За да се објасни необичното однесување на неизоџермниот CSTR со егзотермна реакција, односно за да се објаснат можните повеќекратни решенија/состојби на реакторот, најнапред ќе се определиме за анализа на **адијабајтска работња** на реакторот со **еџзоџермна иреверзибилна реакција од йрв ред**. Топлинскиот биланс на реакторот, за дефинирани услови на влезот и со земањето на средни вредности за топлинските капацитети, е равенката (75):

$$0 = -F_{Ao} \sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i} (T - T_o) - [\Delta H_r(T_R) + \Delta \tilde{C}_P (T - T_R)] (-r_A) V. \quad (75)$$

Претпоставувајќи понатаму дека $\Delta\tilde{C}_P \cong 0$, равенката (75) ја препишуваме на следниов начин:

$$[-\Delta H_r(T)][(-r_A)V / F_{Ao}] = \sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i} (T - T_o). \quad (84)$$

Левата страна од равенката (84) ја претставува топлината ослободена во единица време поради случување на реакцијата, или, поедноставно, **ослободената топлина, Q_g** :

$$Q_g = [-\Delta H_r(T)][(-r_A)V / F_{Ao}] \equiv Q_g(T). \quad (85)$$

Десната страна од равенката (84) ја претставува одведената топлина од системот во единица време (за адијабатска работа, со протокот), или, поедноставно, **одведената топлина, Q_r** :

$$Q_r = \sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i} (T - T_o) \equiv Q_r(T). \quad (86)$$

За стационарен режим на работа на адијабатски реактор, согласно со равенките (85) и (86), равенката (84) ја запишуваме вака:

$$Q_g = Q_r,$$

а ја читаме вака: ослободената и одведената топлина мора да бидат еднакви!

За адијабатска работа, согласно со равенката (86), одведената топлина претставува линеарна зависност од температурата, додека положбата на таа права зависи само од условите на влезот во реакторот, односно од влезните температура и состав:

- 1) наклонот на правата е определен од составот, $\sum \theta_i C_{P,i}$, додека
- 2) отсечокот на апсцисата за $Q_r = 0$ е на позиција $T = T_o$. Произлегува дека за ист состав, ист наклон, правата $Q_r(T)$ ќе се поместува кон повисоки или пониски температури зависно од влезната температура. Ако пак влезната температура се држи на иста вредност, тогаш може, менувајќи го составот, од иста точка да се произведат повеќе прави со различен наклон.

Зависноста на количината ослободена топлина во единица време од температурата се определува со замена на молскиот

биланс за реактантот (равенката (64)) во равенката (85). За иреверзибилна реакција од прв ред оваа замена е како што следи:

$$\begin{aligned}\frac{V}{F_{Ao}} &= \frac{X}{(-r_A)} = \frac{X}{k(T)C_A} = \frac{X}{k(T)C_{Ao}(1-X)} \\ \frac{VC_{Ao}}{F_{Ao}} &= \tau = \frac{X}{k(T)(1-X)} \Rightarrow X = \frac{k(T)\tau}{1+k(T)\tau} \\ Q_g &= [-\Delta H_r(T)][(-r_A)V / F_{Ao}] = [-\Delta H_r(T)]X \\ Q_g(T) &= [-\Delta H_r(T)] \frac{k(T)\tau}{1+k(T)\tau}\end{aligned}\quad (87)$$

Температурната зависност на ослободената топлина за адијабатска работа на реакторот, согласно со равенката (87), не е линеарна! Обликот и положбата на оваа крива ќе зависат од кинетичкото однесување на системот (активационата енергија) и од условите на влезот во реакторот (волуменскиот проток или молските протоци и концентрации), но нема да зависат од влезната температура! **Оваа крива е расфрчката со S-овиден облик:** при ниски температури брзината на реакцијата е занемарлива и практично се ослободува само мала количина топлина (равенката (87) се упростиува на $Q_g(T) = [-\Delta H_r(T)]k(T)\tau$); како што расте температурата, растат и брзината на реакцијата и ослободената топлина, за во областа на високи температури реакцијата да се комплетира и кривата да го достигне своето плато (равенката (87) се упростиува и се сведува на $Q_g(T) = [-\Delta H_r(T)]$). Целата крива со нејзините три области (ниски температури со мал наклон, средни температури со голем наклон, или област на инфлексција, и високи температури со мал наклон) во некои референци се нарекува **комплетна егзотерма**. Зависноста на обликот и положбата на егзотермата од активационата енергија и волуменското време се следните: 1) со зголемување на активационата енергија се намалува наклонот на инфлексioniот дел на кривата, додека 2) со зголемување на волуменското време (се зголемува волуменот на реакторот или се намалува волуменскиот

проток) кривата ги менува и наклонот во инфлексioniот дел (се зголемува) и положбата (за иста температура Q_g е повисоко за поголемо τ).

Од прикажаната анализа на зависностите $Q_g(T)$ и $Q_r(T)$ заклучок е дека релативната позиција на двете растечки криви зависи, поединечно или на двете, од повеќе фактори: од хемиските својства (активациона енергија и предекспоненцијален фактор во брзинската константа и топлина на реакција) и физичките својства (густина, специфични топлини) на системот, како и од операционите услови (условите на влезот во реакторот – состав, температура, проток).

За да се пронајдат можните повеќе решенија или стационарни состојби на реакторот, во овој случај за адијабатска работа, односно за да се открие под кои околности еднаквоста $Q_g = Q_r$ е повеќекратно задоволена, упатно е зависностите $Q_g(T)$ и $Q_r(T)$ да се цртаат на ист график! Пресекот на двете зависности, еден или повеќе, ќе ја даде/дадат температурата/температурите на кои реакторот може да работи под стационарни услови. Тоа би биле стационарни состојби на реакторот.

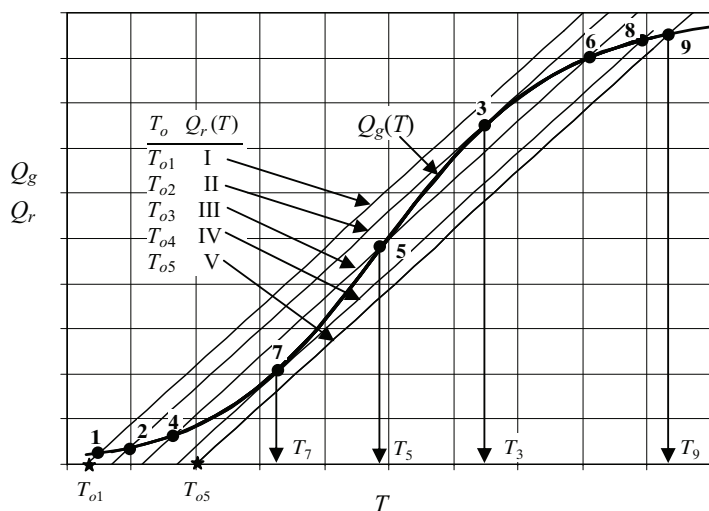
Определувајќи се за реактор со познат волумен и за специфициран волуменски проток и состав на влезната струја, за некоја иреверзибилна егзотермна реакција од прв ред зависноста $Q_g(T)$ согласно со равенката (87) ќе се претстави со една крива со S-овиден облик. За цртање на линеарната зависност $Q_r(T)$, равенката (86), ќе бидат избрани повеќе вредности за T_o , што значи дека на истиот график ќе се појават повеќе прави линии со ист наклон. Намерата на ваков избор е да се одговори на 3 прашања:

1) Кој е интервалот за влезната температура во кој се појавуваат повеќе стационарни состојби?

2) Дали сите стационарни состојби се стабилни?

3) Која стационарна состојба, кога се можни повеќе, навистина се случува при стационарна работа на реакторот?

На графикот на сликата 8 е претставена една крива на зависноста $Q_g(T)$ и пет прави на зависноста $Q_r(T)$, за ист CSTR, за иста иреверзибилна реакција од прв ред, но за пет различни температури на влезот во реакторот.



Сл. 8. Претставување на зависностите $Q_g(T)$ и $Q_r(T)$ за адијабатски CSTR со иреверзибилна егзотермна реакција од прв ред. Повеќекратни стационарни состојби

Како што се гледа од сликата, за температура T_{o1} помеѓу кривата $Q_g(T)$ и правата $Q_r(T) - I$, се појавува само еден пресек: **точката 1 (стаационарна состојба 1)**. Температурата во реакторот за оваа стационарна состојба е температурата што се чита на апсцисата по вертикалата која ќе се спушти од пресекот 1. Тоа е температурата T_1 . Оваа процедура, за да не се претрупува графикот, е прикажана само за операционите температури T_3 , T_5 , T_7 и T_9 !

Ако влезната температура се зголеми на вредност T_{o2} , кривата $Q_g(T)$ останува иста, додека зависноста $Q_r(T)$ се претставува со правата II. Се добиваат две решенија: **пресек во точката 2 и допирната точка 3 (стаационарните состојби 2 и 3)**. Температурите во реакторот за овие стационарни состојби се определуваат по вертикалите што се спуштаат од точките 2 и 3. Според тоа, со влезната температура од T_{o2} се реализираат две битно различни операциони температури (ниска температура T_2 во пресекот и висока температура T_3 во допирната точка!). Со понатамошно зголемување на влезната температура на вредност

T_{o3} , кривата $Q_g(T)$ и зависноста $Q_r(T)$ претставена со правата III ќе дадат три пресечни точки, 4, 5 и 6 (**три стационарни состојби – 4, 5 и 6**), и три различни операциони температури, T_4 , T_5 и T_6 ! Ако се продолжи со зголемување на влезната температура, сега на вредност T_{o4} , кривата $Q_g(T)$ и зависноста $Q_r(T)$ претставена со правата IV ќе дадат повторно две решенија: **доирната точка 7 и пресек во точката 8 (стационарните состојби 7 и 8)**. Ќе се реализираат две различни операциони температури (ниска температура T_7 во доирната точка и висока температура T_8 во пресекот 8!). Со последното зголемување на влезната температура, на вредност T_{o5} , кривата $Q_g(T)$ и зависноста $Q_r(T)$ претставена со правата V ќе дадат само еден пресек: **точката 9 – стационарна состојба 9**. Операционата температура во реакторот за оваа стационарна состојба е највисока, тоа е температурата T_9 !

За да се добие одговор на поставените прашања, ќе ги анализираме стационарните состојби согласно со сликата 8.

– Кога влезната температура во реакторот е ниска и се реализира само една стационарна состојба (точката 1), тогаш влезната температура (T_{o1}) и температурата во реакторот (T_1) се речиси исти (иако работата на реакторот е адијабатска, а реакцијата егзотермна!). Ова имплицира дека досегот на реакцијата е многу низок, како таа воопшто да не се случила. Областа каде што се реализира оваа стационарна состојба се одликува со многу низок степен на конверзија и се нарекува област на задушена реакција (quench region).

– Кога пак влезната температура во реакторот е висока и се добива само една стационарна состојба (точката 9), тогаш влезната температура (T_{o5}) и температурата во реакторот (T_9) се многу различни: $T_{o5} \ll T_9$. Ова имплицира дека досегот на реакцијата е висок, се ослободила голема количина топлина, а со адијабатскиот процес температурата во реакторот битно се зголемила. Областа каде што се реализира ваква стационарна состојба одговара на високи конверзии и се нарекува област каде реакцијата се поддржува самата себеси без додавање топлина (sustained region). Односно, оваа област е автотермичка во однос на влезната температура T_{o5} .

– Кога влезната температура е T_{o2} , T_{o3} и T_{o4} , се појавуваат две односно три стационарни состојби. Одговорот на првото прашање, кој е интервалот за влезната температура во кој се појавуваат повеќе стационарни состојби, е дека во овој случај тоа е интервалот помеѓу температурите T_{o2} и T_{o4} . Сосема малите промени на овие температури го носат системот во стационарните состојби претставени со точките 1 или 9: за $T_o < T_{o2}$ системот оди во областа каде што реакцијата е задушена, додека за $T_o > T_{o4}$ системот ќе се најде во автотермичката област!

За да се добие одговор на второто прашање, дали сите стационарни состојби се стабилни, ќе ја разгледаме стабилноста на стационарните точки за влезната температура T_{o3} (точките 4, 5 и 6) во однос на сосема мали флукуации на процесните услови, еден од кои е температурата. Најрвин точката 4 во која температурата во реакторот е T_4 . Ако температурата се зголеми незначително над вредноста T_4 , ќе се констатира дека и двете зависности $Q_g(T)$ и $Q_r(T)$ растат, но $Q_r(T)$ расте побрзо (топлината што би се одведувала е поголема од топлината што се ослободува!), од што следува дека температурата би се вратила на вредност T_4 . Ако пак T се намали незначително под вредноста T_4 , ќе се констатира дека и двете зависности $Q_g(T)$ и $Q_r(T)$ опаѓаат, при што $Q_r(T)$ опаѓа побрзо (топлината што би се одведувала е пониска од топлината што се ослободува!), од што следува дека повторно температурата би се вратила на вредност T_4 . Затоа состојбата во **пресекој 4 претставува стабилна стационарна состојба**. Анализата на стабилноста на точката 6 е иста како за точката 4: секоја незначителна позитивна или негативна промена на температурата околу вредноста T_6 би го враќала системот во состојбата 6. Според тоа, и **пресекој 6 претставува стабилна стационарна состојба**. Останува да се анализира стабилноста на точката 5. Сега приказната е различна: ако температурата се зголеми незначително над вредноста T_5 , таа ќе се најде во областа каде што кривата $Q_g(T)$ е над правата $Q_r(T)$, што значи дека се ослободува повеќе топлина отколку што се одведува, поради што температурата ќе продолжи да расте сè додека не ја достигне температурата во стабилната состојба 6, каде што $Q_g(T)$ е

повторно еднакво на $Q_r(T)$! Значи, само мал пораст на температурата T_5 и состојбата 5 станува нестабилна во однос на состојбата 6. Слично, ако температурата во реакторот се намали незначително под вредноста T_5 , таа ќе се најде во областа во која кривата $Q_g(T)$ е под правата $Q_r(T)$! Ова значи дека ќе се одведува повеќе топлина отколку што се создава, поради што температурата ќе продолжи да опаѓа сè додека не ја достигне температурата во стабилната состојба 4, каде што $Q_g(T)$ е повторно еднакво на $Q_r(T)$! Значи, сосема мал пад на температурата ја прави состојбата 5 нестабилна во однос на состојбата 4! Бидејќи насоката на флукуациите на температурата T_5 е случајна, не е битно дали состојбата 5 ќе исчезнува за сметка на состојбите 4 или 6! Тоа што е важно е дека **состојбата 5 не е стабилна стационарна состојба**. Конечен одговор на второто прашање е дека **сите стационарни состојби не се и стабилни состојби**.

Во разгледуваниот пример и **состојбите во доирниите точки** на двете криви, точките 3 и 7, **не се стабилни состојби**:

1) Сосема мал пад на температурата T_3 (или малку пониска T_{o2}) состојбата 3 ја прави нестабилна во однос на состојбата 2. Всушност, од значителен досег на реакција во состојбата 3 системот одеднаш ќе се најде во состојба со сосема низок досег на реакција. 2) Со сосема мало покачување на температурата T_7 (или малку повисока T_{o4}) состојбата 7 станува нестабилна во однос на состојбата 8! Во овој случај системот одеднаш ќе се најде во состојба со висок досег на реакција. Во првиот случај реакцијата се задушува/згаснува, додека во вториот случај реакцијата станува бурна, односно се поддржува самата себеси (системот доаѓа во автотермичката област). Според тоа, **состојбите во точките 1, 2, 4, 6, 8 и 9 се стабилни стационарни состојби**, бидејќи секоја мала флукуација на температурата во тие точки секогаш ги враќа до нивната локална стационарна вредност. **Состојбите во точките 3, 5 и 7 се нестабилни стационарни состојби**. Температурата T_{o2} е граница под која реакцијата се задушува (extinction temperature), додека температурата T_{o4} е граница над која реакцијата се одржува самата себеси (ignition temperature).

На третото прашање, која стационарна состојба, кога се можни повеќе, навистина се случува при стационарна работа на реакторот, одговор не евозможен! Затоа што за која било влезна температура помеѓу T_{o2} и T_{o4} ќе се добиваат три пресеци, односно по две стабилни стационарни состојби (како анализираниот случај со влезната температура T_{o3}). И невозможно е да се пресмета која од двете стационарни состојби ќе преовладува (во примеров состојбата 6 или состојбата 4). Секако, можеме само да ја преферираме состојбата 6! За да се избегне двосмисленоста на повеќекратните решенија, влезната температура се избира така да ги избегне сите ситуации со повеќе можни решенија. Во разгледуваниот случај, таа температура треба да биде повисока од T_{o4} . Во општ случај **влезната температура треба да биде повисока од граничната температура со која се обезбедува автотермичката област.**

За **неизотермен неадијабатски процес** анализата на работата на реакторот е слична како за адијабатската работа. Треба да се промени само топлинскиот биланс.

Без детално објаснување, но следејќи ја постапката како за адијабатска работа, за истата егзотермна иреверзибилна реакција од прв ред, и земајќи дека топлината што се разменува се изразува со

$$\dot{Q} = UA(T_a - T), \quad (80)$$

равенките што треба да се анализираат и претстават графички се:

1) За топлината што се одведува од системот во единица време (за неизотермната неадијабатска работа тоа се топлината што се носи со масениот проток и топлината што се разменува со околината) се изведува равенка аналогна на равенката (86), користејќи го топлинскиот биланс на реакторот даден со равенката (63) (за дефиниран влез во реакторот и со претпоставени средни вредности за топлинските капацитети):

$$0 = \dot{Q} - F_{Ao} \sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i} (T - T_o) - [\Delta H_r(T_R) + \Delta \tilde{C}_P (T - T_R)] (-r_A) V$$

(63)_{средни C_P}

За топлината што се разменува со околината се заменува изразот (80) и со раздвојување на членовите на равенката се добива:

$$-UA(T_a - T) + F_{Ao} \sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i} (T - T_o) = -[\Delta H_r(T_R) + \Delta \tilde{C}_P (T - T_R)](-r_A)V.$$

Понатаму, под претпоставката дека $\Delta \tilde{C}_P \cong 0$ и со разместување на температурите на медиумот и реакционата смеса во реакторот, се добива следново:

$$UA(T - T_a) + F_{Ao} \sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i} (T - T_o) = [-\Delta H_r(T)](-r_A)V. \quad (88)$$

Топлинскиот биланс претставен со равенката (88) е аналоген на равенката (84). Левата страна ја претставува топлината што се одведува од системот, додека десната страна топлината што се создава во системот со случувањето на егзотермната реакција.

За протокот на топлината одведуван од системот, како зависност од температурата, ја пишуваме равенката:

$$Q_r(T) = UA(T - T_a) + F_{Ao} \sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i} (T - T_o). \quad (89)$$

2) Топлината што се ослободува со реакцијата во единица време, како зависност од температурата се претставува со десната страна на равенката (88):

$$Q_g(T) = [-\Delta H_r(T)](-r_A)V. \quad (90)$$

Комбинирајќи ја равенката (90) со молскиот биланс (64), се добива равенка аналогна на равенката (87):

$$Q_g(T) = [-\Delta H_r(T)][F_{Ao}X] = [-\Delta H_r(T)]F_{Ao} \frac{k(T)\tau}{1 + k(T)\tau}. \quad (91)$$

Графичкото претставување на зависностите (89) и (91), поединечно и заедно, е слично како за адијабатската работа:

– Топлината што се одведува од системот, како што се гледа од равенката (89), е лиенарна зависност од температурата:

$$Q_r(T) = -(UAT_a + F_{Ao} \sum \theta_i \tilde{C}_{P,i} T_o) + (UA + F_{Ao} \sum \theta_i \tilde{C}_{P,i})T. \quad (92)$$

Оваа права е со наклон кој зависи од условите на влезот во реакторот и од површината на топлинската размена. За егзотермна реакција, кога е природно да биде задоволен условот $T_a \leq T_o$, наклонот на правата во графикот $Q_r(T)$ се зголемува или со зголемување на молскиот проток на реактантот или пак со зголемување на површината на топлинската размена. Во секој случај, овој наклон е поголем отколку за адијабатска работа при исти влезни услови (види ја равенката (86)). Ако се задржи ист наклон на правата (92), тогаш со зголемување на влезната температура правата ќе се поместува надесно. Отсечокот на апсцисата се добива од равенката (92) со земање на условот $Q_r(T) = 0$:

$$T \equiv T_C = \frac{UAT_a + F_{Ao} \sum \theta_i \tilde{C}_{P,i} T_o}{UA + F_{Ao} \sum \theta_i \tilde{C}_{P,i}}. \quad (93)$$

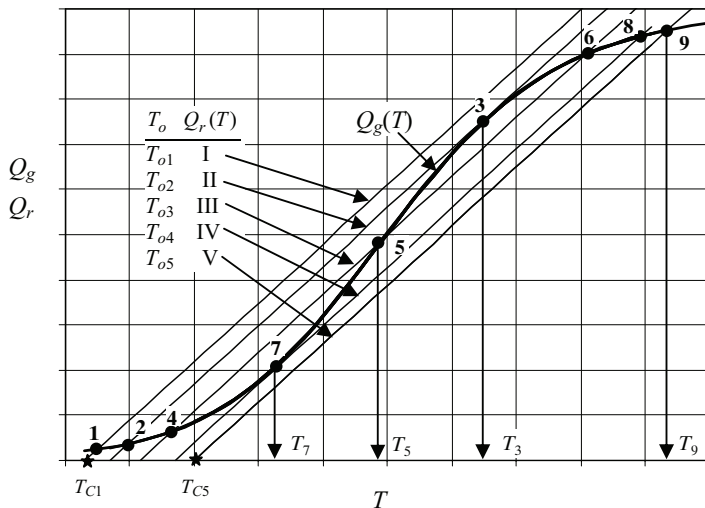
Како што се гледа, пресекот со апсцисата ќе се случува на $T_C = T_a = T_o$ (кога е $T_a = T_o$) и $T_C < T_o$ (за $T_a < T_o$).

3) За истата иреверзибилна реакција од прв ред температурната зависност на топлината што се ослободува со реакцијата има иста форма како во разгледуваниот случај со адијабатска работа.

Ако на ист график се поместат двете зависности, равенките (89)/(92) и (91), и тоа за различни влезни температури, ќе се добие график сличен на графикот претставен на сликата 8. Разликата е дека пресечните точки на апсцисата ќе бидат температурите дефинирани со равенката (93). За $T_a < T_o$ се добива графикот претставен на сликата 9.

Анализата на стационарните состојби прикажани на сликата 9 е иста како за адијабатска работа. Тоа што е различно е дека за избор на условите под кои ќе се изведува егзотермната реакција во неизотермен CSTR на располагање се уште две величини кои можат да бидат приспособувани! Тоа се медиумот (неговите карактеристики и неговата температура) и површината на топлинска размена (лесно се приспособува: обвивка, змиевник, комбинација од нив) или, под ист именител, условите за размена на топлина. Па така, положбата на правата $Q_r(T)$ може да се нагодува со избор на условите на влезот во реакторот (во-

лументскиот проток или молските протоци, концентрациите и температурата) и со избор на условите за размена на топлина. Но положбата на кривата $Q_g(T)$ може да се менува само со нагудување на условите на влезот во реакторот (само протоците и концентрациите), бидејќи кинетичкото однесување на системот е веќе дефинирано со самата реакција. Според тоа, локацијата и бројот на стационарните состојби можат да бидат нагудувани. Согласно со сликата 9, изборот би бил на влезната температура и температурата на медиумот, со кои би се добила единствена стационарна и стабилна состојба во подрачјето на високи конверзии, а тоа е точката 9 (влезна температура T_{o5} , температура на медиумот T_a , температура во реакторот T_9).



Сл. 9. Претставување на зависностите $Q_g(T)$ и $Q_r(T)$ за неизотермен неадијабатски CSTR

За ендотермните реакции во неизотермен стационарен CSTR, било да се изведуваат адијабатски или неадијабатски, за секоја кинетика секогаш се добива една единствена стационарна состојба: единствено решение кое ги задоволува двете равенки, равенката на молскиот биланс и равенката на енергетскиот биланс. Претставувањето на равенките (85)/(86) или

(89)/(90), односно равенките (86)/(87) или (89)/(91) за реакција од прв ред, значи да се нацрта S-овидна крива за зависноста $Q_g(T)$ и крива или права за $Q_r(T)$. Тоа што е различно од егзотермните реакции, а решението за ендотермните реакции го прави единствено, е дека кривата или правата $Q_r(T)$ е со негативен наклон, поради што двете криви можат само да се пресечат, и тоа само еднаш!

Еве како изгледаат равенките $Q_g(T)$ и $Q_r(T)$ за ендотермната реакција:

1) Адијабатска работа:

$$[\Delta H_r(T)][(-r_A)V / F_{Ao}] = - \sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i} (T - T_o), \quad (84)_{\text{ендо.}}$$

$$Q_g(T) = [\Delta H_r(T)][(-r_A)V / F_{Ao}], \quad (85)_{\text{ендо.}}$$

$$Q_r(T) = \sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i} (T_o - T). \quad (86)_{\text{ендо.}}$$

За реакција од прв ред:

$$Q_g(T) = [\Delta H_r(T)] \frac{k(T)\tau}{1 + k(T)\tau}. \quad (87)_{\text{ендо.}}$$

2) Неизотермна неадијабатска работа:

$$-UA(T - T_a) - F_{Ao} \sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i} (T - T_o) = [\Delta H_r(T)](-r_A)V, \quad (88)_{\text{ендо.}}$$

$$Q_r(T) = UA(T_a - T) + F_{Ao} \sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i} (T_o - T), \quad (89)_{\text{ендо.}}$$

$$Q_g(T) = [\Delta H_r(T)](-r_A)V. \quad (90)_{\text{ендо.}}$$

За реакција од прв ред:

$$Q_g(T) = [\Delta H_r(T)] F_{Ao} \frac{k(T)\tau}{1 + k(T)\tau}. \quad (91)_{\text{ендо.}}$$

Очигледни се праволините зависности со негативен наклон $Q_r(T)$! Зависноста $Q_g(T)$ и за ендотермната реакција е растечка крива со S-овиден облик. Ако замислиме за момент егзотермна и ендотермна реакција од прв ред со иста нумеричка вредност на топлината на реакцијата и иста зависност од температурата за брзинската константа, ќе биде јасно зошто и двете реакции ќе имаат иста, потполно иста, зависност $Q_g(T)$!

Анализата на термичкото однесување на стационарен неизотермен CSTR во кој се случува **реверзибилна егзотермна реакција** е аналогна на анализата на иреверзибилна реакција од прв ред. Разликата е во тоа што во изразите за $Q_g(T)$ (изразот (85) за адијабатска работа и изразот (90) за неизотермна неадијабатска работа) $(-r_A)V$ се заменува соодветно на кинетиката на реверзибилната реакција!

Исто така, и без оглед на тоа дали егзотермната реакција е иреверзибилна или реверзибилна, **за секоја кинетика која не е од прв ред** (елементарна или неелементарна кинетика), анализата на термичкото однесување на реакторот се изведува на аналоген начин како за иреверзибилна реакција од прв ред. Потребно е само внимателно средување на молскиот биланс за одреден брзински израз како зависност на конверзијата од температурата. Ќе се добијат квадратни, кубни или некој вид нелинеарни зависности $X_{MB}(T)$ кои лесно можат да бидат решени со примена на солвери за нелинеарни равенки.

Забелешка: Термичкото однесување на стационарен неизотермен CSTR за егзотермните реакции со кинетика различна од прв ред поедноставно и појасно се анализира преку зависностите $X(T)$ од молските и топлинските биланси. Оваа анализа ќе биде прикажана во поглавјето што следи, како и низ примерите што ќе бидат прикажани во поглавјето 4.9.

4.6.1. Претставување на термичкото однесување на стационарен неизотермен CSTR во кој се случува егзотермна реакција, преку зависности $X(T)$

Целта на ова поглавје е термичкото однесување на стационарен неизотермен CSTR во кој се случува егзотермна реакција

да се претстави во реакциониот план X – T , односно во просторот за дизајн на реакторот. На овој начин можните повеќекратни решенија на равенките на молскиот и топлинскиот биланс, односно стабилните и нестабилните стационарни состојби, се определуваат директно како парови вредности конверзија–температура. Овој приод е особено погоден за реакциите со нелинеарна кинетика кога трансформирањето на изразите (85) или (90) како експлицитни зависимости само од температурата е тешко, непрактично или невозможно (на пример нелинеарни равенки од трет ред, од нецел ред и сл.).

Сепак, за да се долови корисноста од ваков начин на претставување на работата на реакторот, ќе ја повториме процедурата од поглавјето 4.6 за *иреверзибилната реакција од прв ред*.

1) Равенките на молскиот и топлинскиот биланс за *адијабатиска работа*, како релации конверзија–температура, се следните:

– Равенката на молскиот биланс:

$$\begin{aligned}\frac{V}{F_{Ao}} &= \frac{X}{(-r_A)} = \frac{X}{k(T)C_A} = \frac{X}{k(T)C_{Ao}(1-X)} \\ \frac{VC_{Ao}}{F_{Ao}} &= \tau = \frac{X}{k(T)(1-X)} \Rightarrow \\ X_{MB} &= \frac{k(T)\tau}{1 + k(T)\tau}.\end{aligned}\quad (94)$$

– Равенката на топлинскиот биланс преку средни вредности на топлинските капацитети и со претпоставката $\Delta\tilde{C}_P \cong 0$:

$$\begin{aligned}0 &= -F_{Ao} \sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i} (T - T_o) - [\Delta H_r(T)](-r_A)V \\ (-r_A)V &= F_{Ao}X \Rightarrow \\ X_{EB} &= \frac{\sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i} (T - T_o)}{-[\Delta H_r(T)]}.\end{aligned}\quad (95)$$

Линеарната зависност (95) има отсечок на апсцисата $X_{EB} = 0$, $T = T_o$ и позитивен наклон $\Sigma \theta_i \tilde{C}_{P,i} / [-\Delta H_r(T)]$.

Колку заеднички решенија ќе имаат равенките (94) и (95) ќе зависи од релативната положба на S-овидната растечка крива $X_{MB}(T)$ и од линеарната зависност со позитивен наклон $X_{EB}(T)$. Двете зависимости претставени графички во реакциониот план X - T , за разгледуваната реакција од прв ред, ќе овозможат одговор на прашањата: колкав е бројот на стационарните точки, кои од нив се стабилни и под кои услови ќе се обезбеди единствена стабилна стационарна состојба во подрачјето на високи конверзии. Се разбира, ќе можеме да манипулираме со влезните услови во реакторот (температура, состав, протоци) и со големината на реакторот. Графикот што ќе се добие е сосема аналоген на прикажаниот на сликата 8, со таа разлика што ординатата сега ќе ја претставува конверзијата.

2) Равенките на молскиот и топлинскиот биланс за *неизотермна неадијабатска работа* (со размена на топлина претставена со изразот (80)) како релации конверзија–температура се следните:

– Равенката на молскиот биланс е иста како во случајот со адијабатска работа:

$$\begin{aligned} \frac{V}{F_{Ao}} &= \frac{X}{(-r_A)} = \frac{X}{k(T)C_A} = \frac{X}{k(T)C_{Ao}(1-X)} \\ \frac{VC_{Ao}}{F_{Ao}} &= \tau = \frac{X}{k(T)(1-X)} \Rightarrow \\ X_{MB} &= \frac{k(T)\tau}{1 + k(T)\tau}. \end{aligned} \quad (94)$$

– Равенката на топлинскиот биланс преку средни вредности на топлинските капацитети и со претпоставката $\Delta \tilde{C}_P \cong 0$:

$$\begin{aligned} 0 &= UA(T_a - T) - F_{Ao} \sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i} (T - T_o) - [\Delta H_r(T)](-r_A)V \\ (-r_A)V &= F_{Ao} X \Rightarrow \end{aligned}$$

$$X_{EB} = \frac{[UA(T - T_a)/F_{Ao}] + \sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i}(T - T_o)}{-[\Delta H_r(T)]}. \quad (96)$$

Линеарната зависност (96) е со позитивен наклон,

$$[(UA/F_{Ao}) + \sum \theta_i \tilde{C}_{P,i}]/[-\Delta H_r(T)],$$

додека отсечокот на апсцисата, за $X_{EB} = 0$, е

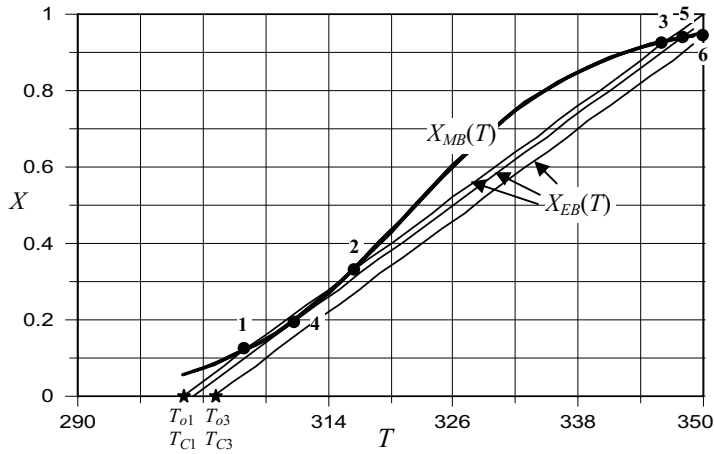
$$T \equiv T_C = \frac{[(UAT_a/F_{Ao}) + \sum \theta_i \tilde{C}_{P,i}T_o]}{[(UA/F_{Ao}) + \sum \theta_i \tilde{C}_{P,i}]}. \quad (93)$$

Заедничките решенија на равенките (94) и (96) ќе зависат од релативната положба на S-овидната растечка крива $X_{MB}(T)$ и линеарната зависност $X_{EB}(T)$. Нивното графичко претставување во реакциониот план $X-T$ за разгледуваната реакција од прв ред ќе овозможи избор на условите на влезот во реакторот (температура, состав, протоци), големината на реакторот и условите на размена на топлина, за да се добие единствена стабилна стационарна состојба во подрачјето на високи конверзии. Графикот што ќе се добие е сосема аналоген на прикажаниот на сликата 9, со таа разлика што ординатата сега ќе ја претставува конверзијата.

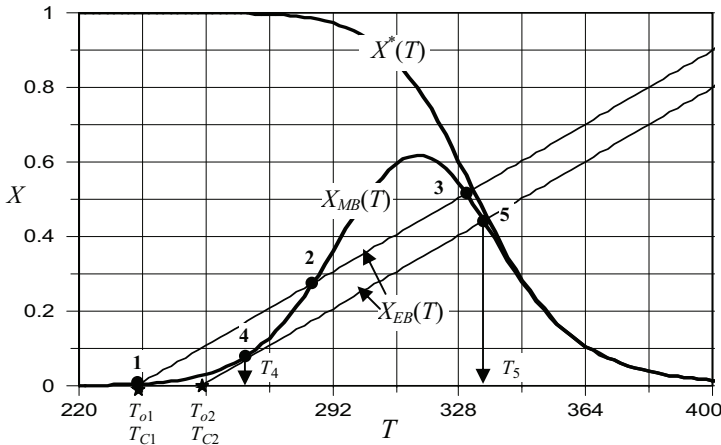
Забелешка: Положбата и обликот на зависностите $X_{MB}(T)$ и $X_{EB}(T)$ ќе зависат од истите фактори како што е објаснето за зависностите $Q_g(T)$ и $Q_r(T)$ во поглавјето 4.6. Анализираните стационарни состојби (во истото поглавје) се пренесуваат на ист начин и во овој случај: се анализира што ќе се случи со мали флуктуации на температурата. Разликата е дека сега тие точки ќе се најдат под или над двете зависности $X(T)$, што укажува на стабилни стационарни состојби во подрачјето на ниски или високи конверзии и нестабилни стационарни состојби во допирните точки или пак во точката на инфлексција на зависноста $X_{MB}(T)$. Уште една разлика е битна, а тоа е дека стационарните состојби се добиваат директно како пар вредности конверзија–операциона температура.

На сликата 10 е претставена една можна ситуација за работа на неизотермен (адијабатски или неадијабатски) стациона-

рен CSTR со егзотермна иреверзибилна реакција од прв ред, додека сликата 11 се однесува на реверзибилна егзотермна реакција од прв ред. На сликата 10 состојбите во точките 1, 3, 5 и 6 се стабилни стационарни состојби, додека состојбите во точките 2 и 4 се нестабилни стационарни состојби. На сликата 11 состојбите во точките 1, 3 и 5 се стабилни, додека во точките 2 и 4 се нестабилни стационарни состојби.



Сл. 10. Претставување на зависностите $X_{MB}(T)$ и $X_{EB}(T)$ за неизотермен CSTR со егзотермна иреверзибилна реакција од прв ред



Сл. 11. Претставување на зависностите $X_{MB}(T)$ и $X_{EB}(T)$ за неизотермен CSTR со егзотермна реверзибилна реакција од прв ред

Во врска со определувањето на стабилноста/нестабилноста на состојбите, кога се случуваат повеќе, ќе ја разгледаме, на пример, *дојирнајќиа тточка 4* на сликата 11: со сосема мала флукуација на температурата во системот, односно со сосема мало покачување на температурата T_4 (или малку повисока T_{o2}), состојбата 4 станува нестабилна во однос на состојбата 5. Ова е така затоа што системот ќе се најде во областа каде топлината што се ослободува е многу повисока од топлината што се одведува ($X_{MB}(T)$ е многу повисоко од $X_{EB}(T)$, а мора да бидат еднакви!). Како последица на ова, температурата во системот ќе расте сè додека не ја достигне стабилната стационарна состојба во точката 5. Реакцијата ќе се поддржува самата себеси, односно системот ќе се најде во автотермичката област.

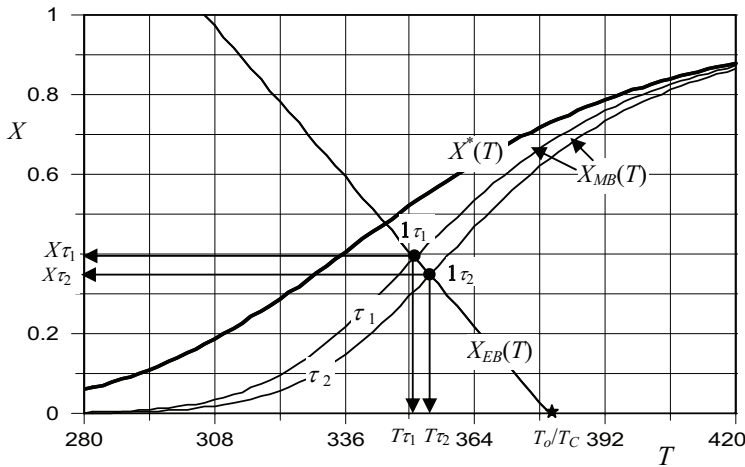
Тоа што е дополнително интересно за реверзибилната егзотермна реакција во стационарен неизотермен CSTR е дека со поместување на линијата на топлинскиот биланс во подрачјето на високи температури се добива единствена стационарна состојба, но затоа излезната конверзија се намалува. За овие реакции особено е важна адекватната контрола на топлината што ќе се одведува од системот.

Термичкото однесување на системот преку зависностите X - T за *ендојтермна реверзибилна реакција* (слично и за иреверзибилна!) што се изведува во неизотермни услови во стационарен CSTR, е прикажано на сликата 12. Графикот е нацртан со примена на равенките (94) и (95)/(96) за ендотермна реакција. Решението е едно, *стационарната состојба е една и постојано стабилна* за кои било зависности $X_{MB}(T)$ и $X_{EB}(T)$ во реакциониот план на разгледуваната реакција.

4.6.2. Оптимална температура. Функционална зависност помеѓу оптималната температура и конверзијата – локус-линија. Минимален волумен на стационарен неизотермен CSTR во кој се случува реверзибилна егзотермна реакција

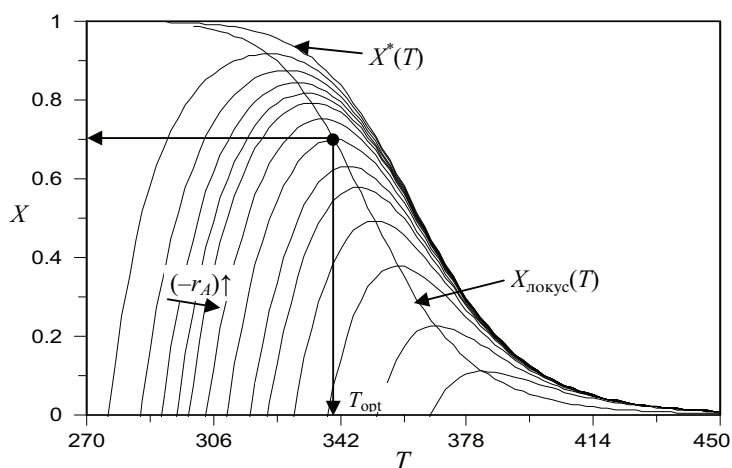
Целта на ова поглавје е, согласно со термичкото однесување на стационарен неизотермен CSTR со реверзибилна егзотермна реакција, да се изведе функционална зависност помеѓу

оптималната температура и конверзијата, преку која би се определувал минималниот волумен на реакторот за зададена/сакана излезна конверзија.



Сл. 12. Претставување на зависностите $X_{MB}(T)$ и $X_{EB}(T)$ за неизотермен CSTR со ендотермна реверзибилна реакција од прв ред

Реакциониот план $X-T$ за овој тип реакции се одликува со параметарски линии за брзината на реакцијата кои поминуваат низ максимум. Ако се поврзат точките на максимумите на овие линии, се добива крива $X(T)$ која се нарекува **локус-линија**. На оваа линија за секоја вредност на конверзијата одговара една вредност на температурата, а тоа е кореспондентната **оптимална температурата**. Ова значи дека кога операционата температура на CSTR е точка од локус-линијата, волуменот на реакторот е најмал потребен (минимален). Зошто? Ако за истата конверзија операционата температура биде малку повисока или малку пониска од оптималната, параметарската крива на брзината на реакцијата ќе биде со помала вредност отколку кореспондентната во чиј максимум е операционата температура за таа конверзија! Еве како изгледа реакциониот план со рамнотежната и локус-линијата за некоја реверзибилна реакција од прв ред:



Како што се гледа од графикот, ако може да се изведе функционална форма за оптималната температура како зависност од конверзијата, тогаш за сакана конверзија се определува која е оптималната температура. Потоа, со примена на равенката за дизајн, се пресметува волуменот на реакторот, а тој ќе биде минималниот потребен за постигнување на таа конверзија. Ова е така бидејќи реакторот ќе работи со најголемата брзина на реакцијата за таа конверзија! Пресметката на ваков начин е применлива и за изотермна и за неізотермна работа: да се потсетиме дека за дизајн на CSTR, односно за примена на равенката за дизајн, е потребна само информација за операционата температура и за конверзијата!

Кога работата на CSTR треба да е неізотермна, а за разгледуваната реверзибилна егзотермна реакција располагаме со нејзиниот реакционен план (вклучувајќи ја и локус-линијата), и кога треба да се пресмета волуменот на реакторот за зададена излезна конверзија, тогаш сè што е потребно е да се прочита оптималната температура и да се примени равенката за дизајн. Во овој случај не мораме да знаеме ништо за начинот на работа на реакторот во смисла на влезната температура или условите на размена на топлина (адијабатска или неадијабатска работа). Но ако реакторот треба да работи, на пример, адијабатски, тогаш, со решавање на равенката на топлинскиот биланс на реакторот за адијабатска работа, ќе треба да се пресмета каква мора

да биде влезната температура за реакторот да работи со операциона температура како што е одбрано со точката на локус-линијата. За неизотермна неадијабатска работа, покрај влезната температура, ќе мора да се нагудуваат и условите за размена на топлина, за да се обезбеди работа на реакторот на избраната операциона температура од локус-линијата.

Функционалната форма на релацијата оптимална температура–конверзија се воспоставува со користење на критериумот за максимум на параметарските криви на брзината. За константна конверзија максимумите на параметарските криви се изразуваат како парцијални изводи од температурата, потоа се изедначуваат со нула и се добива саканата релација.

Еве како изгледа изведбата за *реверзибилна егзоотермна реакција од прв ред* во систем со константна густина и со Arrhenius-ови зависности за брзинските константи:

$$\left[\frac{\partial(-r_A)}{\partial T} \right]_{X=\text{const.}} = 0$$

$$\left[\frac{\partial[k_1(T)C_A - k_2(T)C_B]}{\partial T} \right]_{X=\text{const.}} =$$

$$= \frac{\partial}{\partial T} ([A_1 \exp(-E_1 / RT)][C_{A0}(1 - X)]) - \frac{\partial}{\partial T} ([A_2 \exp(-E_2 / RT)][C_{A0}X]) = 0$$

По извршување на назначеното диференцирање и средување се добива следнава зависност $T_{\text{опт}}(X)$:

$$T \equiv T_{\text{опт}} = \frac{E_2 - E_1}{R \ln \left(\frac{A_2 E_2}{A_1 E_1} \frac{X}{(1 - X)} \right)}.$$

Како што се гледа, со задавање сакана вредност за излезната конверзија се пресметува каква ќе биде оптималната односно операционата температура и која е брзината на реакцијата за тие услови. Едноставно се пресметува точка од локус-линијата.

Обратната зависност, $X_{\text{локус}}(T)$, што е потребна за графичко претставување во реакциониот план, е:

$$a = \frac{A_1 E_1}{A_2 E_2}; \quad b = \frac{E_2 - E_1}{R};$$

$$X_{\text{локус}}(T) = \frac{a \exp(b/T)}{1 + a \exp(b/T)}; \quad T \equiv T_{\text{опт}}.$$

За реверзибилна егзотермна реакција со кинетика која не е од прв ред, постапката за изведување функционална форма на локус-линијата е аналогна на прикажаната. Денес, со толку софтвери со солвери за алгебарски и диференцијални равенки, воопшто не е проблем да се изведат реакционите планови X – T – R (вклучувајќи ја и локус-линијата) и да се нацртаат. Потоа овие графички презентации се податливи како за процени така и за пресметки на проблеми поврзани со дизајнирање или анализа на реакторите, не само на CSTR!

Откако е добиена функционалната форма на локус-линијата, минималниот волумен на реакторот за избраната оперативна оптимална температура се пресметува со примена на равенката за дизајн. За неизотермна работа на реакторот потоа, покрај пресметаниот минимален волумен на реакторот, се пресметуваат и други потребни информации за комплетирање на дизајнот. Тоа се условите на влезот во реакторот и условите за размена на топлина.

Забелешка: Со оглед на необичното однесување на егзотермните реакции во неизотермен CSTR, а тоа се можните повеќе стационарни точки во реактор со дефиниран волумен, во овој случај минималниот, пресметката всушност ќе биде комплетирана со проверка на бројот на стационарни точки со пресметаниот минимален волумен на реакторот.

Оваа проверка подразбира дека во реакциониот план со локус-линијата треба да се нацртаат и линијата $X_{MB}(T)$ за пресметаниот минимален волумен на реакторот и линијата $X_{EB}(T)$ за избраните услови на влезот во реакторот и размената на топлина. Ако се покаже дека се остваруваат повеќе стационарни состојби, пресметката понатаму продолжува. Се прави баланс помеѓу во-

луменот на реакторот и единствената стабилна стационарна состојба во подрачјето со конверзија околу избраната за минимален волумен, односно околу оптималната температура.

Комплетна пресметка за реверзибилна егзотермна реакција од прв ред во неизотермен (адијабатски) CSTR е прикажана во поглавјето 4.9, во примерот 8.

4.7. Серија од неизотермни стационарни CSTR

Сериското поврзување на идеални изотермни стационарни CSTR е прикажано во вториот дел во поглавјето 6.2.3. Анализа на работата на серија од CSTR со познат број и познат волумен, или пак пресметка на серијата, за изотермна работа се изведуваше на графички или аналитички начин зависно од кинетиката на реакцијата и достапните податоци. Секој од методите подразбираше равенката за дизајн на CSTR да се примени толку пати колку што се или треба да бидат реактори во серијата.

Ако сериски поврзаните реактори работат под неизотермни услови, кога се појавува температурна разлика помеѓу влезот и излезот во секој реактор, тогаш само равенките на молските биланси, односно равенките за дизајн на поединечни реактори, нема да бидат доволни. Низ поглавјата 4.1 до 4.6 е прикажана работата на неизотермен CSTR како поединечен.

Серијата од CSTR, како и во случајот со еден реактор, може да работи адијабатски, да се одржува изотермна работа на реакторите или пак тие да работат неизотермно неадијабатски.

Адијабатска серија од CSTR се претставува преку примена на равенките на топлинските биланси (71), (75), (76) или (77), заедно со равенката на молскиот биланс, на пример равенката (64). Обично адијабатската серија е составена од реактори со различна големина и работи со иста влезна температура во секој реактор. Ова, од друга страна, значи дека реакционата смеса помеѓу секои два реактора треба да се загрева или лади зависно од топлинскиот ефект на реакцијата: 1) ако реакцијата е ендотермна, потребно е загревање помеѓу два реактора за таа да не згасне со намалување на температурата во секој реактор по-

единечно; ако ендотермната реакција е реверзибилна поради ограничувања од рамнотежата, со адијабатска работа без меѓу-загревање не би можел да се постигне висок степен на конверзија; 2) ако пак реакцијата е егзотермна, постои граница до која смее да се загрее реакционата смеса, поради што е потребно ладење помеѓу два реактора; ако егзотермната реакција е реверзибилна, пак поради ограничувањата од рамнотежата, со адијабатска работа без ладење помеѓу реакторите не би можел да се постигне висок степен на конверзија.

Може да се покаже дека е најдобро адијабатската серија за ендотермна реакција, иреверзибилна или реверзибилна, да се остварува така што влезната температура да биде највисока дозволена и потоа, пред влезот во секој нареден реактор, реакционата смеса да се загрева. Исто така, со избор на условите на влезот во реакторот треба да се стреми да се постигне најмала адијабатска температурна разлика, односно адијабатските линии, чија една точка е решението на CSTR, треба да се стремат кон изотермите за секој реактор во серијата.

Пресметката на адијабатската серија за егзотермна иреверзибилна реакција ќе зависи од тоа дали е познат бројот и големината на реакторите. Кога волумените на реакторите се познати, потребно е да се проверат и стационарните точки за секој реактор во серијата. За егзотермните реверзибилни реакции најдобрата варијанта со адијабатска серија е таа која се остварува со оперативни температури околу локус-линијата во секој реактор од серијата: ова значи првиот реактор во серијата да стартува со највисоката дозволена температура, а потоа смесата помеѓу секои два наредни реактори да се лади. Впрочем, и во услови кога егзотермната реакција треба да се изведе во само еден CSTR, за овие реакции е оптимално да се одвиваат на температура која за сакана излезна конверзија обезбедува најголема брзина на реакцијата, а тоа значи дека оперативната температура е на локус-линијата. Со најголемата брзина на реакцијата потребниот волумен на реакторот се минимизира.

Изоштермната серија од CSTR подразбира избор и пресметка на условите за ладење/греење. Равенките со кои се остваруваат пресметките се молските биланси за секој реактор, топлинските биланси претставени со равенката (78), изразите за

членот топлина што се разменува, односно изразите како (57), (79) или (80), и равенките на топлинскиот биланс на медиумот за загревање/ладење, односно равенките (54), (56), (81) или (82).

Неизотермната адијабатска серија од CSTR подразбира работа на реакторите (секој или поединечно) со размена на топлина помеѓу реакционата смеса и околината. Остварената температурна разлика влез–излез е помала отколку за адијабатска работа. И во овој случај решението на серијата подразбира пресметка на секој реактор со примена на молските биланси (равенката за дизајн), топлинските биланси (равенките (63), (65) или (66)) и изразот за членот топлина што се разменува (равенките (57), (79) или (80)).

Слично како за адијабатска работа, сериите за егзотермните реакции треба да работат така операционите точки да лежат на locus-линијата или да се движат околу неа. Ова се постигнува со внимателна контрола на количината топлина што се одведува од реакторот. Движењето по locus-линијата од еден реактор во друг може да се остварува и со излезни температури кои ќе бидат пониски од влезната температура во реакторите. На овој начин се обезбедуваат високи излезни конверзии.

За ендотермните реакции, пак, треба да се контролира количината топлина што се доведува во реакторот на начин кој ќе обезбеди адијабатските линии да се исправаат, да се стремат кон изотермите. Можни се и ситуации кога излезните температури од реакторите се повисоки од влезните. На овој начин, со зголемување на температурата, се зголемува брзината на реакцијата, се зголемува излезниот степен на конверзијата и се минимизираат волумените на реакторите.

Потсетувајќи се дека регулацијата на температурата во CSTR е добра, може да се заклучи дека секоја варијанта на неизотермна серија е изводлива. Кога се зборува за варијанти, се мисли на процена на најпогодно решение за бројот на реакторите, нивниот волумен и редослед, и начините на размена на топлина за зададен учинок (на пример преку излезниот степен на конверзија).

Просто е невозможно да се поместат сите варијанти на серии од неизотермни CSTR! Едноставно треба да се следат мето-

дологиите или алгоритмите за пресметка на поединечен CSTR и во дадена ситуација да се проверат излезните решенија со повеќе варијанти на серии. Ова ќе биде прикажано низ примерите што следат.

4.8. Алгоритам за пресметка на неизотермен стационарен CSTR

Процедурата (алгоритмот) за пресметка на неизотермен стационарен CSTR ќе биде прикажана за случај со *иреверзибилна реакција од прв ред во течна фаза*. Овој алгоритам е применлив и за реакциите во гасна фаза, како и за реакциите со поинаква кинетика. Сè што е потребно е внимателно да се проследи!

Прв чекор: Стехиометрија, кинетика, равенка за дизајн, комбинација:



$$(-r_A) = k(T)C_A$$

$$v = v_o \Rightarrow C_A = C_{Ao}(1 - X)$$

$$(-r_A) = k(T)C_{Ao}(1 - X)$$

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X}{(-r_A)} = \frac{X}{k(T)C_{Ao}(1 - X)} \quad (a)$$

$$V = \frac{F_{Ao}}{C_{Ao}} \frac{X}{k(T)(1 - X)} \quad (б)$$

или

$$\tau = \frac{V}{F_{Ao}} C_{Ao}$$

$$X \equiv X_{MB} = \frac{k(T)\tau}{1 + k(T)\tau} \quad (в)$$

Втор чекор: Топлински биланси: зависно од тоа дали реакторот ќе работи адијабатски или со размена на топлина, ќе се

применат, на пример, равенките (75) или (63)_{средни C_p} . За $\Delta C_p \cong 0$ (реакцијата е во течна фаза) и за влезна струја од чист реактант тие ќе го добијат следниов облик:

1) Адијабатска работа:

$$\begin{aligned} 0 &= -F_{Ao} \tilde{C}_{P,A} (T - T_o) - [\Delta H_r(T)](-r_A)V \\ (-r_A)V &= F_{Ao} X \\ T &= T_o + \frac{-[\Delta H_r(T)]}{\tilde{C}_{P,A}} X \end{aligned} \quad (г)$$

или

$$X \equiv X_{EB} = \frac{\tilde{C}_{P,A}}{-[\Delta H_r(T)]} (T - T_o). \quad (д)$$

2) Работа со размена на топлина изразена преку равенката (80):

$$\begin{aligned} 0 &= \dot{Q} - F_{Ao} \tilde{C}_{P,A} (T - T_o) - [\Delta H_r(T)](-r_A)V \\ \dot{Q} &= UA(T_a - T); \quad (-r_A)V = F_{Ao} X \\ T &= \frac{F_{Ao} \tilde{C}_{P,A} T_o + UA T_a - [\Delta H_r(T)] F_{Ao} X}{F_{Ao} \tilde{C}_{P,A} + UA} \end{aligned} \quad (ѓ)$$

или

$$X \equiv X_{EB} = \frac{UA(T - T_a) + F_{Ao} \tilde{C}_{P,A} (T - T_o)}{-F_{Ao} [\Delta H_r(T)]}. \quad (е)$$

Трети чекор, случај 1: Кога се специфицирани условите на влезот во реакторот и условите за размена на топлина, а излезниот степен на конверзија е зададен, **се пресметува волуменот на реакторот.**

1) За адијабатска работа, со равенката (г) се пресметува температурата во реакторот (топлината на реакцијата и топлинските капацитети се земаат како средни вредности!). Потоа за таа температура се пресметува брзинската константа и на крајот, со равенката (б), се пресметува потребниот волумен на реакторот за зададената излезна конверзија.

2) За работа со размена на топлина, за средни вредности на топлината на реакцијата и топлинските капацитети температурата во реакторот се пресметува со равенката (ѓ). Потоа за таа температура се пресметува брзинската константа и на крајот се пресметува волуменот на реакторот за зададената излезна конверзија со примена на равенката (б).

Трети чекор, случај 2: Кога се специфицирани условите на влезот во реакторот и условите за размена на топлина, а волуменот на реакторот е познат, *се пресметуваат излезната конверзија и температурата*. Ако реакцијата е ендотермна, решението ќе биде едно. Ако реакцијата е егзотермна, можно е да се добијат повеќе стационарни решенија/состојби. Во секој случај симултано се решаваат равенките на молскиот и топлинскиот биланс. За таа цел може да се примени нумеричка или графичка процедура. Решение е она што ќе ги задоволи двете равенки.

1) За адијабатска работа симултано се решаваат равенките (в) и (д). За егзотермна реакција, кога повеќе решенија, односно парови вредности $X-T$ ги задоволуваат двете равенки, ќе биде потребна анализа на решенијата.

2) За работа со размена на топлина, со симултано решавање на равенките (в) и (е), се пресметуваат температурата и конверзијата на излезот од реакторот. Слично како за адијабатска работа, за егзотермната реакција се можни повеќе решенија.

Бидејќи зависностите $X(T)$ од топлинските биланси (д) и (е) се линеарни, графичкото претставување на равенките (в) и (д) односно (в) и (е) за егзотермната реакција е податливо како за добивање на решенијата така и за анализа на резултатите.

4.9. Примери за неизотермен стационарен CSTR

Пример 1

Раствор на ацетанхидрид со концентрација $C_{A0} = 0,25 \text{ kmol/m}^3$ е влезна струја во CSTR каде треба да хидролизира и да даде излезна струја со концентрација на анхидридот од $C_A = 0,05 \text{ kmol/m}^3$. Волуменскиот проток на влезот во реакторот (растворот на

ацетанхидрид) е $\nu_o = 0,05 \text{ m}^3/\text{min}$, додека работниот волумен на реакторот е $V = 0,75 \text{ m}^3$.

1) Да се покаже дека температурата во реакторот мора да се одржува на $T = 34 \text{ }^\circ\text{C}$ за да се обезбеди бараниот степен на хидролиза. Реакцијата е од прв ред во однос на концентрацијата на анхидридоот, со брзинска константа чија температурна зависност е следната:

$$k(T) = 0,158 \exp\left(18,55 - \frac{5529}{T}\right) \text{ min}^{-1}; \quad T (\text{K}).$$

2) Од податоците дадени подолу да се пресмета а) под кои услови е можна хидролиза под адијабатски услови и б) каква треба да биде површината за размена на топлина кога влезната температура е $T_o = 30 \text{ }^\circ\text{C}$. За ладење се користи вода.

$$\Delta H_r = -50000 \text{ kcal/kmol}_A$$

$$\rho_{\text{смеса}} = 950 \text{ kg/m}^3$$

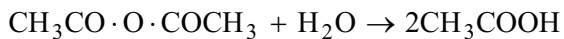
$$\tilde{C}_{P,\text{смеса}} = 0,95 \text{ kcal/(kg} \cdot \text{K)}$$

$$U = 8 \text{ kcal/(m}^2 \text{ min K)}$$

$$T_a = 15 \text{ }^\circ\text{C} / 25 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Решение:

Стехиометриската равенка за хидролизата на ацетанхидрид (A) е:



Кинетиката е линеарна во однос на концентрацијата на анхидридоот. Хидролизата се одвива во идеален стационарен CSTR, што претпоставува идеално мешање со состав и температура во реакторот како на неговиот излез. Претпоставувајќи константни вредности за густината на смесата (растворот), како и средни вредности за топлината на реакцијата и за специфичната топлина на реакционата смеса, за да се одговори на првото прашање, пот-

ребно е да се реши само равенката за дизајн на CSTR. Ова е така затоа што излезниот ефект од реакторот е познат, но не е позната излезната температура. Од друга страна, не знаеме дали реакторот работи изотермно (иста температура на влезот во реакторот и на реакционата смеса во него), адијабатски или со размена на топлина, ниту пак знаеме каква била влезната температура.

1) Равенката за дизајн на CSTR,

$$F_{Ao}X = (-r_A)V; \quad X = \frac{F_{Ao} - F_A}{F_{Ao}}, \quad (64)$$

ја препишуваме во изрази на концентрации:

$$(F_{Ao} - F_A) = (-r_A)V; \quad F_A = C_A v; \quad F_{Ao} = C_{Ao} v_o; \quad v = v_o$$

$$(C_{Ao} - C_A)v_o = (-r_A)V = k(T)C_A V.$$

Влезната и излезната концентрација на анхидридот се познати; познати се и волуменот на реакционата смеса и волуменскиот проток на влезот во реакторот. Единствено не е позната вредноста на брзинската константа. Ако брзинската константа се замени со нејзината зависност од температурата, во равенката за дизајн единствена непозната ќе биде само температурата која мора да се одржува во реакторот. Со замена на нумеричките вредности за познатите величини се добива:

$$k(T) = \frac{(C_{Ao} - C_A)v_o}{C_A V} = \frac{(0,25 - 0,05) \text{ kmol/m}^3 \cdot 0,05 \text{ m}^3/\text{min}}{0,05 \text{ kmol/m}^3 \cdot 0,75 \text{ m}^3}$$

$$k(T) = 0,266667 \text{ min}^{-1} = 0,158 \exp\left(18,55 - \frac{5529}{T}\right)$$

$$T = 306,713 \text{ K} = 306,713 - 273,15 = 33,563 \text{ }^\circ\text{C} \approx 34 \text{ }^\circ\text{C}$$

Од добиениот резултат се констатира дека бараниот степен на хидролиза, односно $C_A = 0,05 \text{ kmol/m}^3$, се постигнува кога температурата во реакторот се одржува на $T = 34 \text{ }^\circ\text{C}$.

2-а) Независно од начинот на работа на реакторот (изотермно, адијабатски или со размена на топлина), како што беше показано со решението под 1, температурата во реакторот мора да се одржува на 34 °C.

За реакторот да работи под адијабатски услови, со оглед на тоа дека реакцијата е егзотермна, влезната температура мора да се контролира на таква вредност што нејзиното покачување да не ја премине вредноста од 34 °C. Ова значи дека треба да се пресмета влезната температура. За таа цел се користи топлинскиот биланс за адијабатска работа, и тоа е равенката (77):

$$0 = \nu \rho_{\text{смеса}} \tilde{C}_{P,\text{смеса}} (T_o - T) + (-\Delta H_r)(-r_A)V . \quad (77)$$

Со замена на изразот за брзината на реакцијата и потоа со замена на нумеричките вредности за познатите величини се добива:

$$T - T_o = \frac{(-\Delta H_r)k(T)C_A V}{\nu \rho_{\text{смеса}} \tilde{C}_{P,\text{смеса}}} = \frac{50000 \cdot 0,266667 \cdot 0,05 \cdot 0,75}{0,05 \cdot 950 \cdot 0,95}$$

$$T - T_o = 11,08 \text{ K} = 11,08 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$T_o = T - 11,08 = 34 - 11,08 = 22,92 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Како што се гледа, влезната температура мора да се одржува на $T_o = 22,92 \text{ }^{\circ}\text{C}$ за со адијабатска работа на операционата температура од 34 °C да се обезбеди саканиот степен на хидролиза. Останува да се провери дали состојбата $C_A = 0,05 \text{ kmol/m}^3$ и $T = 34 \text{ }^{\circ}\text{C}$ е единствената стационарна состојба! Во овој пример оваа проверка нема да биде направена!

2-б) За да се пресмета каква треба да биде површината за размена на топлина кога влезната температура е $T_o = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (повисока отколку пресметаната за адијабатска работа!), ќе ја примениме равенката на топлинскиот биланс (66),

$$0 = \dot{Q} + \nu \rho_{\text{смеса}} \tilde{C}_{P,\text{смеса}} (T_o - T) + (-\Delta H_r)(-r_A)V . \quad (66)$$

Ладењето на реакционата смеса се остварува со вода како медиум. Водата може да се избира со двете зададени температури. Ако се претпостави дека водата струи низ змиевник поста-

вен во реакторот и дека нејзиниот проток е со голема брзина, тогаш температурата на водата нема битно да се менува. Во вакви услови за членот $\dot{Q}$ во равенката на топлинскиот биланс може да се примени изразот (80). Со соодветна замена и средување топлинскиот биланс се добива во форма:

$$\dot{Q} = UA(T_a - T); \quad (80)$$

$$0 = UA(T_a - T) + \nu \rho_{\text{смеса}} \tilde{C}_{P,\text{смеса}} (T_o - T) + (-\Delta H_r) k(T) C_A V;$$

$$UA(T - T_a) = \nu \rho_{\text{смеса}} \tilde{C}_{P,\text{смеса}} (T_o - T) + (-\Delta H_r) k(T) C_A V.$$

Во оваа билансна равенка се заменуваат нумеричките вредности на сите познати величини. За водата за ладење ќе се земат двете температури. Се добиваат следниве резултати:

$$UA(T - T_a) = 0,05 \cdot 950 \cdot 0,95(30 - 34) + 50000 \cdot 0,266667 \cdot 0,05 \cdot 0,75$$

$$\dot{Q} = UA(T - T_a) = 319,5 \text{ kcal/min}$$

$$T_a = 15 \text{ }^\circ\text{C}: A = 319,5 / (8(34 - 15)) = 2,102 \text{ m}^2$$

$$T_a = 25 \text{ }^\circ\text{C}: A = 319,5 / (8(34 - 25)) = 4,437 \text{ m}^2$$

Со оглед на димензиите на реакторот, процена е дека помал змиевник и пониска температура на водата за ладење се подобро решение!

Пример 2

Реверзибилна ендотермна реакција од прв ред се изведува во течна фаза во еден адијабатски CSTR. Концентрацијата на реактантот на влезот во реакторот е $C_{Ao} = 1,0 \text{ kmol/m}^3$, додека температурата е $T_o = 380 \text{ K}$. Работниот волумен на реакторот е $V = 10,0 \text{ m}^3$.

а) Да се нацрта реакциониот план $X-T$ за оваа реакција.

б) Да се покаже која е максималната можна конверзија што би се постигнала со адијабатска работа на реакторот без оглед на времето на задржување.

в) Да се прикаже зависноста на излезниот степен на конверзија од времето на задржување на реакционата смеса во реакторот.

Другите потребни податоци се:

$$(-r_A) = k_1 C_A - k_2 C_B \text{ kmol}/(\text{m}^3 \text{h}),$$

$$k_1 = 10^{11} \exp(-9000/T) \text{ h}^{-1}; \quad k_2 = 10^6 \exp(-5000/T) \text{ h}^{-1},$$

$$\Delta H_r = 5,5 \cdot 10^7 \text{ J/kmol}; \quad \rho_{\text{смеса}} \cdot \tilde{C}_{P,\text{смеса}} = 1,1 \cdot 10^6 \text{ J}/(\text{m}^3 \text{ K}).$$

Решение:

а) За да се нацрта реакциониот план $X-T$ за оваа реверзибилна ендотермна реакција, $A \rightleftharpoons B$, потребно е да се пресмета рамнотежната линија како зависност $X^*(T)$, додека за цртање на параметарските криви $(-r_A) = \text{const.}$ е потребно брзинскиот израз да се претстави како нова зависност $X(T)$, во која брзината на реакцијата ќе се појави како константа.

Брзинскиот израз преку конверзија се добива со замена на молските концентрации со конверзијата:

$$v = v_o: \quad C_A = C_{Ao}(1 - X); \quad C_B = C_{Ao}X;$$

$$(-r_A) = k_1 C_{Ao}(1 - X) - k_2 C_{Ao}X;$$

$$K = \frac{k_1}{k_2}: \quad (-r_A) = k_1 C_{Ao} \left(\frac{K - KX - X}{K} \right).$$

а-1) Рамнотежна линија $X^*(T)$:

$$(-r_A) = 0: \quad X^* = \frac{K}{(1 + K)}. \quad (\text{a.1})$$

а-2) Параметарски криви за брзината на реакцијата:

$$(-r_A) \equiv R = k_1 C_{Ao}(1 - X) - k_2 C_{Ao}X;$$

$$(k_1 C_{Ao} + k_2 C_{Ao})X + (R - k_1 C_{Ao}) = 0. \quad (\text{a.2})$$

За решавање на алгебарските равенки (а.1) и (а.2) упатно е да се користи некој солвер за нелинеарни равенки.

Равенката (а.1) се решава со задавање вредности за температурата во интервал што го диктира кинетичкото однесување на оваа реакција. Температурниот интервал помеѓу 280 и 420 K се покажува како доволен. За одреден чекор на прираст на температурата се пресметува рамнотежната константа, потоа рамнотежната конверзија. Податоците се табелираат, а потоа се црта кривата $X^*(T)$.

Равенката (а.2) се решава со задавање вредности за R , при што за секое R се менува температурата и се пресметуваат соодветните конверзии. Температурниот интервал е како за рамнотежната крива. Постапката се повторува толку пати колку што се избраните вредности за $R = \text{const}$. Потоа се табелираат податоците и се цртаат зависностите $X(T)$ за секое R . Со оваа постапка, се разбира, се пресметува и рамнотежната линија: за R се задава вредноста $R = 0$.

Ако се примени солверот за нелинеарни алгебарски равенки од софтверскиот пакет POLYMATH, програмата и решенијата за секоја точка од кривите $X^*(T)$ и $X(T)_{R=\text{const}}$ ќе изгледаат како што следи:

1) За рамнотежната линија (решението за $T = 420$ K):

POLYMATH Results

NLE Solution

Variable	Value	f (x)	Ini Guess
X	0.8796496	1.437E-10	0
R	0		
T	420		
k1	49.39576		
k2	6.7581464		

NLE Report (safenewt)

Nonlinear equations

[1] $f(X) = ((k1+k2)*X)+(R-k1) = 0$

Explicit equations

[1] $R = 0$

[2] $T = 420$

[3] $k1 = (10^{11}) \cdot \exp(-9000/T)$

[4] $k2 = (10^6) \cdot \exp(-5000/T)$

2) За кое било $(-r_A) \equiv R > 0$ (решението за $R = \text{const.} = 10 \text{ kmol}/(\text{m}^3 \text{ h})$, $T = 420 \text{ K}$):

POLYMATH Results

NLE Solution

Variable	Value	f(x)	Ini Guess
X	0.7015676	3.88E-11	0
R	10		
T	420		
k1	49.39576		
k2	6.7581464		

NLE Report (safenewt)

Nonlinear equations

[1] $f(X) = ((k_1 + k_2) \cdot X) + (R - k_1) = 0$

Explicit equations

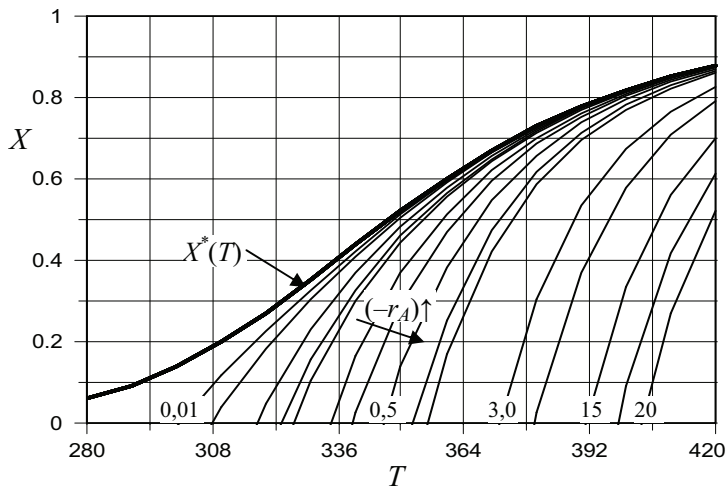
[1] $R = 10$

[2] $T = 420$

[3] $k_1 = (10^{11}) \cdot \exp(-9000/T)$

[4] $k_2 = (10^6) \cdot \exp(-5000/T)$

Равенката (а.2) е решавана за вредности на брзината на реакцијата во интервалот $R = 0,01 - 20 \text{ kmol}/(\text{m}^3 \text{ h})$. Со добиените резултати е нацртан реакциониот план $X-T$ за оваа реакција, даден на следнава слика:



Како што се гледа од реакциониот план за разгледуваната реакција, доближувањето до рамнотежна конверзија $X^* \rightarrow 1,0$ би се постигнало на исклучително високи температури! Ова, за реакциите во течна фаза, тешко може да биде случај. Кога веќе се располага со реакциониот план $X-T$, лесно може да се процени работата на CSTR: на графикот може да се нацртаат повеќе адијабатски линии (со различни влезни температури) и повеќе линии на молски биланс (со различни времиња на задржување). Потоа решенијата се анализираат и се избираат условите на влезот во реакторот.

б) За да се покаже која е максималната конверзија што може да се постигне со адијабатска работа на реакторот, а без оглед на времето на задржување, треба да се постави и реши топлинскиот биланс. Со оглед на дадените податоци, за топлинскиот биланс ќе ја користиме равенката (77) за условот $\Delta\tilde{C}_p \cong 0$, заедно со равенката на молскиот биланс (64):

$$0 = \nu \rho_{\text{смеса}} \tilde{C}_{p,\text{смеса}} (T_o - T) + (-\Delta H_r)(-r_A)V \quad (77)$$

$$(-r_A)V = F_{Ao}X \quad (64)$$

$$\nu \rho_{\text{смеса}} \tilde{C}_{p,\text{смеса}} (T_o - T) = \Delta H_r F_{Ao}X;$$

$$F_{Ao} = \nu_o C_{Ao}; \quad \nu = \nu_o; \quad C_{Ao} = 1,0 \text{ kmol/m}^3;$$

$$X \equiv X_{EB} = \frac{\rho_{\text{смеса}} \tilde{C}_{p,\text{смеса}}}{C_{Ao} \Delta H_r} (T_o - T). \quad (6.1)$$

Во равенката (6.1) се заменуваат нумеричките вредности за топлината на реакцијата, за производот од топлинскиот капацитет и за густината на смесата, како и за влезната температура. Се добива следнава равенка на права:

$$X \equiv X_{EB} = \frac{1,1 \cdot 10^6}{1,5,5 \cdot 10^7} (380 - T) = 7,6 - 0,02T. \quad (6.2)$$

Равенката (6.2) се црта во реакциониот план $X-T$. Во пресекот со $X^*(T)$ се прочитава максималната конверзија што може да се постигне во адијабатски услови со влезната температура од

$T_o = 380$ К. Вредностите за конверзијата и температурата во таа точка (види ги сликите подолу) се:

$$X_{\text{адијабатска}}^* = 0,54; \quad T_{\text{адијабатска}} = 353 \text{ К.}$$

в) За да се прикаже зависноста на излезниот степен на конверзија од времето на задржување на реакционата смеса во реакторот, значи да се определиме за иста адијабатска линија по која ќе се бараат решенија за различен волуменски проток (волуменот на реакторот е фиксиран на вредност $V = 10 \text{ m}^3$).

За овие решенија е потребна равенката $X_{MB}(T)$. Равенката за дизајн на CSTR (64) односно (73) се приспособува според условите од овој пример на следниов начин:

$$\begin{aligned} \frac{V}{F_{Ao}} &= \frac{X}{(-r_A)} = \frac{X}{k_1 C_{Ao} \left(\frac{K - KX - X}{K} \right)}; \\ \frac{V}{F_{Ao}} C_{Ao} &= \frac{V}{\nu_o} = \tau; \quad K = \frac{k_1}{k_2}; \\ X &\equiv X_{MB} = \frac{k_1 \tau K}{(K + k_1 \tau + k_1 \tau K)}. \end{aligned} \quad (в)$$

Равенките (б.2) и (в) се решаваат симултано. Притоа равенката (б.2) ќе се избере како фиксна (со ист наклон и почеток на апсцисата), додека равенката (в) ќе се примени за различни вредности на времето на задржување. Решението секогаш ќе биде единствено – реакцијата е ендотермна.

За симултано решавање на двете алгебарски равенки ќе го избереме POLYMATH, и тоа солверот за диференцијални равенки, за да можеме да задаваме чекор за промена на температурата. Решенијата ги вклучуваат температурните зависимости за конверзиите од молскиот и топлинскиот биланс, како и за рамнотежната конверзија.

За време на задржување

$$\tau = 1 \text{ h} = \frac{V}{\nu_o} \Rightarrow \nu_o = \frac{V}{\tau} = \frac{10 \text{ m}^3}{1 \text{ h}} = 10 \text{ m}^3/\text{h}$$

се добиваат следниве резултати (програма, извештај и графички приказ):

POLYMATH Results**Calculated values of the DEQ variables**

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0	0	60	60
T	300	300	420	420
XEB	1.6	-0.8	1.6	-0.8
k2	0.0577775	0.0577775	6.7581464	6.7581464
k1	0.0093576	0.0093576	49.39576	49.39576
tau	1	1	1	1
K	0.1619597	0.1619597	7.3090693	7.3090693
XMB	0.0087689	0.0087689	0.8642587	0.8642587
Xr	0.1393849	0.1393849	0.8796496	0.8796496

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

[1] $d(T)/dt = 2$

Explicit equations as entered by the user

[1] $XEB = -0.02 \cdot T + 7.6$

[2] $k2 = (10^6) \cdot \exp(-5000/T)$

[3] $k1 = (10^{11}) \cdot \exp(-9000/T)$

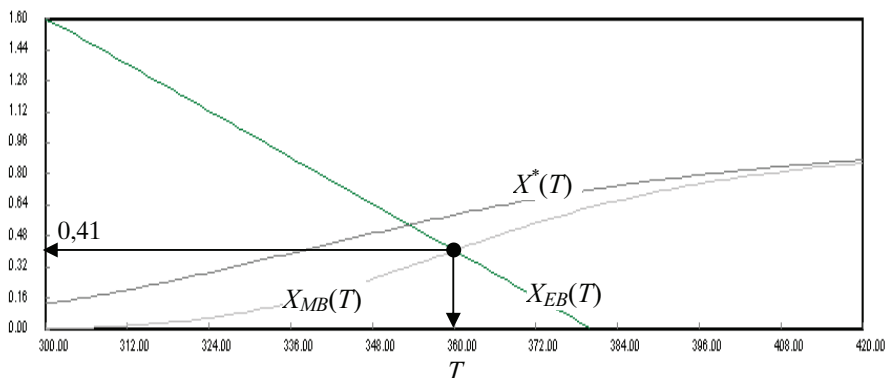
[4] $\tau = 1$

[5] $K = k1/k2$

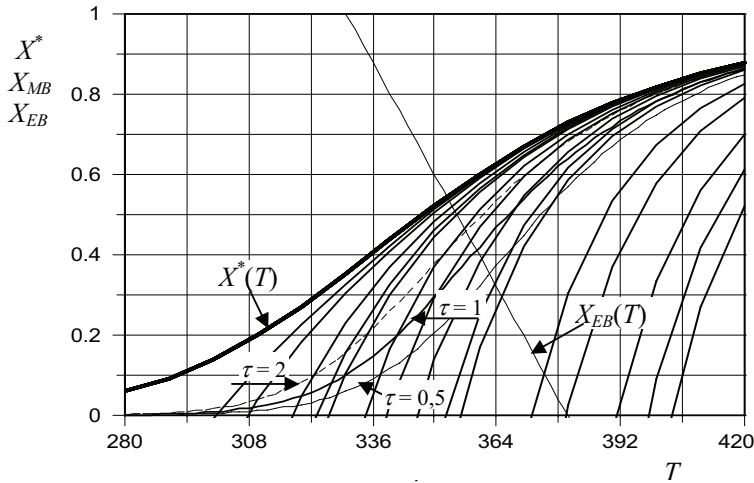
[6] $XMB = k1 \cdot \tau \cdot K / (K + k1 \cdot \tau + k1 \cdot \tau \cdot K)$

[7] $Xr = K / (1 + K)$

$$X = 0.41; \quad T = 360 \text{ K}$$



Бидејќи треба да се определи зависноста на излезниот степен на конверзија од времето на задржување, побарани се решенија за $X_{MB}(T)$ за една повисока и една пониска вредност на времето на задржување. Резултатите за $\tau = 0.5 \text{ h}$ и $\tau = 2 \text{ h}$, заедно со $X_{EB}(T)$ и $X^*(T)$ се прикажани во реакционот план на следнава слика:



Како што се гледа од графикот, со зголемување на времето на задржување преку намалување на волуменскиот проток, во истиот реактор, излезната конверзија ќе се зголемува додека операционата температура ќе опаѓа. Но во секоја варијанта решението ќе биде само едно.

Пример 3

Реакцијата $A \rightleftharpoons 2B$, со елементарна кинетика, се изведува во гасна фаза, адијабатски, во CSTR со волумен $V = 50 \text{ dm}^3$. Влезната струја во реакторот е на температура $T_o = 300 \text{ K}$ и се состои од 80% (mol/mol) A и 20% (mol/mol) инерти. Волуменскиот проток на влезот во реакторот е $\nu_o = 100 \text{ dm}^3/\text{min}$, а концентрацијата на A во него $C_{Ao} = 0,5 \text{ mol/dm}^3$. Да се пресметаат конверзијата и температурата на излезот од реакторот. Познати се и следниве податоци:

- специфична топлина на A , $C_{P,A} = 50 \text{ J/(mol K)}$,
- специфична топлина на инертите, $C_{P,I} = 60 \text{ J/(mol K)}$,
- специфична топлина на продуктот B , $C_{P,B} = 40 \text{ J/(mol K)}$,
- брзинска константа надесно: $k_1 = 6,567 \exp(-1023/T) (\text{min}^{-1})$, $T(\text{K})$,
- топлина на реакцијата на 300 K: $\Delta H_r = -75000 \text{ J/mol}_A$,
- рамнотежна константа на 300 K: $K = 70000 \text{ mol/dm}^3$.

Решение:

Реакцијата е егзотермна, реакторот е со познат волумен, а неговата работа е адијабатска. Според тоа, може да се очекува повеќе од едно решение, односно повеќе од една стационарна состојба на реакторот. За да го откриеме бројот на решенија, потребно е симултано да се решат равенката на молскиот биланс, односно равенката за дизајн и равенката на топлинскиот биланс.

Тргнуваме од равенката за дизајн на CSTR. Молскиот биланс на реактантот преку конверзија е како равенката (64):

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X_{\text{излез}}}{(-r_A)_{\text{излез}}} \equiv \frac{X}{(-r_A)}. \quad (64)$$

За да се добие релацијата $X_{MB}(T)$, потребно е брзината на реакцијата да се изрази како функција од температурата и конверзијата. Ова се постигнува преку изразување на молските концентрации како функција од конверзијата и температурата, како и преку температурните зависности на брзинската и рамнотежната константа.

Се составува следнава стехиометриска таблица:

$A \rightleftharpoons 2B, (-r_A) = k[C_A - (1/K)C_B^2]$				
	F_{io}	$F_i(\xi)$	$F_i(X)$ (mol/min)	$C_i(X) = \frac{F_i(X)}{v(X)}$ (mol/dm ³)
A	F_{Ao}	$F_{Ao} - \xi$	$F_{Ao}(1 - X)$	$C_{Ao} \frac{(1 - X)}{(1 + 0,8X)}$
B	0	2ξ	$2F_{Ao}X$	$C_{Ao} \frac{2X}{(1 + 0,8X)}$
I	F_I	F_I	$F_I = \theta_I F_{Ao} = (20/80)F_{Ao}; F_I = 0,25 F_{Ao}$	$C_{Ao} \frac{0,25}{(1 + 0,8X)}$

За составување на стехиометриската таблица беа потребни следниве релации:

$$X = \frac{F_{Ao} - F_A}{F_{Ao}} \Rightarrow \xi = F_{Ao}X;$$

$$v = v_o(1 + \varepsilon X) \frac{T}{T_o}; \quad \varepsilon = y_{Ao} \frac{\sum v_i}{(-v_A)} = 0,8 \frac{2 - 1}{-(-1)} = 0,8;$$

$$\nu = \nu_o(1 + 0,8X) \frac{T}{T_o} \quad \text{или} \quad \nu = \nu_o(1 + 0,8X) \text{ (dm}^3/\text{min)}.$$

Дали да се земе предвид влијанието на температурата врз промената на волуменскиот проток, односно молските концентрации? За почеток ќе го занемариме!!!

Сега се комбинираат брзинскиот израз и стехиометријата:

$$\begin{aligned} (-r_A) &= k(C_A - \frac{C_B^2}{K}) = k \left(C_{Ao} \frac{(1-X)}{(1+0,8X)} - \frac{C_{Ao}^2 (2X)^2}{K(1+0,8X)^2} \right); \\ (-r_A) &= k(T) \left(0,5 \frac{(1-X)}{(1+0,8X)} - \frac{X^2}{K(T)(1+0,8X)^2} \right) = F(X, T). \quad (1) \end{aligned}$$

Понатаму се комбинираат равенката за дизајн и брзинскиот израз (1). Се добива нова релација за конверзијата:

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X}{(-r_A)}; \quad F_{Ao} = C_{Ao}\nu_o = 0,5 \cdot 100 = 50 \text{ mol/min}; \quad V = 50 \text{ dm}^3;$$

$$\begin{aligned} X_{MB} &= (-r_A) \frac{V}{F_{Ao}} = (-r_A) \frac{50 \text{ dm}^3}{50 \text{ mol/min}} = (-r_A); \\ X_{MB} &= (-r_A) = k(T) \left(0,5 \frac{(1-X)}{(1+0,8X)} - \frac{X^2}{K(T)(1+0,8X)^2} \right). \quad (2) \end{aligned}$$

Равенката (2) е алгебарска и ја дава зависноста на конверзијата од температурата за избраниот реактор и избраните услови на влезот! Бидејќи реакторот работи под адијабатски услови, температурата од влезот до излезот од реакторот ќе се менува така што ќе расте. Равенката (2) може да се решава сама за себе со задавање вредности за конверзијата и пресметување на температурата или обратно. Тоа нема да биде лесно, бидејќи се работи за нелинеарна алгебарска равенка од трет степен. Но, независно од тоа, нема да знаеме кое е решението. Затоа е по-добро да се решава систем од две нелинерани алгебарски равенки. Втората равенка е $X_{EB}(T)$.

За адијабатски CSTR, со средни вредности за топлинските капацитети, топлинскиот биланс се претставува со равенката (75):

$$0 = -F_{Ao} \sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i} (T - T_o) - [\Delta H_r (T_R) + \Delta \tilde{C}_P (T - T_R)] (-r_A) V. \quad (75)$$

Се комбинираат равенките (64) и (75) и се добива равенката (95):

$$X_{EB} = \frac{\sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i} (T - T_o)}{-[\Delta H_r (T)]}. \quad (95)$$

Забелешка: За топлината на реакцијата може да се претпостави константна вредност, бидејќи може да се покаже дека, на пример, за промена на температурата за 200 °C топлината на реакцијата ќе се намали за 6000 во однос на 75000!

Сумата со специфичните топлини во равенката (95) има вредност:

$$\sum \theta_i \tilde{C}_{P,i} = \theta_A \tilde{C}_{P,A} + \theta_I \tilde{C}_{P,I} = 50 + 0,25 \cdot 60 = 65.$$

Со замена на нумеричките вредности во равенката (95), таа ќе се претвори во следнава линеарна равенка:

$$\begin{aligned} \sum \theta_i \tilde{C}_{P,i} &= 65; \quad \Delta H_r = -75000; \quad T_o = 300; \\ X = X_{EB} &= 0,0008667 \cdot T - 0,26. \end{aligned} \quad (3)$$

Пред да биде избран начинот како да се решат равенките (2) и (3), потребно е да се изведе температурната зависност на рамнотежната константа:

$$K(T) = 70000 \exp \left[\frac{\Delta H_r}{R} \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{T} \right) \right]; \quad R = 8,314 \text{ J/(mol K)},$$

$$K(T) = 70000 \exp \left[\frac{-75000}{8,314} \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{T} \right) \right],$$

$$K(T) = 70000 \exp \left[\frac{-30(T - 300)}{T} \right] \text{ mol/dm}^3.$$

Како симултано ќе се решат равенките (2) и (3)? За решавање на кубната алгебарска равенка (2) можат да се консултираат методи од алгебра. Равенката (3) е линеарна зависност на конверзијата од температурата. Според тоа, може да се задаваат вредности за температурата и да се пресметуваат конверзиите според двете равенки. Во рамките на добиените резултати за температурниот интервал помеѓу влезната и највисоката температура (температурата која одговара на адијабатската рамнотежна конверзија) ќе се побараат заедничките решенија, односно температурата на која пресметаните конверзии според двете равенки се исти. Истото ова може да се претстави и графички како две зависимости $X_{MB}(T)$ и $X_{EB}(T)$, за кои ќе се побараат пресечните точки.

Но зошто да не се определиме за солверот на диференцијални равенки од софтверскиот пакет POLYMATH? Ќе воведеме диференцијална равенка со која ќе се дефинира интервал за промена на температурата. На овој начин би ги добиле сите решенија на равенките (2) и (3) во избраниот температурен интервал. Кон програмата во POLYMATH можеме да го додадеме и експлицитниот израз за рамнотежната конверзија. На овој начин на ист график $X-T$ би ги имале зависностите од равенките (2) и (3) и зависноста за рамнотежната конверзија од температурата. Еве вака:

$$(-r_A) = 0 \Rightarrow \frac{0,5(1 - X^*)}{(1 + 0,8X^*)} = \frac{(X^*)^2}{K(T)(1 + 0,8X^*)^2};$$

$$(1 + 0,4K(T))(X^*)^2 + (0,1K(T))X^* - 0,5K(T) = 0;$$

$$X^* = \frac{-(0,1 \cdot K) + \sqrt{(0,1 \cdot K)^2 + 4(1 + 0,4 \cdot K)0,5 \cdot K}}{2(1 + 0,4 \cdot K)}. \quad (4)$$

Примената на POLYMATH ќе изгледа вака:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

<u>Variable</u>	<u>initial value</u>	<u>minimal value</u>	<u>maximal value</u>	<u>final value</u>
t	0	0	225	225
T	300	300	525	525
To	300	300	300	300
R	1.0E-05	1.0E-05	0.1950175	0.1950175

k	0.2169816	0.2169816	0.9356495	0.9356495
K	7.0E+04	0.1825206	7.0E+04	0.1825206
X	1.0E-05	1.0E-05	0.1950175	0.1950175
r	0.1084888	0.1084888	0.2759806	0.1798777
G	0.1084888	0.1084888	0.2759806	0.1798777
D	3.969E+09	0.3920253	3.969E+09	0.3920253
Y	0.9999841	0.2832537	0.9999841	0.2832537

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

[1] $d(T)/d(t) = 1$

Explicit equations as entered by the user

[1] $T_0 = 300$

[2] $R = (0.0008667 \cdot T) - 0.26$

[3] $k = 6.567 \cdot \exp(-1023/T)$

[4] $K = 70000 \cdot \exp(-30 \cdot (T - 300)/T)$

[5] $X = R$

[6] $r = (k \cdot 0.5 \cdot (1 - X) / (1 + 0.8 \cdot X)) - ((k/K) \cdot (X^2) / ((1 + 0.8 \cdot X)^2))$

[7] $G = r$

[8] $D = ((0.1 \cdot K)^2) + (2 \cdot K \cdot (1 + 0.4 \cdot K))$

[9] $Y = ((-0.1 \cdot K) + (D^{0.5})) / (2 + 0.8 \cdot K)$

Comments

[1] $d(T)/d(t) = 1$

[3] $R = (0.0008667 \cdot T) - 0.26$

[4] $k = 6.567 \cdot \exp(-1023/T)$

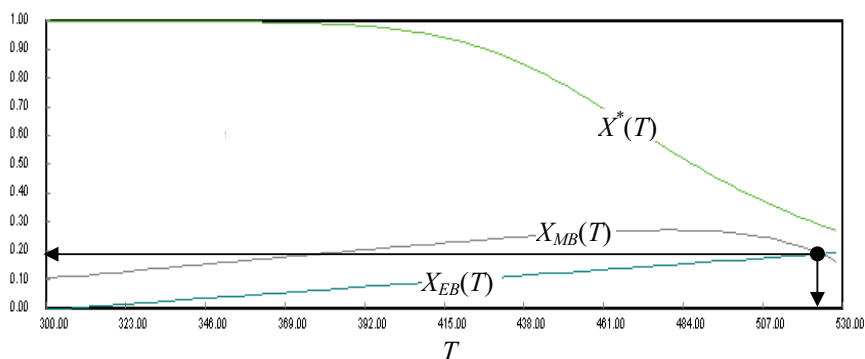
[5] $K = 70000 \cdot \exp(-30 \cdot (T - 300)/T)$

[6] $X = R$

[7] $r = (k \cdot 0.5 \cdot (1 - X) / (1 + 0.8 \cdot X)) - ((k/K) \cdot (X^2) / ((1 + 0.8 \cdot X)^2))$

[8] $G = r$

[9] $Y = ((-0.1 \cdot K) + (D^{0.5})) / (2 + 0.8 \cdot K)$

*diferenc. ravenka za poveke resenija X(T)**R= X od toplinski bilans, ravenka (3)**brzinska konstanta nadesno**ramnotezna konstanta**vnesuvanje toplinski vo molski bilans**brzinski izraz, ravenka (1)**G=X od molskiot bilans, ravenka (2)**Y e ramnotezna konverzija*

Решението што го добивме е едно – еден пресек:

$$T_{\text{излез}} = 522,6 \text{ K}; \quad X_{\text{излез}} = 0,1929.$$

Ако за решавање на овој пример го примениме софтверскиот пакет *E-Z Solve*, поставувањето на проблемот и решенијата се следните:

Програма:

```

r = k*(Ca-(Cb^2)/K)
Ca = 0.5*(1-X)/(1+0.8*X)
Cb = X/(1+0.8*X)
k = 6.567*exp(-1023/T)
K = 70000*exp(-30*(T-300)/T)
X = a*r                                // X е XMB, равенка (2)
a = 1                                  // a е V/FAo
R = (0.00086667*T)-0.26                // R е XEB, равенка (3)
Y = ((-0.1*K)+(D^0.5))/(2+0.8*K)      // Y е X*
D = ((0.1*K)^2)+(2*K*(1+0.4*K))
T = 300
    
```

Со овој софтверски пакет се изведени решенија за различни вредности на односот $a = V/F_{Ao}$!

Во поставувањето на овој пример вредноста на a е:

$$a = V / F_{Ao} = 50 \text{ dm}^3 / 50 \text{ (mol/min)} = 1 \text{ dm}^3 \text{ min/mol.}$$

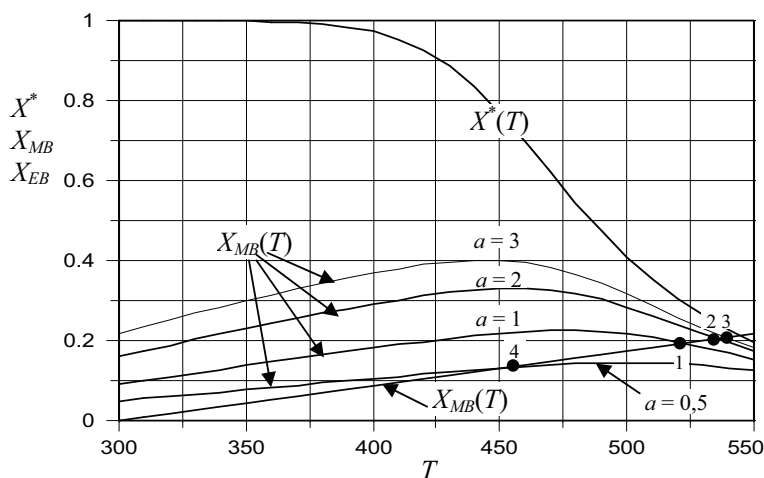
Различните вредности за a значат различни вредности за волуменот на реакторот! Според тоа, со четирите прикажани решенија се покажува ефектот од големината на реакторот врз излезната конверзија. Волуменот на реакторот е менуван од 25 до 150 dm³. Добиените резултати се прикажани на следниот график.

За $a = 1,0$ се добива веќе познатиот резултат:

$$T_{\text{излез}} = 522,6 \text{ K}; \quad X_{\text{излез}} = 0,1929.$$

Како што се гледа од графикот, со зголемување на волуменот на реакторот (со зголемување на a) се зголемува излезната конверзија. Ова е така затоа што се зголемило и времето на задржување. Меѓутоа, согласно со пресечните точки за $a > 1,0$ (точките 1, 2 и 3), излезната конверзија не е значително различна иако волуменот се зголемил 3 пати! За сите 4 криви $X_{MB}(T)$ може да се констатира дека со адијабатската работа со влезната температура од 300 K секогаш ќе се добива само една пресечна точка, односно една стационарна состојба, и тоа во областа на високи температури (поголеми од 500 K наспроти влезната температура

од 300 K), каде што ограничувањата од рамнотежата се најголеми: не ќе може да се постигне повисока конверзија од $X^*_{\text{адијабатска}} = 0,21$, колку и да се зголемува волуменот на реакторот. Затоа пак може да заинтригира максимумот на кривата $X_{MB}(T)$ за $a = 3$, каде што $X = 0,4$! Се поставува прашањето: Како може да се постигне таа вредност ако не е проблем да се работи со голем реактор ($a = 3$, $V = 150 \text{ dm}^3$)? Очигледно е дека тоа би се постигнало со зголемување на наклонот на $X_{EB}(T)$. Како? Со поголема вредност за $\sum \theta_i \tilde{C}_{P,i}$ и со намалување на температурната разлика влез–излез. Првото се постигнува со повеќе инерти во влезната струја (но тоа ќе предизвика промени и во $X_{MB}(T)$!), а второто со одведување топлина од системот. Да се направи обид за ново решение со размена на топлина!



Пример 4

Иреверзибилна реакција од прв ред, $A \rightarrow B$, се изведува во течна фаза во CSTR со волумен од 2000 dm^3 . Влезната струја е чист реактант A , со волуменски проток $\nu_0 = 300 \text{ dm}^3/\text{min}$ и со концентрација на реактантот $C_{A0} = 4 \text{ mol/dm}^3$. Познати се и следниве дополнителни податоци: $C_{P,\text{смеса}} = 3,5 \text{ J/(g K)}$; $\rho_{\text{смеса}} = 1,15 \text{ g/cm}^3$; $\Delta H_r = -50 \text{ kJ/mol}$ (овие податоци може да се претпостават како

константни). Температурната зависност на брзинската константа е: $k = 2,4 \cdot 10^{15} \exp(-12000/T) \text{ min}^{-1}$; $T(\text{K})$.

1) Да се определат стационарните состојби за адијабатска работа на реакторот со влезни температури од:

а) $T_o = 290 \text{ K}$; б) $T_o = 298 \text{ K}$; в) $T_o = 305 \text{ K}$.

2) Да се определат најниската и највисоката влезна температура за кои се добиваат повеќе од едно решение. Да се направи избор на влезна температура.

Решение:

1) Определувањето стационарни состојби подразбира симултано решавање на равенката за дизајн на CSTR, односно на молскиот биланс, и на равенката на топлинскиот биланс. За адијабатска работа двете равенки, согласно со дадените податоци, се следните:

Равенката на молскиот биланс:

$$F_{Ao}X = (-r_A)V; \quad (64)$$

$$(-r_A) = k(T)C_A = k(T)C_{Ao}(1-X);$$

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X}{k(T)C_{Ao}(1-X)};$$

$$\frac{V}{F_{Ao}}C_{Ao} = \frac{V}{v_o} = \tau = \frac{2000 \text{ dm}^3}{300 \text{ dm}^3/\text{min}} = 6,667 \text{ min};$$

$$X \equiv X_{MB}(T) = \frac{k(T)\tau}{1 + k(T)\tau}.$$

Равенката на топлинскиот биланс:

$$0 = v\rho_{\text{смеса}}\tilde{C}_{P,\text{смеса}}(T_o - T) + (-\Delta H_r)(-r_A)V; \quad (77)$$

$$(-r_A)V = F_{Ao}X; \quad (64)$$

$$v\rho_{\text{смеса}}\tilde{C}_{P,\text{смеса}}(T - T_o) = (-\Delta H_r)F_{Ao}X;$$

$$F_{Ao} = v_o C_{Ao}; \quad v = v_o; \quad C_{Ao} = 4,0 \text{ mol/dm}^3;$$

$$X \equiv X_{EB}(T) = \frac{\rho_{\text{смеса}} \tilde{C}_{P, \text{смеса}}}{C_{Ao} (-\Delta H_r)} (T - T_o);$$

$$X \equiv X_{EB}(T) = \frac{1,15 \text{ kg/dm}^3 \cdot 3,5 \cdot 10^3 \text{ J/(kg K)}}{50000 \text{ J/mol} \cdot 4 \text{ mol/dm}^3} (T - T_o);$$

$$X \equiv X_{EB}(T) = 0,0201(T - T_o).$$

Решението на равенките $X_{MB}(T)$ и $X_{EB}(T)$ за $T_o = 298 \text{ K}$ во POLYMATH и графичкото претставување се:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0	0	60	60
T	298	298	358	358
XEB	0	0	1.206	1.206
k	0.0077955	0.0077955	6.6505001	6.6505001
tau	6.6666667	6.6666667	6.6666667	6.6666667
XMB	0.0494024	0.0494024	0.9779428	0.9779428

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

[1] $d(T)/d(t) = 1$

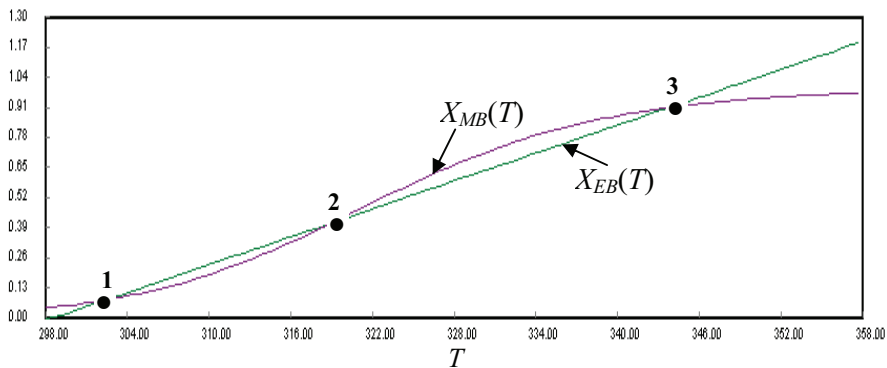
Explicit equations as entered by the user

[1] $X_{EB} = 0.0201 \cdot (T - 298)$

[2] $k = 2.4 \cdot (10^{15}) \cdot \exp(-12000/T)$

[3] $\tau = 2000/300$

[4] $X_{MB} = k \cdot \tau / (1 + k \cdot \tau)$



Како што се гледа од графикот, со влезната температура од 298 K, се добиваат три заеднички решенија – три стационарни состојби:

$$\begin{aligned} T_o = 298 \text{ K: } & \text{I) } X_1 = 0,08; \quad T = 302 \text{ K} \\ & \text{II) } X_2 = 0,42; \quad T = 319 \text{ K} \\ & \text{III) } X_3 = 0,91; \quad T = 343 \text{ K} \end{aligned}$$

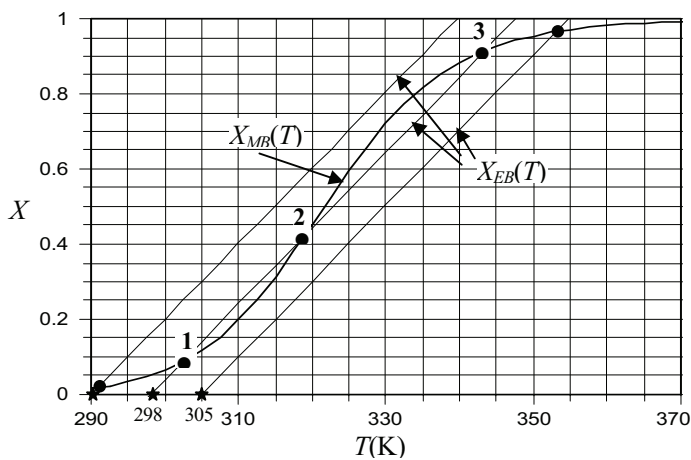
Првата стационарна состојба е во областа на ниски конверзии и претставува стабилна стационарна состојба; втората стационарна состојба е во областа на инфлексција на егзотермата, односно кривата $X_{MB}(T)$, но оваа состојба не е стабилна; третата состојба е во областа на високи конверзии и претставува стабилна стационарна состојба.

Ако се побара решение на равенките $X_{MB}(T)$ и $X_{EB}(T)$ за $T_o = 290 \text{ K}$ и $T_o = 305 \text{ K}$, ќе се добијат следниве резултати:

$$\begin{aligned} T_o = 290 \text{ K: } & X = 0,02; \quad T = 291 \text{ K} \\ T_o = 305 \text{ K: } & X = 0,96; \quad T = 353 \text{ K} \end{aligned}$$

Значи, со овие вредности за влезната температура се добива само по едно решение, по една и стабилна стационарна состојба: првата е во областа на ниски конверзии, каде што реакцијата е задушена (како да не се случила: сосема ниска вредност на X и незначителна промена на температурата), додека втората е во областа на високи конверзии, во автотермичката област.

Заедничкото решение за сите три влезни температури е претставено на графикот на следнава слика:



2) Определувањето на најниската и највисоката влезна температура, за кои се добиваат повеќе од едно решение, подразбира пресметките да се повторат со влезни температури за кои се добиваат допирни точки како во областа на ниски конверзии така и во областа на високи конверзии.

За таа цел можеме или 1) да го користиме POLYMATH: се задаваат вредности за влезната температура; се добиваат решенија; постапката се повторува сè додека не се добие решение со допирна точка; или 2) да го употребиме графикот од последната слика: се повлекуваат паралелни линии на прикажаните адијабати такви што ќе ја допираат егзотермата. Во пресекот на тие тангенти со апсцисата се прочитува вредноста на влезната температура, додека во добиените допирни и пресечни точки се читаат вредностите на конверзиите и операционите температури. Без разлика која постапка ќе се примени, се добиваат следниве резултати:

2. а) Најниската температура е $T_o = 294 \text{ K}$;

пресечна точка со $X_1 = 0,037$; $T_1 = 296 \text{ K}$;

допирна точка со $X_2 = 0,75$; $T_2 = 332 \text{ K}$.

Со сосема мало снижување на влезната температура, $T_o < 294 \text{ K}$, системот ќе се најде во областа каде што реакцијата е задушена. Допирната точка е нестабилна состојба во однос на состојбата во пресекот.

2.б) Највисоката температура е $T_o = 300 \text{ K}$;

допирна точка со $X_1 = 0,2$; $T_1 = 310 \text{ K}$;

пресечна точка со $X_2 = 0,94$; $T_2 = 347 \text{ K}$.

Сега, со сосема мало покачување на влезната температура, $T_o > 300 \text{ K}$, системот ќе се најде во областа каде што реакцијата се одржува самата себеси (автотермичка област). Допирната точка е нестабилна состојба во однос на состојбата во пресекот.

Која влезна температура би ја избрале? Тоа е температура што дава само едно решение во областа на високи конверзии: $T_o > 300 \text{ K}$, поточно, $T_o > 300,8 \text{ K}$! Провери!

Пример 5

Ендотермна иреверзибилна реакција од прв ред, $A \rightarrow R$, се изведува во течна фаза во серија од три по волумен еднакви CSTR. Излезната конверзија на реактантот од серијата треба да изнесува 95 % со продуктивност $F_{R3} = 0,95 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/s}$. Операционата температура во сите три реактори е $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$. Брзинската константа на оваа температура изнесува $k = 4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Концентрацијата на реактантот на влезот во првиот реактор е $C_{Ao} = 1 \text{ kmol/m}^3$, додека температурата е $T_o = 75 \text{ }^\circ\text{C}$. Ова значи дека првиот реактор ќе работи неизотермно неадијабатски, додека вториот и третиот реактор ќе работат во изотермни услови. Поради тоа, реакционата смеса во сите три реактори ќе се загрева. За загревање на реакционата смеса се користи водна пареа на $100 \text{ }^\circ\text{C}$, која струи во змиевниците поставени во реакторите. Коефициентот на пренос на топлина е $U = 1500 \text{ J/(m}^2\text{s K)}$. Топлината на реакцијата е $\Delta H_r = 1,5 \cdot 10^8 \text{ J/kmol}_A$. Густината и специфичната топлина на реакционата смеса се: $\rho_{\text{смеса}} = 1000 \text{ kg/m}^3$; $C_{P,\text{смеса}} = 4 \cdot 10^3 \text{ J/(kg K)}$.

Да се пресметаат волумените на реакторите и површините на топлинска размена на змиевниците.

Решение:

Познато е дека серијата е составена од реактори со ист волумен, но волумените не се познати. Од друга страна, секој реактор работи на иста операциона температура. За пресметката што треба да се изведе е потребно да се знаат излезните ефекти од секој реактор, а познат е само ефектот на излезот од серијата, односно на излезот од третиот реактор. Потсетувајќи се на карактеристиката идеално мешање во овој тип проточен реактор, серијата може да се решава како изотермна (тоа што се случува во реакторот зависи од составот и температурата на реакционата смеса во него, а тие се еднакви и на неговиот излез!). Методот за пресметка на изотермна серија од еднакви по волумен CSTR е даден во вториот дел во поглавјето 6.2.3.2. За реакција во течна фаза со кинетика од прв ред може да се користи равенката која го поврзува бројот и волуменот на реакторите во серијата. Тоа е равенката

$$\frac{C_{A,N}}{C_{Ao}} = \frac{1}{(1 + k\tau)^N}. \quad (115, \text{втор дел})$$

Како што се гледа, ако се познати бројот на реакторите и излезната конверзија од последниот реактор, ќе може да се пресмета волуменот на реакторите. Потоа ќе се решаваат еден по еден сите реактори во серијата.

Најнапред се пресметува волуменот на реакторите. За да се примени равенката (115) од вториот дел, прво треба да се пресмета излезната концентрација од третиот реактор:

$$C_{A3} = C_{Ao}(1 - X_3) = 1(1 - 0,95) = 0,05 \text{ kmol/m}^3.$$

Оваа вредност, заедно со познатите вредности за брзинската константа и концентрацијата на влезот во серијата, се заменуваат во равенката (115). За $N = 3$ се добива следнава вредност за времето на задржување:

$$\frac{C_{A3}}{C_{Ao}} = \frac{0,05}{1} = \frac{1}{(1 + 4 \cdot 10^{-3} \tau)^3},$$

$$\tau = 428,5 \text{ s}.$$

За да се пресмета волуменот на реакторите, потребно е уште да се пресмета волуменскиот проток:

$$v_o = \frac{F_{Ao}}{C_{Ao}};$$

$$F_{Ao}X_3 = F_{R3}; \quad F_{Ao} = \frac{0,95 \cdot 10^{-3}}{0,95} = 10^{-3} \text{ kmol/s};$$

$$v_o = \frac{10^{-3} \text{ kmol/s}}{1 \text{ kmol/m}^3} = 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}.$$

За волуменот на реакторите ќе се добие следнава вредност:

$$\tau = \frac{V_i}{v_i}; \quad V_1 = V_2 = V_3 \equiv V; \quad v_i \equiv v_o \text{ (реакција во течна фаза);}$$

$$V = v_o \tau = 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s} \cdot 428,5 \text{ s} = 0,4285 \text{ m}^3.$$

Откако е определен волуменот на реакторите, пресметката продолжува за секој реактор поединечно. Се пресметуваат излезните концентрации и потребната површина на топлинска размена.

Првиот реактор:

Со оглед на тоа дека равенката за дизајн не ја вклучува влезната температура, таа веднаш може да биде применета за пресметување на излезната концентрација. Поаѓајќи од равенката (64), со замена на конверзијата со молската концентрација на реактантот се добива:

$$\frac{V_1}{F_{Ao}} \equiv \frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X_1}{(-r_A)_1}; \quad X_1 = \frac{C_{Ao} - C_{A1}}{C_{Ao}};$$

$$\frac{V}{F_{Ao}} C_{Ao} = \frac{C_{Ao} - C_{A1}}{k C_{A1}} = \tau \Rightarrow C_{A1} = \frac{C_{Ao}}{1 + k\tau};$$

$$C_{A1} = \frac{1}{1 + 428,5 \cdot 4 \cdot 10^{-3}} = 0,3685 \text{ kmol/m}^3.$$

Сега ја применуваме равенката на топлинскиот биланс за неизотермен неадијабатски CSTR. Согласно со зададените податоци, тоа е равенката (66),

$$0 = \dot{Q} + \nu \rho_{\text{смеса}} \tilde{C}_{P,\text{смеса}} (T_o - T) + (-\Delta H_r)(-r_A)V; \quad (66)$$

$$0 = \dot{Q}_1 + \nu \rho_{\text{смеса}} \tilde{C}_{P,\text{смеса}} (T_o - T_1) + (-\Delta H_r)k C_{A1} V.$$

Во оваа равенка не е позната само количината на топлина што во единица време се разменува помеѓу реакционата смеса и водната пареа во змиевникот.

Со оглед на тоа дека температурата во реакторот треба да се одржува на 50 °C, а влезната температура е 75 °C, треба да се открие дали е потребно дополнително загревање или пак ладење на реакционата смеса! Со замена на нумеричките вредности во равенката на топлинскиот биланс се пресметуваат:

1) Потребната количина топлина за реакцијата да се одвива на 50 °C:

$$\Delta H_r k C_{A1} V = (1,5 \cdot 10^8 \text{ J/kmol})(4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1})(0,3685 \text{ kmol/m}^3)(0,4285 \text{ m}^3)$$

$$\Delta H_r k C_{A1} V = 0,9474 \cdot 10^5 \text{ J/s}.$$

2) Топлината што ја дава масениот проток (реакционата смеса) ладејќи се од 75 °C на 50 °C:

$$\nu \rho_{\text{смеса}} \tilde{C}_{P,\text{смеса}} (T_o - T_1) =$$

$$= (10^{-3} \text{ m}^3/\text{s})(1000 \text{ kg/m}^3)(4 \cdot 10^3 \text{ J/(kgK)})(75 - 50)\text{K}$$

$$\nu \rho_{\text{смеса}} \tilde{C}_{P,\text{смеса}} (T_o - T_1) = 1 \cdot 10^5 \text{ J/s}.$$

3) Топлината што треба да се разменува:

$$\dot{Q}_1 = [\Delta H_r k C_{A1} V] - \nu \rho_{\text{смеса}} \tilde{C}_{P,\text{смеса}} (T_o - T_1) = (0,9474 - 1)10^5$$

$$\dot{Q}_1 = -5260 \text{ J/s}.$$

Од добиениот резултат со негативен знак треба да е јасно дека ладењето на реакционата смеса од 75 °C на 50 °C е повеќе од доволно температурата во реакторот да биде 50 °C! Произлегува дека не само што не е потребно загревање, туку дека реакционата смеса во овој реактор треба да разменува топлина со медиумот што би струел во змиевникот. Тоа не може да биде водна пареа или друг медиум чија температура е повисока од температурата на реакционата смеса во реакторот!

Затоа, наместо да се пресметува змиевник, ќе пресметаме каква треба да биде влезната температура во првиот реактор за температурата во него да биде 50 °C без загревање/ладење. Ова значи дека реакторот ќе работи под адијабатски услови:

$$0 = 0 + \nu \rho_{\text{смеса}} \tilde{C}_{P,\text{смеса}} (T_o - T_1) + (-\Delta H_r) k C_{A1} V ;$$

$$(T_o - T_1) = \frac{\Delta H_r k C_{A1} V}{\nu \rho_{\text{смеса}} \tilde{C}_{P,\text{смеса}}} = \frac{0,9474 \cdot 10^5}{10^{-3} \cdot 1000 \cdot 4 \cdot 10^3} = 23,685 \text{ °C};$$

$$T_o = T_1 + 23,685 = 50 + 23,685 = 73,685 \text{ °C}.$$

Вториот реактор:

Влезната струја во вториот реактор е излезната смеса од првиот реактор со $T_1 = 50\text{ }^\circ\text{C}$ и $C_{A1} = 0,3685\text{ kmol/m}^3$. Најнапред, со помош на равенката за дизајн применета на вториот реактор, се пресметува излезната концентрација, а потоа топлината што треба да се додава за температурата да се одржува на $T_2 = 50\text{ }^\circ\text{C}$:

$$\frac{V_2}{F_{Ao}} C_{Ao} = \frac{C_{A1} - C_{A2}}{k C_{A2}} = \tau \Rightarrow C_{A2} = \frac{C_{A1}}{1 + k\tau};$$

$$C_{A2} = \frac{0,3685}{1 + 428,5 \cdot 4 \cdot 10^{-3}} = 0,136\text{ kmol/m}^3.$$

Топлинскиот биланс за вториот реактор, кој треба да работи изотермно, е:

$$0 = \dot{Q}_2 + 0 + (-\Delta H_r)(-r_A)_2 V;$$

$$\dot{Q}_2 = \Delta H_r k C_{A2} V = 1,5 \cdot 10^8 \cdot 4 \cdot 10^{-3} \cdot 0,136 \cdot 0,4285;$$

$$\dot{Q}_2 = 34965\text{ J/s}.$$

Оваа количина топлина треба да ја обезбеди водната пареа која струи во змиевникот. Се изразува со равенката (80):

$$\dot{Q} = UA(T_a - T). \quad (80)$$

На крајот се пресметува потребната површина за топлинска размена (површината на змиевникот) во вториот реактор:

$$A_2 = \frac{\dot{Q}_2}{U(T_a - T_2)} = \frac{34965\text{ J/s}}{1500\text{ J/(s}\cdot\text{m}^2\cdot\text{K)} (100 - 50)\text{ K}} = 0,466\text{ m}^2.$$

Третиот реактор:

Влезната струја во третиот реактор е излезната смеса од вториот реактор со $T_2 = 50\text{ }^\circ\text{C}$ и $C_{A2} = 0,136\text{ kmol/m}^3$. Излезната концентрација од третиот реактор е позната, $C_{A3} = 0,05\text{ kmol/m}^3$. Останува да се пресмета топлината што треба да се додава за да се одржува температура $T_3 = 50\text{ }^\circ\text{C}$.

Топлинскиот биланс за третиот реактор, кој исто така работи изотермно, е:

$$0 = \dot{Q}_3 + 0 + (-\Delta H_r)(-r_A)_3 V;$$

$$\dot{Q}_3 = \Delta H_r k C_{A3} V = 1,5 \cdot 10^8 \cdot 4 \cdot 10^{-3} \cdot 0,05 \cdot 0,4285;$$

$$\dot{Q}_3 = 12855 \text{ J/s}.$$

Површината за топлинска размена (површината на змиевникот) во третиот реактор се пресметува со примена на равенката (80):

$$A_3 = \frac{\dot{Q}_3}{U(T_a - T_3)} = \frac{12855 \text{ J/s}}{1500 \text{ J/(s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{K)} (100 - 50) \text{ K}} = 0,1714 \text{ m}^2.$$

Пример 6

Егзотермната иреверзибилна реакција од прв ред, $A \rightarrow P$, се изведува во течна фаза во серија од три по волумен еднакви CSTR. Излезната конверзија на реактантот од серијата треба да изнесува 90%. Молскиот проток и концентрацијата на реактантот на влезот во првиот реактор се: $F_{A0} = 0,412 \cdot 10^{-3} \text{ kmol}_A/\text{s}$ и $C_{A0} = 1 \text{ kmol/m}^3$. Операционата температура во сите три реактори треба да се одржува на максимално дозволената температура, $T = 95^\circ\text{C}$. Првиот реактор работи адијабатски, додека вториот и третиот се снабдени со змиевници со кои се обезбедува изотермна работа на реакторите.

Зависноста на брзинската константа од температурата е $k(T) = 4 \cdot 10^6 \exp(-7900/T) \text{ s}^{-1}$; $T(\text{K})$. Производот на густината и специфичната топлина на реакционата смеса е $\rho_{\text{смеса}} C_{P,\text{смеса}} = 4,2 \cdot 10^6 \text{ J/(m}^3 \cdot \text{K)}$. Топлината на реакцијата е $\Delta H_r = -1,67 \cdot 10^6 \text{ J/kg}_A$, додека молекулската маса на реактантот е $M_A = 100$.

За ладење на реакционата смеса во вториот и третиот реактор се користи вода со температурата $T_a = 20^\circ\text{C}$. Водата со голема брзина струи во змиевниците поставени во реакторите. Коефициентот на пренос на топлина е $U = 1180 \text{ J/(m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K)}$.

- а) Да се пресметаат волумените на сите CSTR во серијата.
- б) Да се пресмета каква мора да биде влезната температура во првиот реактор за адијабатска работа на максимално дозволената операциона температура.
- в) Да се пресметаат условите за размена на топлина во вториот и третиот реактор, односно да се пресметаат потребните површини на змиевниците.

Решение:

а) Пресметка на волумените на реакторите

Иако е познато дека серијата треба да биде составена од три реактори со ист волумен и дека секој реактор треба да работи на иста операциона температура, волумените на реакторите не се познати. Бидејќи за пресметките што треба да се изведат треба да се знаат излезните ефекти од секој реактор, најнапред ќе се пресметаат волумените на реакторите како за изотермна серија (види го поглавјето 6.2.3.2, втор дел). За реакција во течна фаза со кинетика од прв ред се користи равенката која го поврзува бројот и волуменот на реакторите во серијата, равенката

$$\frac{C_{A,N}}{C_{Ao}} = \frac{1}{(1 + k\tau)^N}. \quad (115, \text{втор дел})$$

Со замена на нумеричките вредности за концентрациите, за брзинската константа и за бројот на реакторите се добива следнава вредност за волуменот на секој реактор:

$$C_{A3} = C_{Ao}(1 - X_3) = 1(1 - 0,9) = 0,1 \text{ kmol/m}^3;$$

$$N = 3; \quad k(T) = 4 \cdot 10^6 \exp(-7900/T); \quad k(95^\circ \text{C}) = 1,92 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1};$$

$$\frac{C_{A3}}{C_{Ao}} = \frac{0,1}{1} = \frac{1}{(1 + 1,92 \cdot 10^{-3} \tau)^3};$$

$$\tau = 607 \text{ s}.$$

Волуменот на реакторите се пресметува од добиената вредност за времето на задржување:

$$\tau = \frac{V}{v_o} = 607 \text{ s};$$

$$v_o = \frac{F_{Ao}}{C_{Ao}} = \frac{0,412 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/s}}{1 \text{ kmol/m}^3} = 0,412 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s};$$

$$V = v_o \tau = 0,412 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s} \cdot 607 \text{ s} = 0,25 \text{ m}^3.$$

б) Пресметка на влезната темпериатура во првиот реактор

Бидејќи равенката за дизајн на CSTR не ја вклучува влезната температура, оваа равенка веднаш може да биде применета за пресметување на излезната конверзија. Поаѓајќи од равенката (64), со замена на нумеричките вредности за брзинската константа и времето на задржување, се добива:

$$\frac{V_1}{F_{Ao}} \equiv \frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X_1}{(-r_A)_1} = \frac{X_1}{k(95^\circ\text{C})C_{Ao}(1-X_1)};$$

$$\frac{V}{F_{Ao}} C_{Ao} = \frac{X_1}{1,92 \cdot 10^{-3}(1-X_1)} = \tau = 607;$$

$$X_1 = 0,53.$$

За определување на температурата на влезот во првиот реактор, за да се обезбеди адијабатска работа на 95°C , се применува равенката на топлинскиот биланс за адијабатски CSTR. Согласно со зададените податоци тоа е равенката (77). Применета на првиот реактор, за $\Delta H_r = \text{const.}$ ќе изгледа вака:

$$0 = v \rho_{\text{смеса}} \tilde{C}_{P,\text{смеса}} (T_o - T_1) + (-\Delta H_r)(-r_A)_1 V$$

$$(-r_A)_1 V = F_{Ao} X_1$$

$$(T_1 - T_o) = \frac{(-\Delta H_r) F_{Ao} X_1}{v \rho_{\text{смеса}} \tilde{C}_{P,\text{смеса}}}$$

$$(T_1 - T_o) = \frac{(1,67 \cdot 10^6 \cdot M_A) \text{ J/kmol}_A \cdot 0,412 \cdot 10^{-3} \text{ kmol}_A/\text{s} \cdot 0,53}{0,412 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s} \cdot 4,2 \cdot 10^6 \text{ J/(m}^3 \text{ K)}}$$

$$(T_1 - T_o) = 21,07 \text{ } ^\circ\text{C} \Rightarrow T_o = T_1 - 21,07 = 95 - 21,07 = 73,93 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Како што се гледа од добиениот резултат, влезната струја во серијата треба да биде загреана на $T_o \approx 74 \text{ } ^\circ\text{C}$! Во практични услови загревањето се изведува со топлински разменуваач поставен пред првиот реактор, во кој како медиум за загревање се користи топлата излезна струја од третиот реактор!

На крајот на пресметката за првиот реактор треба да се провери дали $T_1 = 95 \text{ } ^\circ\text{C}$, $X_1 = 0,53$ ја претставува единствената стационарна точка. Еве го доказот дека е единствена:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0	0	100	100
T	300	300	400	400
To	347	347	347	347
k1	1.464E-05	1.464E-05	0.0105863	0.0105863
tau	607	607	607	607
XMB	0.0088102	0.0088102	0.8653358	0.8653358
XEB	-1.18205	-1.18205	1.33295	1.33295

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

[1] $d(T)/d(t) = 1$

Explicit equations as entered by the user

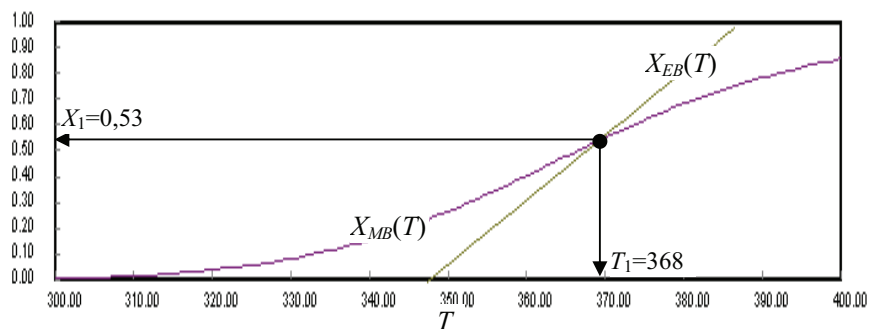
[1] $T_o = 347$

[2] $k_1 = 4 \cdot (10^6) \cdot \exp(-7900/T)$

[3] $\tau = 607$

[4] $X_{MB} = k_1 \cdot \tau / (1 + k_1 \cdot \tau)$

[5] $X_{EB} = 0.02515 \cdot (T - T_o)$



**в) Пресметка на условите на размена на топлина
Вториот реактор:**

Вториот реактор работи во изотермни услови, што значи дека температурата на влезот во реакторот и операционата температура се исти, $T_{2o} = T_2 = 95\text{ }^{\circ}\text{C}$. Смесата на влезот во реакторот е со концентрација $C_{A2,o} = C_{A1} = C_{Ao}(1 - X_1) = (1 - 0,53) = 0,47\text{ mol/m}^3$. Најнапред, со помош на равенката за дизајн применета на вториот реактор, се пресметува излезната конверзија (и концентрација), а потоа топлината што треба да се одведува за да се одржува температура од $T_2 = 95\text{ }^{\circ}\text{C}$:

$$\frac{V_2}{F_{Ao}} = \frac{X_2 - X_1}{k(95\text{ }^{\circ}\text{C})C_{Ao}(1 - X_2)}$$

$$\frac{V_2}{F_{Ao}} C_{Ao} = \tau = 607 = \frac{(X_2 - 0,53)}{1,92 \cdot 10^{-3} (1 - 0,53)}$$

$$X_2 = 0,78; \quad C_{A2} = C_{Ao}(1 - X_2) = (1 - 0,78) = 0,22\text{ kmol/m}^3.$$

Топлинскиот биланс за изотермна работа за вториот реактор се добива со примена на равенката (78) и равенката за дизајн на овој реактор:

$$\dot{Q} = \Delta H_r (-r_A) V \quad (78)$$

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X_2 - X_1}{(-r_A)_2}$$

$$\dot{Q}_2 = \Delta H_r (-r_A)_2 V = \Delta H_r k C_{A2} V = \Delta H_r F_{Ao} (X_2 - X_1);$$

$$\Delta H_r = -1,67 \cdot 10^6 M_A = -1,67 \cdot 10^8\text{ J/kmol}_A;$$

$$\dot{Q}_2 = -1,67 \cdot 10^8 \cdot 0,412 \cdot 10^{-3} (0,78 - 0,53);$$

$$\dot{Q}_2 = -17200\text{ J/s}.$$

Знакот минус покажува дека оваа топлина треба да се одведува од системот. За да се пресмета површината за топлинска

размена на змиевникот во вториот реактор, оваа количина топлина сега се изразува со равенката (80) и се врши пресметка:

$$\dot{Q} = UA(T_a - T) \quad (80)$$

$$A_2 = \frac{\dot{Q}_2}{U(T_a - T_2)} = \frac{-17200 \text{ J/s}}{1180 \text{ J/(s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{K)} (20 - 95) \text{ K}} = 0,194 \text{ m}^2.$$

Третиот реактор:

Третиот реактор исто така работи изотермно. Влезната струја во овој реактор е излезната смеса од вториот реактор со $T_2 = 95^\circ\text{C}$ и $C_{A2} = 0,22 \text{ kmol/m}^3$. Излезната конверзија и концентрација од третиот реактор се познати, $C_{A3} = 0,1 \text{ kmol/m}^3$, $X_3 = 0,9$. Останува да се пресмета топлината што треба да се одведува за да се одржува температурата $T_3 = 95^\circ\text{C}$.

Со примена на равенката за дизајн и топлинскиот биланс на третиот реактор,

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{X_3 - X_2}{(-r_A)_3}$$

$$\dot{Q}_3 = \Delta H_r (-r_A)_3 V = \Delta H_r F_{A0} (X_3 - X_2);$$

$$\dot{Q}_3 = -1,67 \cdot 10^8 \cdot 0,412 \cdot 10^{-3} (0,9 - 0,78);$$

$$\dot{Q}_3 = -8256 \text{ J/s}$$

се пресметува површината на змиевникот:

$$A_3 = \frac{\dot{Q}_3}{U(T_a - T_3)} = \frac{-8256}{1180 \cdot (20 - 95)} = 0,093 \text{ m}^2.$$

Пример 7

Егзотермна иреверзибилна реакција во течна (органска) фаза, $A + B \rightarrow C$, се одвива во CSTR. Реакторот може да работи адијабатски, изотермно или неизотермно неадијабатски. Размената на топлина се остварува со медиум кој струи во обвивката. Реакцијата е со кинетика од втор ред.

Познати се следниве податоци:

– влезната струја е еквимоларна смеса од реактантите, $C_{Ao} = C_{Bo} = 0,1 \text{ mol/l}$, со температура $T_o = 27^\circ\text{C}$ и волуменски проток $v_o = 2 \text{ l/s}$;

– зависноста на брзинската константа од температурата е $k = 1,94 \cdot 10^5 \exp(-5033/T) \text{ (l/mol)/s}$; $T(\text{K})$;

– волуменот на реакторот е $V = 500$ литри;

– енталпиите и топлинските капацитети на учесниците во реакцијата се:

$$H_A(273) = -20000 \text{ cal/mol}_A; \quad C_{P,A} = 15 \text{ cal/(mol}\cdot\text{K)}$$

$$H_B(273) = -15000 \text{ cal/mol}_B; \quad C_{P,B} = C_{P,A}$$

$$H_C(273) = -41000 \text{ cal/mol}_C; \quad C_{P,C} = 30 \text{ cal/(mol}\cdot\text{K)}$$

– производот од коефициентот на пренос на топлина и површината на топлинска размена, за овој систем, е $UA = 6 \text{ cal/(s}\cdot\text{K)}$;

– за ладење на реакционата смеса се користи вода со температура иста како влезната, $T_a = T_o$;

– температурата на вриење на реакционата смеса е 500 K .

а) Да се претстават графички зависностите $Q_g(T)$ и $Q_r(T)$. Да се определат операционите услови во реакторот за двата начина на работа: адијабатски и со размена на топлина со водата во обвивката.

б) Да се коментираат добиените резултати.

Решение:

а) $Q_g(T)$ и $Q_r(T)$

За да се претстават графички зависностите $Q_g(T)$ и $Q_r(T)$, потребно е претходно да се дефинираат сите величини кои се вклучени во нив:

1) Брзински израз:

$$\begin{aligned} (-r_A) &= k(T)C_A C_B \equiv k(T)C_A^2 = k(T)C_{Ao}^2(1-X)^2 \\ k(T) &= 1,94 \cdot 10^5 \exp(-5033/T) \end{aligned} \quad (\text{a})$$

2) Равенка за дизајн:

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X}{(-r_A)} = \frac{X}{k(T)C_{Ao}^2(1-X)^2} \quad (6)$$

3) Топлина на реакција:

$$\Delta H_r(T) = \frac{1}{-\nu_A} \sum \nu_i H_i(T)$$

$$\Delta H_r(273) = \frac{1}{1} (H_C(273) - H_A(273) - H_B(273))$$

$$\Delta H_r(273) = (-41000 + 20000 + 15000) = -6000 \text{ cal/mol}_A.$$

За да се претстави температурната зависност на топлината на реакцијата, треба да се определи ΔC_P ,

$$\Delta C_P = \frac{1}{-\nu_A} \sum \nu_i C_{P,i} = \frac{1}{1} (C_{P,C} - C_{P,A} - C_{P,B})$$

$$\Delta C_P = (30 - 15 - 15) = 0.$$

Како што се гледа, топлината на реакцијата нема да се менува со температурата. Понатаму ќе биде користена вредноста

$$\Delta H_r = -6000 \text{ cal/mol}_A.$$

4) Сума со топлински капацитети:

$$\sum \theta_i C_{P,i} = C_{P,A} + C_{P,B} = 15 + 15 = 30 \text{ cal/(mol} \cdot \text{K)}.$$

5) Молски проток на реактантите, време на задржување:

$$F_{Ao} = F_{Bo} = \nu_o C_{Ao} = 2 \text{ l/s} \cdot 0,1 \text{ mol/l} = 0,2 \text{ mol/s};$$

$$\tau = \frac{V}{\nu_o} = \frac{V}{F_{Ao}} C_{Ao} = \frac{500 \text{ l}}{2 \text{ l/s}} = 250 \text{ s}.$$

а-1) Адијабатска работа

Зависностите $Q_g(T)$ и $Q_r(T)$ за адијабатска работа на реакторот се претставени со равенките (85) и (86):

$$Q_g(T) = [-\Delta H_r(T)][(-r_A)V / F_{Ao}] \quad (85)$$

$$Q_r(T) = \sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i} (T - T_o) \quad (86)$$

Со замена на равенката за дизајн на CSTR во равенката (85) и имајќи ја предвид потврдната константна вредност за топлината на реакцијата, се добива:

$$Q_g(T) = (-\Delta H_r)[F_{Ao}X / F_{Ao}] = (-\Delta H_r)X. \quad (в)$$

Но за зависноста (в) е потребна форма во која Q_g се појавува како функција само од температурата. За таа цел спроведуваме процедура слична на онаа со која е изведена оваа зависност за реакција од прв ред (види ја изведбата на равенката (87)):

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X}{(-r_A)} = \frac{X}{k(T)C_{Ao}^2(1-X)^2}$$

$$\frac{VC_{Ao}}{F_{Ao}} = \tau = 250 = \frac{X}{k(T)C_{Ao}(1-X)^2}$$

За конверзијата се добива квадратна равенка:

$$C_{Ao} = 0,1 \text{ mol/l}$$

$$X^2 - \left(2 + \frac{1}{25 \cdot k(T)}\right)X + 1 = 0 \quad (г)$$

$$\left(2 + \frac{1}{25 \cdot k(T)}\right) \equiv b \Rightarrow X = \frac{b - \sqrt{b^2 - 4}}{2}$$

Како што се гледа од равенката (г), реално е само решението со знак минус пред коренот. Се комбинираат равенките (в) и (г) и се добива бараната форма за $Q_g(T)$:

$$Q_g(T) = (-\Delta H_r)X = 6000 \text{ cal/mol} \left(\frac{b - \sqrt{b^2 - 4}}{2} \right)$$

$$Q_g(T) = 6000 \left(\frac{b - \sqrt{b^2 - 4}}{2} \right) \text{ cal/mol} \quad (д)$$

Равенката (86) за условите во овој пример ќе изгледа вака:

$$Q_r(T) = 30 \text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{K}) (T - T_o) \text{ (K)}$$

$$Q_r(T) = 30(T - T_o) \text{ cal/mol} \quad (\dot{r})$$

За пресметки и графичко претставување на равенките (д) и (f) се определуваме да го користиме POLYMATH. Еве ги резултатите:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0	0	300	300
T	200	200	500	500
To	300	300	300	300
Qr	-3000	-3000	6000	6000
k	2.284E-06	2.284E-06	8.2450534	8.2450534
b	1.751E+04	2.0048514	1.751E+04	2.0048514
a	1.751E+04	0.1393883	1.751E+04	0.1393883
X	5.71E-05	5.71E-05	0.9327315	0.9327315
Qg	0.3426279	0.3426279	5596.3891	5596.3891

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

[1] $d(T)/d(t) = 1$

Explicit equations as entered by the user

[1] $T_o = 300$

[2] $Q_r = 30 \cdot (T - T_o)$

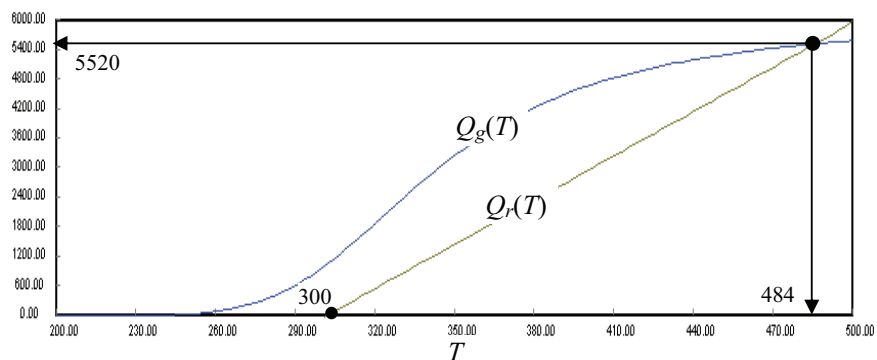
[3] $k = 1.94 \cdot (10^5) \cdot \exp(-5033/T)$

[4] $b = 2 + (1/25/k)$

[5] $a = ((b^2) - 4)^{0.5}$

[6] $X = (b - a)/2$

[7] $Q_g = 6000 \cdot X$



За адијабатска работа на реакторот со волумен од 500 литри и со избраните услови на влезот (проток, состав, температура) се добива еден пресек помеѓу двете криви, и тоа во областа на високи температури и консеквентно високи конверзии. Пресечната точка на двете зависности ја претставува стабилната стационарна работа на реакторот. Операционата температура се прочитува во пресекот на двете криви, додека конверзијата, на таа температура, се пресметува преку равенките (г) или (д):

$$Q_r = Q_g = 5520 \text{ cal/mol}$$

$$T = 484(K) = 211 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$X = 0,92.$$

Значи, со овој реактор со адијабатска работа можат да изреагираат 92% од реактантите. Адијабатската операциона температура сè уште е пониска од точката на вриење на реакционата смеса. Од тој аспект, а со оглед на високата конверзија, решението е добро. Ако сепак сакаме комплетирање на реакцијата под адијабатски услови ($X = 100\%$), влезната температура ќе мора да се зголеми за $Q_r(T)$ да се помести надесно! Од друга страна, ако се анализира зависноста $X(T)$ согласно со равенката (г), ќе се открие дека 100% конверзија со овој реактор не може да се постигне без температурата да се подигне над 500 K ($b = 2$ кога $T \rightarrow \infty$).

а-2) Работна со размена на топлина

Зависностите $Q_g(T)$ и $Q_r(T)$ за работа на реакторот со размена на топлина, во овој пример помеѓу реакционата смеса во реакторот и водата што струи во обвивката, се претставени со равенките (89) и (90):

$$Q_r(T) = UA(T - T_a) + F_{Ao} \sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i}(T - T_o) \quad (89)$$

$$Q_g(T) = [-\Delta H_r(T)](-r_A)V \quad (90)$$

Во равенката (89) се заменуваат нумеричките вредности за величините што ги вклучува и за $Q_r(T)$ се добива:

$$Q_r(T) = 6 \text{ cal/(s} \cdot \text{K)}(T - T_a)(\text{K}) + 0,2 \text{ mol/s} \cdot 30 \text{ cal/(mol} \cdot \text{K)}(T - T_o)(\text{K})$$

$$Q_r(T) = 6(T - T_a) + 6(T - T_o)$$

$$T_a = T_o : Q_r(T) = 12(T - T_o) \text{ cal/s} \quad (\text{е})$$

На сличен начин како за адијабатска работа, равенката (90) треба да се трансформира во зависност само од температурата:

$$Q_g(T) = (-\Delta H_r)F_{Ao}X$$

$$Q_g(T) = 6000 \text{ cal/mol}_A \cdot 0,2 \text{ mol/s} \cdot X$$

$$Q_g(T) = 1200 \left(\frac{b - \sqrt{b^2 - 4}}{2} \right) \text{ cal/s} \quad (\text{ж})$$

За пресметки и графичко претставување на равенките (е) и (ж) можеме да ја употребиме истата програма во POLYMATH како за адијабатска работа. Резултатот е дека со реакторот од 500 литри, со избраните услови на влезот (проток, состав, температура) и со избраните услови за размена на топлина, повторно се добива само еден пресек помеѓу двете криви, една стационарна и стабилна состојба на работа на реакторот. Операционата температура се прочитува во пресекот на двете криви, додека конверзијата, на таа температура, се пресметува преку равенките (г) или (ж):

$$Q_r = Q_g = 768 \text{ cal/s}$$

$$T = 364 \text{ K} = 91 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$X = 0,64$$

Значи, со овој начин на работа на реакторот, наспроти адијабатската работа, се постигнува понизок степен на конверзија, но затоа температурата е пониска. Се очекуваше ваков резултат: линијата $Q_r(T)$ започнува на исто место од апсцисата како за адијабатска работа ($T_a = T_o$), но е со повисок наклон ($12/F_{Ao} = 12/0,2 = 60$ наспроти 30 за адијабатската работа). Како последица, пресекот со $Q_g(T)$ се случува на пониска температура и пониска конверзија.

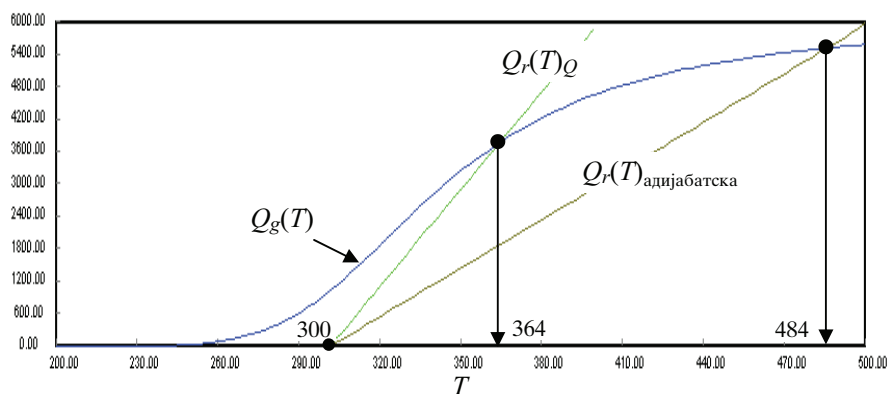
На графикот што следи споредбено се претставени зависностите $Q_g(T)$ и $Q_r(T)$ за двата начина на работа на реакторот. За таа цел равенките (е) и (ж) се поделени со $F_{Ao} = 0,2 \text{ mol/s}$:

$$Q_r(T) = 12(T - T_o) / 0,2 = 60(T - T_o) \text{ (cal/mol)} \quad (\text{е}_1)$$

$$Q_g(T) = \frac{1200}{0,2} \left(\frac{b - \sqrt{b^2 - 4}}{2} \right) = 6000 \left(\frac{b - \sqrt{b^2 - 4}}{2} \right) \text{ (cal/mol)} \quad (\text{ж}_1)$$

Се разбира дека и со зависностите (е₁) и (ж₁) се добива истиот резултат за операционата температура и за конверзијата:

$$Q_r = Q_g = 3840 \text{ cal/mol}; \quad T = 364 \text{ K} = 91 \text{ }^\circ\text{C}; \quad X = 0,64.$$



б) Коментар на резултатите: Изборот помеѓу адијабатска работа на реакторот и работа со размена на топлина помеѓу реакционата смес и водата во обвивката, за реакторот од 500 литри и за избраните услови на влезот во реакторот и условите за размена на топлина, би се направил врз база на релацијата степен на конверзија–дозволена операциона температура. И во двете варијанти се добива една стабилна стационарна состојба што обезбедува сигурност на работата на реакторот. Операционата температура, и во двете варијанти, исто така, сè уште е пониска од точката на вриење на смесата, додека конверзијата е значително различна. Секое друго решение би подразбирало промена на условите на влезот во реакторот, евентуално сервиска конфигурација со ист волумен, ладење на смесата пред влезот во реакторот и слично.

Пример 8

Реверзибилна егзотермна реакција од прв ред се изведува во течна фаза во еден адијабатски CSTR. Молскиот проток и молската концентрација на реактантот во влезната струја се $F_{Ao} = 600 \text{ mol/min}$ и $C_{Ao} = 6,0 \text{ mol/l}$. Излезната конверзија од реакторот треба да биде $X = 65 \%$.

а) Да се нацрта реакциониот план $X-T$ за оваа реакција (вклучувајќи ја и локус-линијата).

б) Да се определат оптималната температура, минималниот волумен на реакторот и минималното време на задржување.

в) Да се пресмета каква мора да биде температурата на влезот во реакторот за да се обезбеди адијабатска работа со оптимална операциона температура.

г) Да се провери бројот на стационарни состојби при адијабатска работа на реакторот.

Другите потребни податоци се:

$$(-r_A) = k_1 C_A - k_2 C_B \text{ (mol/l)/min}$$

$$k_1 = 29,5 \cdot 10^6 \exp(-48900/(R \cdot T)) \text{ (min}^{-1}\text{)}$$

$$k_2 = 15,74 \cdot 10^{17} \exp(-123800/(R \cdot T)) \text{ (min}^{-1}\text{)}$$

$$R = 8,314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

$$\Delta H_r = -70000 \text{ J/mol}$$

$$\rho_{\text{смеса}} = 1000 \text{ g/l}$$

$$\tilde{C}_{P,\text{смеса}} = 4,2 \text{ J/(g} \cdot \text{K)}$$

Решение:

а) За да се нацрта реакционен план $X-T$ за оваа реверзибилна егзотермна реакција, $A \rightleftharpoons B$, потребно е да се пресмета рамнотежната линија како зависност $X^*(T)$, додека за цртање на параметарските криви $(-r_A) = \text{const.}$ е потребно брзинскиот израз да се претстави како нова зависност $X(T)$, во која брзината на реакцијата ќе се појави како константа. За цртање на локус-линијата може да се поврзат точките на максимумите на пара-

метарските линии за брзината на реакцијата или пак да се определи функционалната форма $X_{\text{локус}}(T)$ и потоа да се нацрта на истиот график.

Брзинскиот израз преку конверзијата е:

$$v = v_o : C_A = C_{Ao}(1 - X); \quad C_B = C_{Ao}X;$$

$$(-r_A) = k_1 C_{Ao}(1 - X) - k_2 C_{Ao}X$$

$$K = \frac{k_1}{k_2} : (-r_A) = k_1 C_{Ao} \left(\frac{K - KX - X}{K} \right).$$

a-1) Рамнотежната линија, $X^*(T)$ е:

$$(-r_A) = 0 : X^* \equiv X^*(T) = \frac{K}{(1 + K)}. \quad (\text{a.1})$$

a-2) Параметарските криви за брзината на реакцијата се:

$$(-r_A) \equiv R = k_1 C_{Ao}(1 - X) - k_2 C_{Ao}X$$

$$(k_1 C_{Ao} + k_2 C_{Ao})X + (R - k_1 C_{Ao}) = 0$$

$$X \equiv X(T) = \frac{k_1 C_{Ao} - R}{C_{Ao}(k_1 + k_2)}; \quad k_1 \equiv k_1(T); \quad k_2 \equiv k_2(T). \quad (\text{a.2})$$

a-3) Локус-линија $X_{\text{локус}}(T)$: За пресметка и цртање на локус-линијата ќе ја користиме равенката изведена во поглавјето 4.6.2:

$$a = \frac{A_1 E_1}{A_2 E_2} = 7,403 \cdot 10^{-12}; \quad b = \frac{E_2 - E_1}{R} = \frac{123800 - 48900}{8,314} = 9009;$$

$$X_{\text{локус}}(T) = \frac{a \exp(b/T)}{1 + a \exp(b/T)}; \quad T \equiv T_{\text{опт}}. \quad (\text{a.3})$$

За решавање на алгебарските равенки (a.1), (a.2) и (a.3) упатно е да се користи некој солвер за нелинеарни равенки:

Равенката (а.1) се решава со задавање вредности за температурата во интервал што го диктира кинетичкото однесување на оваа реакција. Температурниот интервал помеѓу 270 и 450 K ќе се покаже како доволен.

Равенката (а.2) се решава со задавање вредности за R , при што за секое R се менува температурата и се пресметуваат соодветните конверзии. Температурниот интервал е како за рамнотежната крива. Интервалот за брзини, $(-r_A) \equiv R$, од $R = 0$ до $R = 20 \text{ (mol/l)/min}$ ќе се покаже како доволен.

Равенката (а.3) се решава со задавање вредности за температурата во интервалот определен за зависноста $X^*(T)$, помеѓу 270 и 450 K.

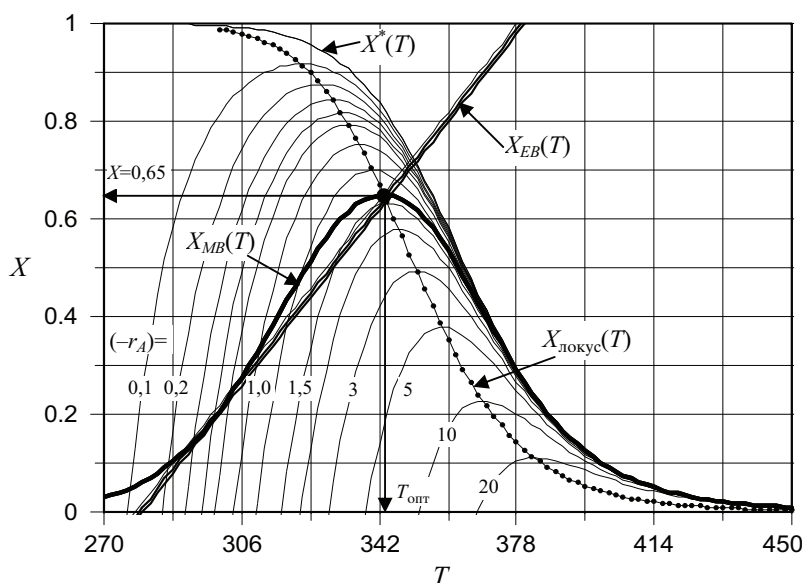
Ако се примени солверот за нелинеарни алгебарски равенки од софтверскиот пакет POLYMATH, програмата и решенијата за секоја точка од кривите $X^*(T)$ и $X(T)_{R=\text{const.}}$ се како во примерот 2. На сличен начин би изгледала и програмата за линијата $X_{\text{локус}}(T)$.

Ако се примени софтверскиот пакет *E-Z Solve*, решенијата и графици се добиваат директно.

Тука се прикажани резултатите добиени со примена на *E-Z Solve*, само на графички начин. На графикот се поместени сите решенија од а) до г)!

Ако го анализираме реакциониот план на разгледуваната реакција претставен на графикот ќе се види дека 1) рамнотежната конверзија опаѓа со пораст на температурата, 2) распоредот на параметарските криви за брзината на реакцијата $(-r_A)$ е дека таа расте надесно со пораст на температурата и со опаѓање на конверзијата, и 3) по locus-линијата конверзијата расте со опаѓање на температурата.

Ако реакциониот план $X-T-R$ се употреби за процена на работата на еден CSTR, решението ќе се бара во балансот на конверзијата и температурата, бидејќи тие се со спротивни ефекти врз брзината на реакцијата. Во овој пример е избрана конверзија од 65%.



б) Да се определат оптималната температура, минималниот волумен на реакторот и минималното време на задржување од графикот кој го претставува реакциониот план за разгледуваната реакција, значи на локус-линијата да се прочита вредноста на оптималната температура за конверзија од 65%. Таа вредност е $T = T_{\text{опт}} = 343,2 \text{ K}$. Истата вредност можеме да ја пресметаме и со помош на равенката (а.3). За зададената конверзија оваа температура е еднозначно определена и таа температура е операционата температура во реакторот. За овој пар вредности реакторот ќе работи со највисоката брзина на реакција, што значи дека волуменот што ќе се пресмета ќе биде минимален. Реакторот со пресметаниот минимален волумен може да работи изотермно (со размена на топлина), адијабатски или неизојтермно неадијабатски! Равенката за дизајн не ги вклучува овие информации, така што комплетниот дизајн би морал да ги подразбере и пресметките кои се однесуваат на начинот на работа на реакторот.

За пресметување на потребниот минимален волумен на реакторот за постигнување 65% конверзија на реактантот ќе ја примениме равенката за дизајн (64),

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X}{(-r_A)} \quad (64)$$

За условите во овој пример ќе ги добиеме следниве вредности за волуменот и за времето на задржување:

$$V_{\min} = F_{Ao} \frac{0,65}{(-r_A)_{X=0,65; T=343,2}} \quad (6.1)$$

$$(-r_A)_{X=0,65; T=343,2} = k_1 (343,2) C_{Ao} (1 - 0,65) - k_2 (343,2) C_{Ao} 0,65$$

$$k_1 = 29,5 \cdot 10^6 \exp(-48900/(8,314 \cdot 343,2)) = 1,064 \text{ min}^{-1}$$

$$k_2 = 15,74 \cdot 10^{17} \exp(-123800/(8,314 \cdot 343,2)) = 0,226 \text{ min}^{-1}$$

$$\begin{aligned} (-r_A)_{X=0,65; T=343,2} &= 1,064 \cdot 6 \cdot (1 - 0,65) - 0,226 \cdot 6 \cdot 0,65 \\ &= 1,353 \text{ (mol/l)/min} \end{aligned}$$

$$V_{\min} = 600 \frac{0,65}{1,353} = 288,25 \text{ литри}$$

$$\tau_{\min} = \frac{V_{\min}}{v_o} = \frac{V_{\min}}{F_{Ao}} C_{Ao} = \frac{288,25 \cdot 6}{600} = 2,88 \text{ min}$$

Ако се анализира графикот по $X = \text{const.} = 0,65$, ќе се констатира дека за оваа конверзија со оптималната температура $T = 343,2 \text{ K}$ брзината на реакцијата е најголема, па согласно со тоа и пресметаниот потребен волумен на реакторот е минимален. Но ако истата конверзија сакаме да ја постигнеме со повисока температура, очекувајќи поголема брзина на реакција, тоа нема да биде случај. Ова е така затоа што по $X = \text{const.}$, од точката на локус-линијата, брзината на реакција не само што нема да се зголеми, туку ќе се намали! Ако сепак избереме повисока температура, реакторот ќе работи со помала брзина на реакција, па иако ќе работи на повисока температура, ќе биде потребен поголем волумен на реакторот!

в) Ако реакторот работи адијабатски на операциона температура од $T = T_{\text{опт}} = 343,2 \text{ K}$, на која се постигнува степен на конверзија $X = 0,65$, за комплетен дизајн на реакторот треба да

се пресметаат и условите на влезот во реакторот. Бидејќи оние што се однесуваат на составот веќе се употребени за изведба на реакциониот план и за примена на равенката за дизајн, останува уште да се пресмета каква мора да биде влезната температура за да се обезбеди адијабатска работа со оптималната операциона температура. За оваа пресметка ќе го примениме топлинскиот биланс даден со равенката (77), за условот $\Delta\tilde{C}_P \cong 0$, заедно со равенката на молскиот биланс (64):

$$0 = \nu \rho_{\text{смеса}} \tilde{C}_{P,\text{смеса}} (T_o - T) + (-\Delta H_r)(-r_A)V \quad (77)$$

$$(-r_A)V = F_{Ao}X \quad (64)$$

$$\nu \rho_{\text{смеса}} \tilde{C}_{P,\text{смеса}} (T_o - T_{\text{опт}}) = \Delta H_r (-r_A)V = \Delta H_r F_{Ao}X$$

$$\nu = \nu_o = F_{Ao} / C_{Ao} = (600 \text{ mol/min}) / (6 \text{ mol/l}) = 100 \text{ l/min}$$

$$100 \cdot 1000 \cdot 4,2(T_o - T_{\text{опт}}) = -70000 \cdot 1,353 \cdot 288,25$$

$$(T_o - T_{\text{опт}}) = -\frac{2,73 \cdot 10^7}{4,2 \cdot 10^5} = -65$$

$$T_o = T_{\text{опт}} - 65 = 343,2 - 65 = 278,2 \text{ K} \quad (\text{в.1})$$

Значи, ако реакторот со пресметаниот минимален волумен треба да работи адијабатски на $T = 343,2 \text{ K}$ (равенката (в.1)), влезната температура мора да се одржува на $T_o = 278,2 \text{ K}$!

г) Проверка на бројот на стационарни состојби при адијабатска работа на реакторот, со зададените и пресметани услови ($X = 0,65$, $T = T_{\text{опт}} = 343,2 \text{ K}$, $V_{\text{min}} = 288,25$ литри; $T_o = 278,2 \text{ K}$), се прави со дополнување на реакциониот план со линиите за зависноста на конверзијата од температурата, што се добиваат од равенката за дизајн и од топлинскиот биланс.

Зависноста $X_{MB}(T)$ се добива со примена на равенката (64) за пресметаната вредност за минимален волумен на реакторот:

$$\frac{V_{\text{min}}}{F_{Ao}} = \frac{X}{k_1 C_{Ao} (1 - X) - k_2 C_{Ao} X}$$

$$\tau_{\min} \equiv \tau = 2,88 \text{ min}; \quad K = \frac{k_1}{k_2}$$

$$X \equiv X_{MB}(T) = \frac{k_1 \tau K}{K + k_1 \tau + k_1 \tau K} \quad (\text{г.1})$$

Зависноста $X_{EB}(T)$ се добива со примена на топлинскиот биланс (77) заедно со равенката за дизајн (64):

$$\nu \rho_{\text{смеса}} \tilde{C}_{P,\text{смеса}} (T_o - T_{\text{опт}}) = \Delta H_r F_{A_o} X$$

$$X = \frac{100 \cdot 1000 \cdot 4,2 (T - T_o)}{70000 \cdot 600}$$

$$X \equiv X_{EB}(T) = 0,01(T - T_o) = 0,01 \cdot T - 2,782 \quad (\text{г.2})$$

Бидејќи секоја од равенките (г.1) и (г.2) е алгебарска и претставува зависност само од температурата, тие можат да се решаваат симултано или поединечно. Равенката (г.2) е равенка на права, додека равенката (г.1) е растечка крива $X(T)$. За решавање на двете равенки може да се избере POLYMATH, и тоа солверот за диференцијални равенки, за да можеме да задаваме чекор за промена на температурата (види го примерот 2) или *E-Z Solve*.

Ако решенијата на равенките (г.1) и (г.2) се претстават на заеднички график во реакциониот план, ќе се добие следново: 1) кривата (г.1) е со максимум точно на $X = 0,65$; 2) правата претставена со равенката (г.2) за $T_o = 278,2 \text{ K}$ дава пресек со (г.1) точно во максимумот, на $T = 343,2 \text{ K}$! Ова е нормално, бидејќи влезната температура е пресметана така да го задоволи овој услов; 3) во пресекот на (г.1) и (г.2) минува линијата на локусот! Тоа е природно, бидејќи секоја $X_{MB}(T)$ за реверзибилна егзотермна реакција е растечка крива со инфлексција и максимум, па една нејзина точка мора да е заедничка со локус-линијата (види го поглавјето 4.6.1).

За три избрани температури на влезната смеса во реакторот се добиваат следниве резултати:

1) Со избраните услови за работа на реакторот и со пресметаниот минимален волумен, за влезната температура $T_o = 278,2$ К се реализираат три стационарни состојби: првата е пресечна точка во областа на ниски конверзии; втората е во областа на инфлексција на кривата $X_{MB}(T)$ и третата е пресечна точка помеѓу $X_{MB}(T)$, $X_{EB}(T)$, локус-линијата и $(-r_A) = \text{const.} = 1,353 \text{ (mol/l)/min}$:

$X_1 = 0,12$, $T_1 = 290$ К (пресечна точка, стабилна);

$X_2 = 0,28$, $T_2 = 307$ К (пресечна точка, нестабилна);

$X_3 = 0,65$, $T_3 = 343,2$ К (пресечна точка, стабилна).

2) Со покачување на влезната температура за само 1 К, $T_o = 279,2$ К, ќе се добијат две стационарни состојби: една допирна точка во областа на ниски конверзии и една пресечна точка со незначителна разлика во конверзијата и температурата во однос на пресметаната за $X = 0,65$ од локус-линијата:

$X_1 = 0,228$, $T_1 = 302$ К (допирна точка, нестабилна);

$X_2 = 0,649$, $T_2 = 344$ К (пресечна точка, стабилна).

3) Со покачување на влезната температура за уште еден степен, $T_o = 280,2$ К, ќе се добие само една стационарна состојба со температура и конверзија кои не се на точката од локус-линијата, но не се и многу различни:

$X_1 = 0,648$, $T_1 = 345$ К (пресечна точка, стабилна).

Ова решение за реакторот за разгледуваната реакција би било последно бидејќи е едно, стабилно и слично на оптималното.

Потребниот волумен на реакторот за $X = 0,648$, $T = 345$ К, и со $T_o = 280,2$ К е приближно колку и минималниот, $V = 287$ литри. Нешто помалиот волумен е резултат на сосема малку пониска конверзија и за речиси 3 К повисока операциона температура. Да не забораваме, овој пар вредности X - T не е на локус-линијата, туку е само пресек помеѓу линиите $X_{MB}(T)$ и $X_{EB}(T)$!

5. НЕИЗОТЕРМЕН ИДЕАЛЕН ЦЕВЕН РЕАКТОР (НЕИЗОТЕРМЕН PFR)

Карактеристиките и дизајнот на изотермен идеален цевен реактор се дадени во вториот дел, во поглавјата 1 (1.4.3.) и 5. Кога овој реактор треба да работи во неизотермни услови, покрај равенката за дизајн ќе биде потребен и енергетскиот биланс на реакторот. Се разбира, ако падот на притисокот низ реакторот не е занемарлив, ќе биде потребна и равенката за промена на притисокот низ реакторот. Реакторот главно работи во стационарен режим, така што во поглавјата што следат е обработуван стационарен PFR. Упатно е претходно да се потсетиме на битните карактеристики на реакторот: моделот на протекувањето е клипно течење без аксијално мешање; радијалното мешање е комплетно; како последица на клипното течење, својствата на реакционата смеса се менуваат континуирано само во аксијална насока и се униформни по напречен пресек; напредувањето на реакцијата не зависи од обликот на реакторот, туку само од неговиот вкупен волумен; тоа што секој елемент од реакционата смеса минувајќи низ реакторот се однесува како затворен систем значи дека секој елемент ќе има исто време на задржување во реакторот; промената на брзината на течењето кај гасните реакциони системи со променлив вкупен број молекули ќе биде резултат и на промената на температурата (системи со променлива густина); системот е отворен, што значи дека може да разменува маса и енергија со околината, но може и да создава (егзотермни реакции) или пак да ја троши сопствената енергија (ендотермни реакции).

Равенката на молскиот биланс, односно равенката за дизајн на идеален цевен реактор, беше изведена од општ молски биланс применет на микроскопски волумен од системот (се случуваат просторни промени во аксијална насока). Диференцијалниот облик на равенката за дизајн, за стационарен режим на работа

на реакторот е изведена во вториот дел, во поглавјето 5.1. Тоа е равенката (15) и таа е појдовна равенка за какви било пресметки поврзани со работата на PFR. За анализа на работата на **неизотермен стационарен PFR** таа равенка ќе ја препишеме тука со нов број. Равенката за дизајн, или равенката на молскиот биланс на учесникот во реакцијата i , е равенката

$$\frac{dF_i}{dV} = r_i. \quad (97)$$

Зависно од тоа која е реакцијата што се одвива во PFR, равенката (97) се трансформира во една операбилна обична диференцијална равенка (со помош на стехиометријата) или во систем обични диференцијални равенки (колку што е бројот на учесници во реакцијата).

Ако процесот е **изотермен**, брзината на реакцијата ќе зависи само од составот, па **равенката за дизајн** (една или систем) ќе биде доволна да се пресмета волуменот на реакторот за одреден излезен ефект или да се пресмета учинокот на реактор со познат волумен. Всушност, како одговор на решавање на равенките се добива информација за промена на концентрацијата на секој учесник со положбата во реакторот на избрана температура за изотермна работа на реакторот во стационарен режим.

Ако процесот е **неизотермен**, односно низ реакторот се менува и температурата, тогаш равенката за дизајн (97) во себе ќе ја содржи и променливата температура. Температурата ќе биде вклучена во брзинските константи и во изразот за волуменски проток! Оттука следува дека равенката (97) самата за себе нема да биде доволна да се реши: за стационарен режим на работа на реакторот тоа е една равенка со една независно променлива (положба во реакторот изразена преку волуменот) и со две зависно променливи (состав, температура). Ќе биде потребна дополнителна информација за релацијата состав–температура–волумен. Се разбира, тоа е равенката за **енергетскиот биланс на реакторот, на PFR**.

5.1. Енергетски биланс на неизотермен идеален цевен реактор во стационарен режим на работа

Појдовна равенка за изведба на енергетски биланс на цевен реактор во применлива форма е општ облик на равенката на енергетски биланс (15). Со оглед на тоа дека реакторот е проточен и со оглед на моделот на протекувањето, ќе се случуваат просторни промени на својствата во аксијална насока, надолж реакторот. Поради тоа равенката (15) ќе биде применета на диференцијален микроскопски волумен на системот. Тоа е волумен (дел од реакторот) определен со неговиот напречен пресек и диференцијална должина, $\Delta V = \pi R^2 \Delta z = S \Delta z$ (R е радиус на реакторот). Овој волумен е фиксен, лоциран на некоја положба z во однос на влезот во реакторот (каде што е поставен цилиндричниот координатен систем) и се однесува како диференцијален CSTR! За да се состави енергетски биланс на реакторот, треба да се анализира што се случува со елемент од реакционата смеса во моментот кога поминува низ тој диференцијален волумен.

Кога реакторот работи во **стационарен режим**, сите промени што ќе се случат ќе се однесуваат на положбата на реакторот, а таа, веќе избравме, ќе биде изразена преку волуменот на реакторот. Поаѓајќи од равенката (15),

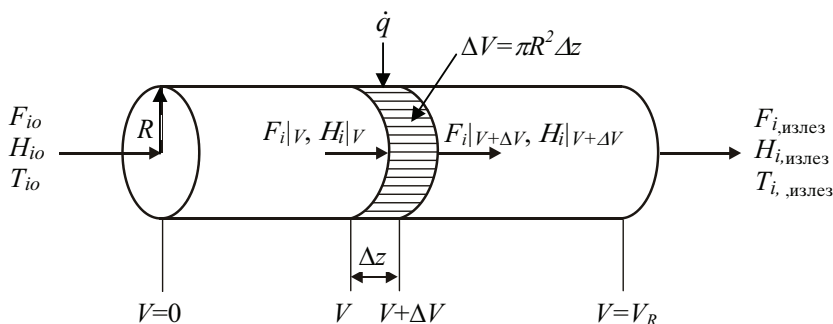
$$\frac{dE_{\text{систем}}}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_{i=1}^N F_{io} H_{io} - \sum_{i=1}^N F_i H_i, \quad (15)$$

првиот чекор во нејзината трансформација во равенка со применлив облик е да се редуцира во однос на членот што ја опишува локалната временска промена на вкупната енергија на системот и во однос на членот со кој се дефинира работата што системот ја извршува наспроти околината (други облици на работа, на пример работата на турбината кај цевните реактори која е занемарлива во однос на топлинските ефекти на реакцијата – види го поглавјето 2). Се добива следнава редуцирана форма:

$$\frac{dE_{\text{систем}}}{dt} = 0; \quad \dot{W}_s = 0;$$

$$0 = \dot{Q} + \sum_{i=1}^N F_{i0} H_{i0} - \sum_{i=1}^N F_i H_i. \quad (98)$$

Равенката (98) треба да се примени на диференцијален волумен на реакторот! На сликата 13 шематски е претставен цевен неизојтермен реактор заедно со сите елементи потребни за составување енергетски биланс. Членот што го изразува топлинскиот проток од околината кон системот се однесува на топлината која во диференцијалниот волумен се пренесува низ површината $\Delta A = 2\pi R \Delta z$, додека другите два члена се однесуваат на проток на енергија носена со масениот проток на реакционата смеса на влезот и излезот од диференцијалниот волумен.



Сл. 13. Шематски приказ на цевен неизојтермен реактор

Земајќи дека реакционата смеса во реакторот разменува топлина со медиум којшто струи околу реакторот, дека температурата на медиумот (променлива или константна) е T_a , дека за коефициент на пренос на топлина ќе го користиме симболот U и дека површината за топлинска размена по единица волумен на реакторот ќе ја обележиме со a_V , равенката (98) ќе изгледа вака:

$$0 = \Delta \dot{Q} + \sum_{i=1}^N F_i H_i \Big|_V - \sum_{i=1}^N F_i H_i \Big|_{V+\Delta V}$$

$$\Delta \dot{Q} = \dot{q} \Delta V = U a_V (T_a - T) \Delta V$$

$$0 = U a_V (T_a - T) \Delta V + \sum_{i=1}^N F_i H_i \Big|_V - \sum_{i=1}^N F_i H_i \Big|_{V+\Delta V} \quad (99)$$

Равенката (99) се дели со ΔV , потоа се зема лимес кога $\Delta V \rightarrow 0$ и се применува дефиниџата за прв извод. Равенката се трансформира во следнава диференџијална равенка:

$$Ua_V(T_a - T) = \frac{d}{dV} \left(\sum_{i=1}^N F_i H_i \right). \quad (100)$$

Равенката (100) е енергетски биланс за стационарен неизоџермен цевен реактор. Но во оваа форма таа сѐ уште не е директно операбилна. За да се добие во таква форма, се развива извод по сумата од производите на молските протоци и енталпиите:

$$\frac{d}{dV} \left(\sum_{i=1}^N F_i H_i \right) = \sum_{i=1}^N F_i \frac{dH_i}{dV} + \sum_{i=1}^N H_i \frac{dF_i}{dV}. \quad (101)$$

Во равенката (101) изводите на енталпиите се заменуваат со изводи по волуменот на нивните зависности од температурата, изразите (16),

$$H_i(T) = H_i^o(T_R) + \int_{T_R}^T C_{P,i}(T) dT, \quad (16)$$

$$\frac{dH_i}{dV} = C_{P,i}(T) \frac{dT}{dV} \equiv C_{P,i} \frac{dT}{dV}, \quad (102)$$

додека изводите на молските протоци се заменуваат со молските биланси, со изрази како равенката (97),

$$\frac{d}{dV} \left(\sum_{i=1}^N F_i H_i \right) = \sum_{i=1}^N F_i C_{P,i} \frac{dT}{dV} + \sum_{i=1}^N H_i r_i. \quad (103)$$

Брзините на реакџијата во однос на учесник i , r_i во равенката (103), се заменуваат со брзината на реакџијата во однос на избраниот реактант A користејќи ја релацијата на брзините,

$$\frac{r_i}{\nu_i} = \frac{r_A}{\nu_A} \Rightarrow r_i = \frac{\nu_i}{(-\nu_A)} (-r_A).$$

Според тоа, втората сума на десната страна во равенката (103) се изразува како што следи:

$$\sum_{i=1}^N H_i r_i = \frac{(-r_A)}{(-\nu_A)} \sum_{i=1}^N \nu_i H_i. \quad (104)$$

Сега се потсетуваме на дефиницијата на топлина на реакција изразена преку топлините на формирање во однос на избраниот реактант A , а тоа е изразот (25),

$$\Delta H_r = \frac{1}{(-\nu_A)} \sum_{i=1}^N \nu_i H_i, \quad (25)$$

и го комбинираме со сумата (104):

$$\sum_{i=1}^N H_i r_i = \frac{(-r_A)}{(-\nu_A)} \sum_{i=1}^N \nu_i H_i = \Delta H_r (-r_A). \quad (105)$$

Равенката (103) се комбинира со сумата (105):

$$\frac{d}{dV} \left(\sum_{i=1}^N F_i H_i \right) = \sum_{i=1}^N F_i C_{P,i} \frac{dT}{dV} + \Delta H_r (-r_A). \quad (106)$$

На крајот равенката (106) се заменува во равенката (100):

$$Ua_V (T_a - T) = \sum_{i=1}^N F_i C_{P,i} \frac{dT}{dV} + \Delta H_r (-r_A)$$

и се рекомбинира:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{Ua_V (T_a - T) + (-\Delta H_r)(-r_A)}{\sum_{i=1}^N F_i C_{P,i}}. \quad (107)$$

Енергетскиот биланс за стационарен идеален цевен реактор, преку интензивни варијабли (температура, концентрации во брзинскиот израз) и молски протоци, е **равенката (107)**. Тоа е диференцијална равенка и е стартна равенка за кој било начин на работа на реакторот во смисла на тоа 1) дали работата на реакторот ќе биде неизотермна и **адијабатска**, 2) дали реакторот ќе работи **со размена на топлина** (помеѓу реакционата смеса во реакторот и околината), односно дали процесот ќе се одвива **неизотермно неадијабатски**, или 3) дали реакторот ќе

работи **со размена на топлина**, и тоа така процесот да се одвива „**изотермно**“ (овие наводници се тука за да покажат дека и за изотермна работа на реакторот е потребен енергетски биланс на реакторот!).

Бараната потребна дополнителна информација за релацијата состав–температура–положба во реакторот, за да може да се реши равенката за дизајн на идеален цевен реактор во стационарен режим на работа (97), е равенката (107)! Според тоа, дизајнот на неизотермен цевен реактор се изведува со симултано решавање на равенките на молскиот биланс и равенката на енергетскиот биланс, односно системот на диференцијални равенки што треба да се решава е:

$$\frac{dF_i}{dV} = r_i ; \quad i = 1, 2, 3 \dots N \quad (97)$$

$$\frac{dT}{dV} = \frac{Ua_V(T_a - T) + (-\Delta H_r)(-r_A)}{\sum_{i=1}^N F_i C_{P,i}} \quad (107)$$

За решавање на равенките (97) и (107) е потребен граничен услов кој ќе се однесува на вредностите на температурата и молските протоци на сите учесници во реакцијата на физичка граница. Обично тоа е влезот во реакторот дефиниран како позиција $z = 0$ односно $V = 0$. На влезот во реакторот секако се познати и концентрациите на сите компоненти.

Забелешки:

1) Членот $\dot{Q}$ во равенката на енергетскиот биланс има единствено изразување со оглед на можностите за размена на топлина помеѓу реакционата смеса во реакторот и околината. Медиумот за размена на топлина струи во просторот околу реакторот: реакторскиот систем е со конфигурација како топлински разменуваач од типот „цевка во цевка“. Медиумот може да има истострујно или противструјно движење во однос на движењето на реакционата смеса во реакторот. Температурата на медиумот, додека тој струи во ануларниот простор околу реакторот, може да биде константна или да се менува од влезот до излезот. Кога второво е случај, кон равенките (97) и (107) треба

да се додаде и равенка која ќе ја опишува просторната промена на температурата на медиумот, T_a . Тоа е равенката на енергетскиот биланс на медиумот и е дадена во поглавјата кои ги обработуваат „изотермната“ и неизотермната неадијабатска работа на реакторот.

2) Се подразбира дека во равенката (107) топлината на реакцијата и топлинските капацитети се заменуваат со нивните температурни зависности. Според тоа, пред да биде решавана равенката (107), во сумата $\sum F_i C_{P,i}$ треба да се заменат познатите полиномни форми за температурната зависност на топлинските капацитети, додека зависноста $\Delta H_r \equiv \Delta H_r(T)$ треба да се замени, исто така, преку температурните зависности на топлинските капацитети согласно со равенката $\Delta H_r(T) = \Delta H_r(T_R) + \int \Delta C_P(T) dT$. Во оваа равенка, пред да биде заменета во енергетскиот биланс, треба да биде извршено назначеното интегрирање.

Но има ситуации кога вредностите на топлината на реакцијата и топлинските капацитети можат да се земат како средни вредности во очекуваниот интервал на промена на температурата. Ова е случај тогаш кога температурните промени на топлинските капацитети не се значителни и кога за разгледуваната реакција може да се земе дека $\Delta C_P \approx 0$ или пак е нула!

3) За простите реакциони системи, кога составот во однос на секој учесник во реакцијата може да се изрази преку степенот на конверзија и кога е доволна само равенката на молскиот биланс на реактантот во однос на кој се изразува конверзијата, равенката на енергетскиот биланс (107) треба да се употреби во форма во која молските протоци се изразуваат исто така преку конверзијата. Тогаш равенката на енергетскиот биланс се трансформира во релацијата температура–конверзија–положба во реакторот (изразена преку неговиот волумен). За трансформирање на равенката (107) во изрази со температура и конверзија се применува стехиометријата на следниов начин (се подразбира за реакција опишана со општа стехиометриска равенка):

$$F_i(X) = F_{Ao} \left(\theta_i + \frac{\nu_i}{(-\nu_A)} X \right); \theta_i = \frac{F_{io}}{F_{Ao}}; \Delta C_P = \frac{1}{(-\nu_A)} \sum_{i=1}^N \nu_i C_{P,i}. \quad (30)_{\text{PFR}}$$

$$\frac{dT}{dV} = \frac{Ua_V(T_a - T) + (-\Delta H_r)(-r_A)}{F_{Ao} \left(\sum_{i=1}^N \theta_i C_{P,i} + \Delta C_P X \right)}. \quad (108)$$

Равенката (108) е **енергетски биланс на идеален цевен реактор во стационарен режим на работа преку интвензивни варијабли (конверзија и темпериатура)**. Оваа равенка се решава заедно со равенката на молскиот биланс на реактантот A , исто така во изрази преку конверзија. Всушност, равенката (97) се применува на реактантот A и се трансформира во равенка преку конверзија на следниов начин:

$$\begin{aligned} X &= \frac{F_{Ao} - F_A}{F_{Ao}} \Rightarrow F_A = F_{Ao}(1 - X) \\ \frac{dF_A}{dV} &= -F_{Ao} \frac{dX}{dV} \\ \frac{dF_A}{dV} &= r_A \Rightarrow F_{Ao} \frac{dX}{dV} = (-r_A). \end{aligned} \quad (109)$$

За симултано решавање на двете диференцијални равенки, (108) и (109), се дефинира граничен услов кој ќе ги претставува нумеричките вредности на температурата и конверзијата на влезот во реакторот.

4) Со анализа на равенките на енергетскиот биланс, (107) или (109), се констатира дека од појдовната форма, равенката (100), тие се трансформирале во равенки чии членови претставуваат одреден вид топлина: топлина што се разменува, топлински флуks $\dot{q} = Ua_V(T_a - T)$; топлина што се носи со масениот проток, $\sum F_i C_{P,i} dT / dV$; топлина што се генерира или троши со одвивањето на реакцијата, $(-\Delta H_r)(-r_A)$! Затоа овие равенки можат да се нарекуваат **топлински биланси на идеален цевен реактор**.

5) Дизајнот или анализата на работата на неизотермен идеален цевен реактор во стационарен режим на работа ќе бидат изведувани само со решавање на равенките (97) и (107),

односно (108) и (109), под претпоставка дека *падоот на притисокот надолж реакторот е занемарлив*.

Кога *падоот на притисокот надолж реакторот не е занемарлив*, кон равенките (107)/(97) или (108)/(109) ќе треба да се додаде и равенката која ја опишува промената на притисокот. Во вториот дел во поглавјето 9 се изведени неколку форми на равенката за падот на притисокот надолж реакторот. Која од нив ќе се комбинира со равенките на молските биланси и енергетскиот биланс зависи од висината на падот на притисокот и прецизноста на пресметките. Сосема доволна е редуцираната форма на равенката (197, втор дел), односно Darcy-евата равенка,

$$-\frac{dP}{dz} = 2f\rho \frac{w^2}{D}. \quad (206, \text{втор дел})$$

Во оваа равенка координатата z е заменета со координатата V , додека производот ρw е заменет со масената брзина G (равенка (198), втор дел) и е добиена равенката:

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dV} &= -\frac{2f}{A} \rho \frac{w^2}{D} \\ \frac{dP}{dV} &= -\frac{2f}{A} \frac{G^2}{D\rho} \end{aligned} \quad (206_X, \text{втор дел})$$

Примената на равенката за падот на притисокот ги вклучува и следниве замени:

$$\rho_o v = \rho v = \text{const.} \quad (199, \text{втор дел})$$

$$v = v_o \frac{Z}{Z_o} \frac{F_T}{F_{T_o}} \frac{T}{T_o} \frac{P_o}{P} \quad (194, \text{втор дел})$$

или

$$\frac{Z}{Z_o} \approx 1,0; \quad \frac{F_T}{F_{T_o}} = f(X) \Rightarrow v = v_o (1 + \varepsilon X) \frac{T}{T_o} \frac{P_o}{P} \quad (194, \text{втор дел})$$

Равенката (206_X) од вториот дел е равенката што се комбинира со молските биланси и енергетскиот биланс на цевниот реактор. Значи, *системот на диференцијални равенки што ја*

описува работата на неизотермен цевен реактор во стационарен режим на работа е: 1) равенките на молските биланси (равенките за дизајн (97) или (109)); 2) равенката на енергетскиот биланс (107) или равенката на топлинскиот биланс (108); 3) равенката за падот на притисокот (206_x, втор дел). Треба да се нагласи дека сите равенки во системот ги вклучуваат сите три зависно променливи интензивни варијабли (концентрации/конверзија, температура и притисок). И молските концентрации во брзинските изрази мора да се заменат како зависности и од температурата и од притисокот!

5.1.1. Топлински биланс за идеален цевен реактор во стационарен режим на работа преку средни вредности за C_p на смесата

Кај реакциите кај кои податоците за специфичната топлина на реакционата смеса по единица маса се единствено познати, а топлината на реакцијата е реално константна, топлинските биланси имаат поедноставна форма.

Топлинскиот биланс за идеален цевен реактор во стационарен режим на работа може да се изведе од општата форма на билансот на топлина,

$$0 = \left[\begin{array}{c} \text{Топлински} \\ \text{проток кон} \\ \text{системот} \\ \text{од околината} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Транспорт на топлина} \\ \text{со протокот:} \\ \text{влез во системот} - \\ \text{излез од системот} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Брзина на генерирање} \\ \text{топлина во системот} \\ \text{со случување на реакција} \end{array} \right].$$

Оваа равенка со зборови, применета на диференцијален волумен на системот ΔV (поради просторните промени), за средни вредности на специфичната топлина на реакционата смеса, и изразена преку симболи, ќе изгледа вака:

$$0 = \dot{q}\Delta V + v \cdot \rho_{\text{смеса}} \cdot C_{p,\text{смеса}} (T|_V - T|_{V+\Delta V}) + (-\Delta H_r)(-r_A)\Delta V. \quad (110)$$

Равенката (110) се дели со ΔV , потоа се зема лимес кога $\Delta V \rightarrow 0$ и се применува дефиницијата за прв извод. Се добива следнава диференцијална равенка:

$$0 = Ua_V(T_a - T) - v \cdot \rho_{\text{смеса}} \cdot C_{P,\text{смеса}} \frac{dT}{dV} + (-\Delta H_r)(-r_A)$$

или

$$\frac{dT}{dV} = \frac{Ua_V(T_a - T) + (-\Delta H_r)(-r_A)}{v \cdot \rho_{\text{смеса}} \cdot C_{P,\text{смеса}}} \quad (111)$$

Равенката (111) е њојлински биланс за идеален цевен реактор во стационарен режим на работа, преку средни вредности на специфичната њојлина на реакционата смеса. Треба да е јасно дека специфичната топлина на смесата се однесува на единица маса. Обично овој облик на топлинскиот биланс се користи за реакциони системи со константен волуменски проток, односно константна густина на реакционата смеса. Така се однесуваат реакциите во течна фаза.

Равенката (111) се решава симултано со равенките на молските биланси (97) или (109). Со оглед на ограничувањата на равенката (111), таа природно се комбинира со равенката (109). Граничниот услов, и со оваа форма на топлински биланс, ќе се однесува на дефинираните услови на влезот во реакторот. Кога падот на притисокот не е занемарлив, кон овие равенки се додава и равенката (206_X, втор дел).

Забелешка: Разликата помеѓу равенките (111) и (107) е само во именителот. За реакциите во течна фаза, кога ΔC_P е мало и може да се занемари, се користи следнава апроксимација:

$$\Sigma F_i C_{P,i} \cong \Sigma F_{io} C_{P,i} = F_{Ao} \Sigma \theta_i C_{P,i} = F_{Ao} C_{P,s},$$

каде што $C_{P,s}$ е топлински капацитет на смесата/растворот изразен по мол A . Производот $F_{Ao} C_{P,s}$ е со единици, на пример $\text{J}/(\text{s} \cdot \text{K})$. Кога топлинскиот капацитет на смесата, односно специфичната топлина, е зададен во однос на единица маса, $C_{P,\text{смеса}}$, тогаш можеме да ја напишеме релацијата:

$$F_{Ao} C_{P,s} = v \cdot \rho_{\text{смеса}} C_{P,\text{смеса}},$$

каде што производот $v \cdot \rho_{\text{смеса}} C_{P,\text{смеса}}$ пак е со единици, на пример $\text{J}/(\text{s} \cdot \text{K})$!

5.2. Адијабатски цевен реактор

За цевниот реактор адијабатската работа подразбира дека тој е идеално изолиран и не се разменува топлина помеѓу реакционата смеса во него и околината. Ова значи дека температурата на реакционата смеса од влезот до излезот од реакторот ќе се менува, и тоа така што ќе расте (егзотермни реакции) или ќе опаѓа (ендотермни реакции). Енергетскиот, односно топлинскиот биланс на реакторот се добива како редуцирана форма на равенките (107), (108) или (111).

Ако земеме дека $\dot{q} = Ua_V(T_a - T)$ е нула,

1) равенката (107),

$$\frac{dT}{dV} = \frac{Ua_V(T_a - T) + (-\Delta H_r)(-r_A)}{\sum_{i=1}^N F_i C_{P,i}},$$

ќе се редуцира во равенката:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{(-\Delta H_r)(-r_A)}{\sum_{i=1}^N F_i C_{P,i}}, \quad (112)$$

2) равенката (108),

$$\frac{dT}{dV} = \frac{Ua_V(T_a - T) + (-\Delta H_r)(-r_A)}{F_{Ao} \left(\sum_{i=1}^N \theta_i C_{P,i} + \Delta C_P X \right)},$$

ќе се редуцира во равенката:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{(-\Delta H_r)(-r_A)}{F_{Ao} \left(\sum_{i=1}^N \theta_i C_{P,i} + \Delta C_P X \right)}, \quad (113)$$

3) равенката (111),

$$\frac{dT}{dV} = \frac{Ua_V(T_a - T) + (-\Delta H_r)(-r_A)}{v \cdot \rho_{\text{смеса}} \cdot C_{P,\text{смеса}}},$$

ќе се редуцира во равенката:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{(-\Delta H_r)(-r_A)}{v \cdot \rho_{\text{смеса}} \cdot C_{P,\text{смеса}}} \quad (114)$$

Равенките (112)–(114) се **џојлинскиите биланси** за идеален цевен реактор кој работи под адијабатски услови и во стационарен режим, или едноставно **за идеален адијабатски и стационарен цевен реактор**. Во сите равенки топлинските капацитети и топлината на реакцијата се заменуваат со нивните температурни зависности!

Равенката (112) се решава заедно со равенките на молските биланси (97),

$$\frac{dF_i}{dV} = r_i, \quad i = 1, 2, 3, \dots, N,$$

равенката (113) се решава заедно со равенката на молскиот биланс на реактантот A во изрази на конверзија, равенката (109),

$$F_{Ao} \frac{dX}{dV} = (-r_A),$$

додека равенката (114) природно се решава заедно со равенката (109).

Системите од диференцијални равенки за топлинските биланси (112)–(114) и молските биланси (97) или (109) се решаваат со примена на граничен услов кој се однесува на дефинирани услови на влезот во реакторот. За решавање на равенките најчесто, и пожелно е, се користат солвери за диференцијални равенки. Но има ситуации кога топлинскиот биланс се сведува на алгебарска равенка, па тогаш за решавање на диференцијалната равенка на молскиот биланс може да се примени некој графички или нумерички метод. Користењето на солвери за диференцијални равенки и во овие случаи сепак е упатно.

Аналистичко решение на равенките (109) и (113)

Кога топлинските капацитети на учесниците во реакцијата можат да се претстават со средни вредности во очекуваниот интервал на промена на температурата, односно со константни вредности кога тие не се осетливи функции од температурата,

равенките (109) и (113) можат да се решат по аналитички пат. Равенката (113) се препишува со средни вредности на топлинските капацитети, се заменува температурната зависност за топлината на реакџија и се комбинира со равенката (109):

$$\frac{dT}{dV} = \frac{(-\Delta H_r)(-r_A)}{F_{Ao} \left(\sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i} + \Delta \tilde{C}_P X \right)} \quad (113) \quad + \quad F_{Ao} \frac{dX}{dV} = (-r_A) \quad (109)$$

$$C_{P,i} \cong \tilde{C}_{P,i} ; \quad C_{P,i} \cong \text{const.}$$

$$\Delta \tilde{C}_P = \frac{1}{(-\nu_A)} \sum \nu_i \tilde{C}_{P,i}$$

$$\Delta H_r(T) = \Delta H_r(T_R) + \Delta \tilde{C}_P (T - T_R) \quad (40)$$

$$\Delta H_r(T_o) = \Delta H_r(T_R) + \Delta \tilde{C}_P (T_o - T_R)$$

$$\frac{dT}{dV} = \frac{-[\Delta H_r(T_R) + \Delta \tilde{C}_P (T - T_R)]}{F_{Ao} \left(\sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i} + \Delta \tilde{C}_P X \right)} F_{Ao} \frac{dX}{dV}. \quad (115)$$

Очигледно е дека равенката (115) може лесно да се реши: се кратат F_{Ao} , се множи со dV , се раздвојуваат променливите и се извршува интегрирањето во границите $V = 0$, $X = 0$, $T = T_o$ и $V = V$, $X = X$, $T = T$. Се добива:

$$-\frac{1}{\Delta \tilde{C}_P} \ln \left(\frac{\Delta H_r(T_R) + \Delta \tilde{C}_P (T - T_R)}{\Delta H_r(T_R) + \Delta \tilde{C}_P (T_o - T_R)} \right) = \frac{1}{\Delta \tilde{C}_P} \ln \left(\frac{\sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i} + \Delta \tilde{C}_P X}{\sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i}} \right).$$

Ова решение се средува со антилогаритмирање и со користење на релациите (40):

$$\left(\frac{\sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i} + \Delta \tilde{C}_P X}{\sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i}} \right) = \left(\frac{\Delta H_r(T_o)}{\Delta H_r(T)} \right). \quad (42)$$

Решението (42) во експлицитна форма во однос на конверзијата е:

$$X = \frac{\sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i}}{(-\Delta H_r(T))} (T - T_o). \quad (43)$$

Решението (42) во експлицитна форма во однос на разликата на температурите е:

$$(T - T_o) = \frac{(-\Delta H_r(T))}{\sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i}} X \quad (44_1)$$

или

$$(T - T_o) = \frac{(-\Delta H_r(T_o))}{\left(\sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i} + \Delta \tilde{C}_P X \right)} X. \quad (44_2)$$

Равенките (43) и (44) се изведени во поглавјето 3.2 за адијабатски шаржен реактор. Равенката (43) е идентична со равенката (76) изведена во поглавјето 4.2 за адијабатски CSTR! Кога членот $\Delta \tilde{C}_P (T - T_R)$ во изразот за топлината на реакција $(-\Delta H_r(T))$ е занемарлив, равенките (43) и (76) ќе претставуваат линеарни зависимости помеѓу конверзијата и температурата од топлинскиот биланс и, за иста реакција, ќе бидат исти независно од типот на реакторот! Кога ова е случај, експлицитната релација помеѓу конверзијата и температурата од равенките (43) за шаржен и цевен реактор и од равенката (76) за CSTR (исти се) ќе биде употребена за решавање на равенките на молските биланси за адијабатска работа на реакторите.

На крајот, ако топлинскиот биланс даден со равенката (114) се комбинира со равенката (109), а потоа се претпостават константни вредности за топлината на реакцијата, специфичната топлина на реакционата смеса и волуменскиот проток, ќе се добие повторно линеарна зависност помеѓу степенот на конверзија и температурата (или обратно):

$$\frac{dT}{dV} = \frac{(-\Delta H_r)}{v \cdot \rho_{\text{смеса}} \cdot C_{P,\text{смеса}}} F_{Ao} \frac{dX}{dV}$$

$$\int_{T_o}^T dT = \frac{[F_{Ao}(-\Delta H_r)]}{[v \cdot \rho_{\text{смеса}} \cdot C_{P,\text{смеса}}]} \int_{X_o(=0)}^X dX \quad (116)$$

$$v = \text{const.} \Rightarrow F_{Ao} / v = C_{Ao}$$

Се извршува назначеното интегрирање во равенката (116) и се добиваат следниве две линеарни зависимости:

$$X = \frac{[\rho_{\text{смеса}} \cdot C_{P,\text{смеса}}]}{[C_{Ao}(-\Delta H_r)]} (T - T_o) \quad (117)$$

или

$$(T - T_o) = \frac{[C_{Ao}(-\Delta H_r)]}{[\rho_{\text{смеса}} \cdot C_{P,\text{смеса}}]} X. \quad (118)$$

Заклучокот е дека диференцијалните равенки на топлинскиот биланс за адијабатска работа на цевен реактор, која било од равенките (112)–(114) и за кои било услови на изразување на топлинските капацитети и топлината на реакцијата (како функции од температурата или со средни вредности), со замена на молските биланси (109) се трансформираат во алгебарски равенки. Алгебарските форми на топлинските биланси се информација за температура–состав (преку конверзија): за секоја температура, почнувајќи од таа на влезот во реакторот $V = 0$, се добива соодветна вредност за составот (конверзијата). Овие парови вредности, подредени по растечки досег на реакцијата, ја покажуваат **операционалната**, или **работилната**, **линија на адијабатскиот цевен реактор**.

За реакциите за кои може да се примени условот $\Delta C_P \approx 0$, операционата линија $X(T)$ во графикот $X-T$ ќе биде права линија со почеток на $T = T_o$ и $X = 0$ и со наклон $[\sum \theta_i C_{P,i} / (-\Delta H_r(T))]$. За егзотермните реакции наклонот е позитивен, додека за ендотермните реакции наклонот е негативен.

При дизајнирање на неизотермните реактори, во овој случај на цевниот реактор, како веќе беше дискутирано во поглав-

јата 3.2 и 4.2, упатно е прво да се направи пресметка за адијабатска работа на реакторот. На овој начин би се определиле **најголемиџе можни џромени на џемџераџураџа** од влезот до излезот од реакторот, т.е **најголемиџе** $\Delta T \equiv \Delta T_{\text{адијабатска}}$.

Кај **изреверзибилниџе реакџии** оваа пресметка се изведува со решавање на равенките (112) или (113), односно (44), односно (118), за условот $X = 1,0$.

Кај **реверзибилниџе реакџии** за пресметување на најголемата адијабатска температурна разлика ќе биде потребна и зависноста на рамнотежната конверзија од температурата. $\Delta T_{\text{адијабатска}}$ се определува како пресек помеѓу адијабатската операциона линија и рамнотежната линија. Независно од тоа дали реакџијата е егзотермна или ендотермна, овие две линии се со обратен наклон! Значи, равенките (112), (113), (43) или (117) би се применувале до $X = X_{\text{адијабатска}}^*$.

Анализа на адијабатската работа на цевниот реактор се прави за различни услови на влезот во реакторот (температура, состав, протоци), согласно со равенките (112)–(114). Потоа се одлучува дали ќе се примени адијабатска работа, и тоа под кои услови на влезот во реакторот и до која минимална/максимална температура. Ако сепак не може да се избере адијабатска работа на реакторот, тогаш се применува работа на реакторот со некаков начин на размена на топлина!

5.3. Изотермен идеален цевен реактор со размена на топлина

Иако одржувањето константна температура во цевниот реактор е потешко отколку кај реакторите од резервоарски тип, постојат околности кога е потребно и овој тип реактор да работи во **изоџермни услови**, односно при $T = \text{const}$. Секако, ова е проблем кој треба да се решава за реакџии со топлински ефекти кои не се занемарливи. Кога пак топлините на реакџија се ниски, промената на температурата нема да биде значителна, па нејзината контрола нема да биде неопходна.

За да се обезбеди изотермна работа во цевниот реактор, како впрочем и во другите типови реактори, треба топлината што се ослободува или троши кога се случува реакцијата да се балансира со топлината што се одведува или доведува кон реакционата смеса. Изборот на начините на размена на топлината кај цевниот реактор не е голем: реакторот е конструиран или 1) како топлински разменуваач од типот „цевка во цевка“ или 2) како топлински разменуваач од типот повеќецевен со обвивка (реакционата смеса струи во цевките кои, со одреден распоред, се сместени во обвивката). Размена на топлината се случува со медиум кој струи во ануларниот простор кај првиот тип или во меѓуцевниот простор кај вториот тип конструкција на реакторот.

Кога треба да се пресмета големината на реакторот (волуменот) за постигнување одреден и зададен излезен ефект, изразен, на пример, преку конверзијата на реактантите со изотермна работа на некоја избрана температура, тогаш на прв поглед ќе се чини дека равенките за дизајн на цевен реактор во стационарен режим на работа, (97) или (109), се доволни. Овие равенки претставуваат зависимости на релацијата состав–положба во реакторот (изразена преку волуменот). Истите равенки би се примени и би биле доволни за анализа на изотермната работа на реактор со познат волумен, при што би се пресметувало што таков реактор може да одработи.

Но дизајнот на реакторот не е завршен само со оваа пресметка! Со оглед на конструкцијата на цевниот реактор, тоа што треба понатаму да се направи е да се определат условите за размена на топлина под кои процесот ќе тече изотермно, односно температурата на реакционата смеса од влезот до излезот од реакторот ќе се контролира на избраната вредност. Овие пресметки се условно како пресметките на топлинските разменуваачи! За овие пресметки, покрај равенката за дизајн и топлинскиот биланс на реакторот, ќе биде потребна и равенка на топлинскиот биланс на медиумот со кој реакционата смеса ќе разменува топлина.

Топлинскиот биланс за стационарен изотермен цевен реактор се добива со примена на појдовниот енергетски биланс за овој тип реактор, равенката (107), со условот $dT/dV = 0$:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{Ua_V(T_a - T) + (-\Delta H_r)(-r_A)}{\sum_{i=1}^N F_i C_{P,i}} = 0 \quad (107)$$

$$\dot{q} = Ua_V(T_a - T) = [\Delta H_r(T)](-r_A). \quad (119)$$

Равенката (119) е топлински биланс на изотермен цевен реактор. Во оваа равенка: T е температура избрана за изотермна работа на реакторот. $[\Delta H_r(T)]$ е топлина на реакцијата на избраната температура за изотермна работа. Нејзината вредност е позната или пак се пресметува претходно. Коефициентот на пренос на топлина U обично е константна вредност која, исто така, е позната или се пресметува претходно. Површината на топлинската размена по единица волумен реакторски простор a_V е определена од големината на реакторот. Зависно од потребната површина на топлинската размена реакторот може да биде претставен со една цевка или со сноп од цевки поврзани паралелно. Во секој случај, овој податок се определува со решавање само на равенката за дизајн. T_a е температура на медиумот што ќе струи во ануларниот или меѓуцевниот простор. Брзинскиот израз за разгледувана реакција ќе биде познат. Брзината на реакцијата, за изотермна работа, ќе се менува од влезот до излезот од реакторот поради промена на составот.

Како што може да се заклучи од анализата на сите вклучени елементи во равенката на топлинскиот биланс на реакторот (119), топлинскиот флуks $\dot{q}$, на пример во $\text{J}/(\text{s} \cdot \text{m}^3)$, не може да биде константен, односно температурата на медиумот за размена на топлина не може да биде константна! Топлината по единица волумен реакторски простор, што ќе се доведува или одведува од реакционата смеса, ќе мора да се менува од влезот до излезот од реакторот! Таа промена, со оглед на константните U , a_V и T , ќе мора да се однесува на промена на температурата на медиумот за размена на топлина по должината на реакторот.

Решавањето на равенката (119) во комбинација со равенката за дизајн, на пример (109), ќе резултира во следново:

$$F_{A0} \frac{dX}{dV} = (-r_A)|_{T=\text{const.}}$$

$$(-r_A)|_{T=\text{const.}} = f[C_A(X), C_B(X)...] = f(X)$$

$$F_{Ao} \frac{dX}{dV} = f(X) \Rightarrow X(V)$$

$$T = \text{const.}; \quad \Delta H_r(T) = \text{const.} \equiv \Delta H_r;$$

$$\dot{q} = Ua_V(T_a - T) = (\Delta H_r)(-r_A) = (\Delta H_r)[f(X)] = (\Delta H_r)f[X(V)]$$

Од прикажаната изведба следува дека балансирањето на топлината што се ослободува или троши со одвивање на реакцијата во реакторот, $(\Delta H_r)(-r_A) = (\Delta H_r)f[X(V)]$, и на топлината што се разменува со медиумот за ладење или загревање, $[\dot{q} = Ua_V(T_a - T)]$, може да се обезбеди единствено преку промена на температурата T_a ! Оваа промена се случува од влезот до излезот од ануларниот или меѓуцевниот простор во кој струи медиумот на следниов начин:

$$\dot{q}(V) = Ua_V(T_a - T) = (\Delta H_r)(-r_A) = (\Delta H_r)f[X(V)]$$

$$T_a \equiv T_a(V) = T + \frac{(\Delta H_r)}{Ua_V}(-r_A) = T + \frac{(\Delta H_r)}{Ua_V}f[X(V)]. \quad (120)$$

Како што се гледа од равенката (120), за избрана температура за изотермна работа на реакторот, за позната реакција и познат или зададен волумен на реакторот, промената на температурата на медиумот може да се пресмета вклучувајќи ги неговата влезна и излезна температура. Притоа, колку и да е сложен кинетичкиот израз, со примена на солвер за диференцијални равенки пресметката нема да биде никаков проблем. Во солверот за диференцијални равенки се внесуваат равенката за дизајн во диференцијална форма (равенката (109)), потоа алгебарскиот израз за брзина на реакција (преку конверзија), равенката (120) и нумеричките вредности за величините вклучени во равенките. Очигледен резултат е дека влезната температура на медиумот се пресметува со најголемата брзина на реакција, додека излезната температура се пресметува со брзината на реакција еднаква на нула (комплетирање на иреверзибилна реакција или состојба на рамнотежа за реверзибилна реакција). Од друга страна, температурната распределба $T_a = T_a(V)$ ќе зависи од насоката на струење

на медиумот во однос на насоката на струење на реакционата смеса. За истонасочно струење на медиумот и реакционата смеса, температурната распределба $T_a = T_a(V)$ се добива направо, додека за противнасочно струење температурната распределба $T_a = T_a(V)$ се добива со воведување дополнителна координата, $Z = V_R - V$!

Од досегашната анализа на изотермен PFR се покажа како, со користење на равенката за дизајн и топлинскиот биланс на реакторот, би се определиле условите за размена на топлина за одржување изотермна работа, но само во поглед на температурниот режим на медиумот за загревање или ладење на реакционата смеса. Меѓутоа, протокот на медиумот за загревање или ладење не се појавува ниту во равенката (109) ниту во равенката (119) односно (120). За комплетен дизајн на реакторот е потребно да се определи и овој услов за размена на топлина, односно да се пресмета протокот на медиумот. Значи, потребна е уште една равенка која ќе ја вклучува оваа информација, а тоа е равенката на топлинскиот биланс на медиумот.

Топлинскиот биланс на медиумот за изотермна работа на реакторот гласи вака: разликата во топлинските енергии носени со масениот проток на медиумот, на влезот и излезот од просторот предвиден за него, е еднаква на топлината што се разменува:

1) истонасочно струење:

$$w_a C_{P,a} \frac{dT_a}{dV} + \dot{q} = 0, \quad (121)$$

2) противнасочно струење:

$$-w_a C_{P,a} \frac{dT_a}{dV} + \dot{q} = 0. \quad (122)$$

Во равенките (121) и (122) масениот проток на медиумот е обележен со w_a , додека топлинскиот капацитет на медиумот, по единица маса, е обележен со $C_{P,a}$. Знакот плус (+) или минус (−) ја покажува насоката на струењето на медиумот во однос на насоката на струењето на реакционата смеса во реакторот.

Равенките (121) и (122), комбинирани со изразот за топлинскиот флукс $\dot{q} = Ua_V(T_a - T)$, можат да се решат, да се интегрираат, како резултат на што повторно се добива распределбата на температурата на медиумот надолж реакторот.

1) Истонасочно струење:

$$w_a C_{P,a} \frac{dT_a}{dV} + \dot{q} = 0 \quad (121)$$

$$w_a C_{P,a} \frac{dT_a}{dV} = -\dot{q} = -Ua_V(T_a - T)$$

$$\int_{T_{a1}}^{T_a} \frac{dT_a}{(T_a - T)} = -\frac{Ua_V}{w_a C_{P,a}} \int_0^V dV; \quad \frac{Ua_V}{w_a C_{P,a}} = \alpha;$$

$$T_a - T = (T_{a1} - T) \exp(-\alpha V) \quad (123)$$

Со равенката (123), за зададена или пресметана со равенката (120) влезна температура на медиумот T_{a1} , се пресметува распределбата $T_a(V)$. Се разбира, оваа пресметка со оваа равенка може да се изведе само ако е познат масениот проток на медиумот! Ако во равенката (123) за волуменот се замени вредност колку што е волуменот на реакторот, $V \equiv V_R$, ќе се добие релацијата помеѓу влезната и излезната температура на медиумот:

$$T_{a2} - T = (T_{a1} - T) \exp(-\alpha V_R). \quad (123_1)$$

2) Противнасочно струење:

$$-w_a C_{P,a} \frac{dT_a}{dV} + \dot{q} = 0 \quad (122)$$

$$w_a C_{P,a} \frac{dT_a}{dV} = \dot{q} = Ua_V(T_a - T)$$

$$\int_{T_{a1}}^{T_a} \frac{dT_a}{(T_a - T)} = \frac{Ua_V}{w_a C_{P,a}} \int_{V_R}^V dV; \quad \frac{Ua_V}{w_a C_{P,a}} = \alpha;$$

$$T_a - T = (T_{a1} - T) \exp(-\alpha Z); \quad Z = V_R - V. \quad (123_Z)$$

Како што се гледа, за распределбата на температурата на медиумот повторно е добиена иста равенка како за истонасочно струење! Тоа е така затоа што во овој случај координатата за волумен на реакторот, Z , започнува од неговиот излез:

а) На излезот од реакторот $V = V_R$, $Z = V_R - V_R = 0$, па согласно со равенката (123_Z) $T_a = T_{a1}$!

б) На влезот во реакторот $V = 0$, $Z = V_R - 0 = V_R$, и со равенката (123_Z) би се пресметала температурата на медиумот на излезот од просторот предвиден за него, $T_a = T_{a2}$.

Или, сосема едноставно, пресметаната распределба $T_a(V)$ со равенката (123), токму како што е напишана, се пресликува со почеток на излезот од реакторот!

Низ примерите што следат ќе биде прикажана примената на равенката (123) за пресметка на распределбата на температурата на медиумот.

Топлинскиот биланс на медиумот го воведовме пред сè заради пресметка на масениот проток на медиумот. Ако за пресметка на распределбата на температурата се примени равенката (120), тогаш масениот проток на медиумот можеме да го пресметаме со примена на која било од равенките (123). Еве ја процедурата, на пример, со равенката (123₁):

$$\ln\left(\frac{T_{a2} - T}{T_{a1} - T}\right) = -\alpha V_R = -\frac{Ua_V}{w_a C_{P,a}} V_R \quad (123_1)$$

$$w_a = \frac{Ua_V V_R}{C_{P,a}} \frac{1}{\ln\left(\frac{T_{a1} - T}{T_{a2} - T}\right)}. \quad (124)$$

Равенката (124) ќе се примени за пресметка на протокот на медиумот за загревање или ладење и заедно со температурната распределба $T_a(V)$ пресметана со примена на равенката (120) се определени сите услови за размена на топлина со кои се обезбедува изотермна работа на реакторот.

Ако е потребно да се пресмета *вкупната количина топлина* што треба да се разменува по целата површина за топлинска размена, $A_{\text{вкупна}} = a_V V_R$, се составува топлински биланс на

медиумот согласно со сликата 13. Независно од насоката на струењето на медиумот, како што видовме, се добиваат исти равенки (123). Топлинскиот биланс во однос на диференцијалниот волумен на системот ќе изгледа вака:

$$w_a C_{P,a} (T_a|_V - T_a|_{V+\Delta V}) = \Delta \dot{Q} = \dot{Q} \Delta V. \quad (125)$$

Равенката (125) се дели со ΔV , потоа се зема лимес кога $\Delta V \rightarrow 0$ и се применува дефиницијата за прв извод. Равенката се трансформира во следнава диференцијална равенка:

$$-w_a C_{P,a} \frac{dT_a}{dV} = \frac{d\dot{Q}}{dV}. \quad (126)$$

Равенката (126) се интегрира и се добива равенката (56) (види го поглавјето 3.3 – изотермен шаржен реактор),

$$w_a C_{P,a} \int_{T_{a,\text{влез}}}^{T_{a,\text{излез}}} dT_a = - \int d\dot{Q}$$

$$\dot{Q} = w_a C_{P,a} (T_{a,\text{влез}} - T_{a,\text{излез}}) \equiv w_a C_{P,a} (T_{a1} - T_{a2}). \quad (56)$$

Со комбинирање на равенките (56) и (124) се добива препознатливата форма:

$$\dot{Q} = \left[\frac{U a_V V_R}{C_{P,a}} \frac{1}{\ln \left(\frac{T_{a1} - T}{T_{a2} - T} \right)} \right] C_{P,a} (T_{a1} - T_{a2})$$

$$\dot{Q} = U A_{\text{вкупна}} \frac{(T_{a1} - T_{a2})}{\ln \left(\frac{T_{a1} - T}{T_{a2} - T} \right)} = U A_{\text{вкупна}} \Delta T_{\text{sr,ln}}. \quad (79)$$

Согласно со прикажаната анализа, равенките со кои се дизајнира изотермен цевен реактор со размена на топлина со медиум кој струи во ануларниот простор околу реакторот или во меѓуцевниот простор (околу реакторските цевки) се:

1) равенката за дизајн на цевен реактор применета на реактантот A :

$$F_{Ao} \frac{dX}{dV} = (-r_A) \Big|_{T=\text{const.}}, \quad (109)$$

2) равенката на топлинскиот биланс на реакторот:

$$\dot{q} = Ua_V (T_a - T) = [\Delta H_r(T)](-r_A), \quad (119)$$

3) равенката на топлинскиот биланс на медиумот и равенките кои произлегуваат од решавање на равенките (119) и (121)/(122):

$$\pm w_a C_{P,a} \frac{dT_a}{dV} + \dot{q} = 0 \quad (121)/(122)$$

$$T_a \equiv T_a(V) = T + \frac{(\Delta H_r)}{Ua_V} (-r_A) \quad (120)$$

$$T_a - T = (T_{a1} - T) \exp(-\alpha V) \quad (123)$$

$$T_{a2} - T = (T_{a1} - T) \exp(-\alpha V_R) \quad (123_1)$$

$$w_a = \frac{Ua_V V_R}{C_{P,a}} \frac{1}{\ln \left(\frac{T_{a1} - T}{T_{a2} - T} \right)} \quad (124)$$

$$\dot{Q} = UA_{\text{вкупна}} \frac{(T_{a1} - T_{a2})}{\ln \left(\frac{T_{a1} - T}{T_{a2} - T} \right)} = UA_{\text{вкупна}} \Delta T_{\text{sr,ln}} \quad (79)$$

Краен заклучок е дека, за да се обезбеди изотермна работа на реакторот со константен проток на медиумот, неговата влезна и излезна температура мора да се контролираат согласно со равенките (120) и (123). Од ова произлегува важната импликација дека изотермна работа на реакторот не би можела да се постигне со медиум со константна температура (на пример водна пареа која кондензира или вода која врие!). Во овие околности температурата на реакционата смеса би се менувала, но не на начин како при адијабатската работа.

5.4. Неизотермен неадијабатски идеален цевен реактор

Во претходните две поглавја беа анализирани граничните случаи на работа на цевниот реактор: адијабатска работа во идеално изолиран реактор и изотермна работа со идеална контрола на константна температура во реакторот. Во двете варијанти температурата по напречен пресек беше константна (модел на протекување со клипно течење без аксијална дисперзија). Затоа при адијабатска работа на идеален цевен реактор не може да стане збор за повеќе стационарни состојби (како во CSTR, бидејќи нема повратно мешање), додека при изотермна работа на реакторот контролата на константната температура се чини лесна. Овие состојби, односно термичко однесување на идеален цевен реактор, веројатно се точни за реакциите со помалку изразени топлински ефекти. Меѓутоа, ако реакција со силно изразени топлински ефекти треба да се случи во цевен реактор под изотермни услови, тие тешко можат да се обезбедат. Размената на топлина низ сидовите на реакторската цевка реално се случува со температурен градиент во радијална насока. Ова особено важи за силно егзотермните реакции: со ладење преку сидовите на реакторската цевка/цевки, температурата блиску до оската на цевката ќе биде повисока од температурата блиску до сидовите. Поради осетливоста на брзината на реакцијата од температурата, актуелната брзина може да биде многу повисока отколку пресметаната врз база на константна температура по целиот напречен пресек. Консеквентно, температурата е многу важен фактор при дизајнирање на цевниот реактор.

Затоа, кога идеален цевен реактор се користи за реакции со силно изразени топлински ефекти, се користи неизотермна неадијабатска работа или неизотермна работа со размена на топлина. Тогаш претпоставките за константна температура по напречен пресек не се толку погрешни, затоа што и температурните разлики помеѓу медиумот за загревање или ладење и реакционата смеса во реакторот се помали отколку за изотермна работа. За егзотермните реакции во неизотермен цевен реактор најчесто се користи автотермичка работа: за загревање на влезната струја во реакторот се користи топлината на излезната струја од реакторот. Размената на топлина може да се случи на

три начини: 1) во посебен топлински разменуваач (надворешен), при што реакторот работи како неизотермен адијабатски; 2) во самиот реактор кој е и топлински разменуваач (внатрешен), при што реакторот работи како неизотермен неадијабатски; 3) цевниот реактор да работи адијабатски со рецикулација на дел од излезната струја.

Во ова поглавје ќе биде покажано како се анализира и пресметува неизотермна неадијабатска работа на идеален цевен реактор:

1) работа на реакторот со размена на топлина со медиум со константна или променлива температура, и

2) автотермичка работа на реакторот топлински разменуваач, за егзотермна реакција.

Анализата на работата или дизајнот на идеален неизотермен цевен реактор со размена на топлина подразбира симултано решавање на равенката на молскиот биланс, равенката на топлинскиот биланс на реакторот и равенката на топлинскиот биланс на медиумот за загревање или ладење. Сите три равенки се диференцијални. Кога медиумот за загревање или ладење е со константна температура, нема да биде потребна диференцијалната равенка која ја опишува промената на температурата на медиумот. Во вакви околности ќе биде потребна само нумеричката вредност на константната температура на медиумот.

За неизотермен идеален цевен реактор со стационарен режим на работа, *равенката на топлинскиот биланс на реакторот* е изведена во поглавјето 5.1. Тоа е равенката (107). Кон оваа равенка се додаваат *равенките на молскиот биланс* на сите учесници во реакцијата. Тоа се равенките (97). Што се однесува до *равенката на топлинскиот биланс на медиумот* за размена на топлина, во општ случај тоа се равенките (121) или (122). Еве како ќе изгледаат комбинациите на овие билансни равенки за назначените варијанти на работа на неизотермниот реактор:

1-а) За неизотермен неадијабатски реакторски систем со размена на топлина со медиум со константна температура (медиум што кондензира или испарува или медиум што струи со голема брзина така што неговата температура виртуелно е иста на влезот и излезот), анализата и дизајнот се изведуваат со решавање на равенките (97) и (107):

$$\frac{dF_i}{dV} = r_i ; \quad i = 1, 2, 3 \dots N, \quad (97)$$

$$\frac{dT}{dV} = \frac{Ua_V(T_a - T) + (-\Delta H_r)(-r_A)}{\sum_{i=1}^N F_i C_{P,i}}. \quad (107)$$

За простите реакциони системи, кога составот и молскиот проток на секој учесник може да се изрази преку конверзија, системот на диференцијални равенки што ја опишува работата на неизотермен неадијабатски цевен реактор со размена на топлина со медиум со константна температура, се равенките (108) и (109):

$$F_{Ao} \frac{dX}{dV} = (-r_A) \quad (109)$$

$$\frac{dT}{dV} = \frac{Ua_V(T_a - T) + (-\Delta H_r)(-r_A)}{F_{Ao} \left(\sum_{i=1}^N \theta_i C_{P,i} + \Delta C_P X \right)}. \quad (108)$$

Кога се решава системот од $N + 1$ диференцијална равенка, (97)+(107), потребни се: брзинските изрази во однос на секој учесник во реакцијата; топлината на реакцијата; условите на размена на топлината (константна температура на медиумот, коефициент на пренос на топлина и специфична површина на топлинска размена која зависи само од дијаметарот на цевката/цевките) и условите на влезот во реакторот со кои се дефинира граничниот услов. Како резултат на решавање на овој систем диференцијални равенки, информациите за промена на молските протоци, молските концентрации (во брзинските изрази) и температурата надолж реакторот се добиваат директно. Кога пак се решава системот од само две диференцијални равенки, (108) и (109), потребен е брзински израз преку конверзија и сите други информации како во првиот случај. Како резултат на решавање на двете равенки, директно се добива информацијата за промена на конверзијата и температурата. Ако се потребни информации и за молските протоци или за составот во однос на секој учесник, тие се пресметуваат со помош на стехиометриска таблица која

мора претходно да биде составена за да се изведе брзинскиот израз преку конверзија. Во секоја варијанта ќе биде потребна примена на некој солвер за решавање диференцијални равенки. Или пак би се применил некој нумерички метод!

1-6) За неизојтермен неадијабатски реакторски систем со размена на топлина со медиум со променлива темпериатура, анализата и дизајнот се изведуваат со решавање на равенките (97), (107) и (121)/(122):

$$\frac{dF_i}{dV} = r_i ; \quad i = 1, 2, 3 \dots N \quad (97)$$

$$\frac{dT}{dV} = \frac{Ua_V(T_a - T) + (-\Delta H_r)(-r_A)}{\sum_{i=1}^N F_i C_{P,i}} \quad (107)$$

$$\pm w_a C_{P,a} \frac{dT_a}{dV} + \dot{q} = 0; \quad \dot{q} = Ua_V(T_a - T) \quad (121)/(122)$$

Во изрази со конверзија системот од диференцијални равенки би бил претставен со равенките (108), (109) и (121)/(122):

$$F_{Ao} \frac{dX}{dV} = (-r_A) \quad (109)$$

$$\frac{dT}{dV} = \frac{Ua_V(T_a - T) + (-\Delta H_r)(-r_A)}{F_{Ao} \left(\sum_{i=1}^N \theta_i C_{P,i} + \Delta C_P X \right)} \quad (108)$$

$$\pm w_a C_{P,a} \frac{dT_a}{dV} + \dot{q} = 0; \quad \dot{q} = Ua_V(T_a - T) \quad (121)/(122)$$

За решавање на системите од $(N + 1 + 1)$ или $(1 + 1 + 1)$ диференцијални равенки се потребни сите информации како во првата варијанта плус информацијата за протокот, специфичната топлина и влезната температура (како граничен услов) на медиумот за ладење или загревање. Дали ќе се примени равенката (121) или (122), ќе зависи од насоките на протоците на реакционата смеса во реакторот и на медиумот во ануларниот или меѓуцевниот простор. Примената на некој солвер за решавање на диференцијални равенки е упатна. Впрочем, денес тоа е само

прашање на избор на софтверски пакет со ваков солвер. Во овој случај со променлива температура на медиумот, дополнителната информација што ќе се добие со решавање на овие системи диференцијални равенки е распределбата на таа температура.

Забелешка: Во сите комбинации прикажани погоре равенката на топлинскиот биланс на реакторот може да биде заменета со равенката (111). Тоа е случај кога се работи за реакциони системи за кои специфичната топлина се задава/определува во однос на единица маса на смесата како целина.

2) Автотермичка работа на реакторот за **ејзојермна реакција** се остварува со размена на топлина помеѓу смесата со реактанти и реакционата смеса (реактор со размена на топлина од типот *feed-effluent*). Работата на реакторот е **неизотермна неадијабатиска**, при што топлината на реакцијата се користи за загревање на смесата со реактанти: не е потребна дополнителна струја (медиум) за размена на топлина. При автотермичка работа на реакторот ќе се менуваат температурите и на смесата со реактанти (таа ќе се загрева, а ако при тоа се случува реакција, таа е со занемарлив досег) и на реакционата смеса. Според тоа, за анализа и дизајнирање на вакви проблеми потребни се равенките на молскиот/молските биланси, равенката на топлинскиот биланс на реакторот и равенката на топлинскиот биланс на смесата со реактанти (слична како равенките (121)/(122)). За да не се повторуваат сите комбинации, ќе ја избереме варијантата со конверзија. Системот од диференцијални равенки е следниов:

$$F_{Ao} \frac{dX}{dV} = (-r_A) \quad (109)$$

$$\frac{dT}{dV} = \frac{Ua_V(T_f - T) + (-\Delta H_r)(-r_A)}{F_{Ao} \left(\sum_{i=1}^N \theta_i C_{P,i} + \Delta C_P X \right)} \quad (127)$$

$$\frac{dT_f}{dV} = \frac{Ua_V(T_f - T)}{\sum_{i=1}^N F_{io} C_{P,if}} = \frac{Ua_V(T_f - T)}{F_{Ao} \sum_{i=1}^N \theta_i C_{P,if}}. \quad (128)$$

Во равенките (127) и (128) со T_f е обележена променливата температура на сместата со реактанти (сега се појавува во улога на медиум за ладење – реакцијата е егзотермна), додека разликата во ознаките на топлинските капацитети, $C_{P,i}$ наспроти $C_{P,if}$, треба да индицира дека нивните исти температурни зависности треба да бидат претставени вака: за равенката (127) преку температурата на реакционата смеса T , додека за равенката (128) преку температурата на смесата со реактанти T_f . Кога $C_{P,i}$ се средни (константни), тогаш ќе се внесат исти нумерички вредности за нив во двете равенки!

При овој начин на работа влезната струја во реакторот (влез во реакциониот простор) е всушност загреаната смеса со реактанти. Температурата на загреаната смеса со реактанти ќе ја претставува температурата на реакционата смеса на влезот во реакторот, т.е. $T_o = T|_{V=0} = T_f|_{V=0}$.

Како што се гледа од равенката (127), температурата на реакционата смеса надолж реакторот ќе расте (егзотермна реакција), но помалку отколку при адијабатска работа, и тоа толку помалку колку што диктира членот $Ua_V(T_f - T)$, бидејќи $T > T_f$ надолж целиот реактор (освен на неговиот влез, каде што $T_o = T_f|_{V=0}$).

Со противструјното движење на смесата со реактанти околу цевката/цевките на реакторот нејзината температура T_f ќе расте од позицијата дефинирана со излезот од реакторот до израмнување со температурата на реакционата смеса T на влезот во реакторот. Ако пак се анализира равенката (128), ќе се констатира дека во насока на движењето на реакционата смеса T_f ќе опаѓа! Така е бидејќи T во таа насока ќе расте и ќе биде постојано поголема од T_f !

Забелешка: Автотермичката работа, односно цевен реактор со размена на топлина од типот feed-effluent, е повеќе карактеристична и реална за каталитичките реакции, бидејќи претпоставката дека во смесата со реактанти додека таа се загрева нема да се случува реакција, е оправдана (нема катализатор!).

5.5. Графичко претставување на неизотермен идеален цевен реактор

Ако претпоставиме дека иста реакција ќе се случува во исто време во шаржен реактор со идеално мешање и во идеален цевен реактор, тогаш под овој наслов целосно може да се помести содржината од поглавјето 3.5.

1) **Реакциониот план** за разгледуваната реакција е ист. За простите реакциони системи се претставува како дводимензионален *график* $X-T$ или како тридимензионален *график* $X-T-R$. За графички дизајн на реакторот обично се користи реакционен план во дводимензионална форма.

2) **Просторот за дизајн на реакторот** се определува од реакциониот план. Овој простор е ограничен со линијата $X = 1,0$ (иреверзибилни реакции) или со рамнотежната линија $X^*(T)$ (реверзибилни реакции). Линиите за минималната и максималната дозволена температура зависат од кинетичките ограничувања на разгледуваната реакција.

3) Во графикот $X-T$ се конструираат **операциони линии** $X(T)$. За таа цел се користат топлинските биланси согласно со начинот на работа на реакторот (изотермно, неизотермно адијабатски, односно неизотермно неадијабатски). За изотермна работа операционите линии се вертикали, $T = \text{const}$. За адијабатска работа, за реакции со занемарливо ΔC_p , операционите линии се прави и за иста реакција се исти и за шаржниот и за цевниот реактор! За неизотермна неадијабатска работа операционите линии се криви (евентуално со максимум – егзотермни, или минимум – ендотермни, во однос на температурата). Овие линии се цртаат согласно со топлинските биланси, на пример (31) за шаржниот реактор и (108) за цевниот реактор. Разликата е во независно променливата: кај шаржниот реактор паровите вредности $X(T)$ ќе се случуваат со времето, додека кај цевниот реактор со положбата.

4) **Равенките за дизајн се решаваат по операционите линии.**

5) **Процедурата за графички дизајн на цевниот реактор**, со која се пресметува волуменот на реакторот (наспроти време-

то на реакција кај шаржниот реактор!) за постигнување одреден излезен степен на конверзија, со примена на равенката за дизајн (109), односно нејзината интегрална форма (равенката (70) од вториот дел), е следната:

– За реакциониот план се црта график односно зависност $X-T-R$ во дводимензионална форма, кој ги вклучува: линијата $X=1,0$ (иреверзибилни реакции) или $X^*(T)$ (реверзибилни реакции) и линиите на $R = \text{const}$. Во истиот график се црта реакциона патека, односно операционата линија $X(T)$.

– Се прочитуваат брзините на реакцијата за различни конверзии надолж операционата линија.

– Се црта график за зависноста $\frac{1}{(-r_A)} = f(X)$ и се определува вредноста на површината под таа крива, која согласно со равенката (70) – втор дел, е вредноста на интегралот $\int_{X_o(=0)}^X \frac{dX}{(-r_A)}$,

односно количникот V/F_{Ao} .

Реакционите планови за: 1) иреверзибилна реакција (егзотермна или ендотермна), 2) реверзибилна ендотермна и 3) реверзибилна егзотермна реакција се дадени на сликите 4, 6-а) и 7-а), во поглавјата 3.5.1, 3.5.2 и 3.5.3. На истите слики се поместени операционите линии за изотермна, адијабатска и неизотермна неадијабатска работа.

Графиците на зависноста $\frac{1}{(-r_A)} = f(X)$ се претставени на сликите 5, 6-б) и 7-б). Сите коментари во наведените поглавја се директно применливи и за идеален цевен реактор! Разликата е дека зборовите *време на реакција во шаржен реактор* треба да се заменат со *волумен на цевен реактор*.

Графичко претставување или графички дизајн на цевен реактор? Зошто?

1) За цртање на графиците $X-T-R$ (со параметарски криви за брзината на реакцијата) се потребни податоци од термодинамичка анализа на разгледуваната реакција, како и познат брзински израз. Пресметките и цртањето лесно се изведуваат со примена на некој солвер за алгебарски равенки. Ваков график е особено погоден за оградување на просторот за дизајн на реак-

торот, за процена на начинот на работа на реакторот, а тоа се прави со цртање на операциони линии и слично. По изведени пресметки по различни реакциони патеки (операциони линии) би се анализираше резултатите и би се направил конечен избор за работа на реакторот со големина диктирана од тој избор.

2) Кога пресметката на реакторот се прави директно, во смисла пресметка на волуменот на реакторот за постигнување одреден/сакан излезен ефект за однапред зададен начин на работа, услови на влезот во реакторот, или пак кога се пресметува што може да се постигне со постоеен реактор, а не се располага со реакционен план за таа реакција, односно график $X-T-R$, нема да може лесно да се процени колку добро е решението!

3) За егзотермните реверзибилни реакции графикот $X-T-R$, или реакциониот план, е особено погоден, бидејќи сугерира решенија по линијата на максимумите на брзината, односно по локус-линијата. Од сликата 7-а) е јасно дека на секоја вредност на конверзијата одговара само една вредност на температурата од локус-линијата, односно дека за секоја конверзија постои само една параметарска крива чиј максимум е дефиниран точно со таа конверзија! Во поглавјето 4.6.2 е презентирано термичкото однесување на стационарен неизотермен CSTR за егзотермна реверзибилна реакција. Тоа што е различно при примена на таа анализа за неизотермен цевен реактор е дека не е доволна само една точка од локус-линијата! Работата на неизотермниот не-адијабатски цевен реактор треба да се води така што неговата операциона линија треба да се преклопи со локус-линијата или барем да е лоцирана во нејзина близина. Ова не може да се постигне со адијабатска работа со еден реактор, но може со работа со контролирана размена на топлината.

4) За реверзибилните реакции графикот $X-T-R$ е многу погоден за процена на примена на серија од адијабатски реактори со меѓузагревање или меѓуладење. Долга серија од идеални адијабатски цевни реактори со меѓуладење и со контрола на влезната температура во секој реактор така што операционите линии на реакторите да се движат околу локус-линијата, би било добро решение за егзотермна реверзибилна реакција. Од друга страна, долга серија од реактори со меѓузагревање и со контрола на влезната температура така што операционите линии на реакто-

рите да бидат во близина на рамнотежната линија, би претставувало добро решение за ендотермните реверзибилни реакции.

5) Графичкото претставување, или графичкиот дизајн, се пожелни и во услови на размена на топлина преку ладење со инертна струја, при работа со рецикулација и во други околности.

Низ некои од примерите во поглавјето 5.7 ќе биде претставен графичкиот дизајн, односно работата на неизотермен цевен реактор.

5.6. Алгоритам за пресметка на неизотермен идеален цевен реактор

Овој наслов подразбира методологија за пресметка или дизајн на неизотермен идеален цевен реактор во стационарен режим на работа.

Методологијата на пресметка (алгоритмот) за идеален цевен реактор во стационарен режим на работа може да се прикажи со илустрациите при чекори како што е прикажано во поглавјето 3.6 за шаржен реактор.

Прв чекор. За секој начин на работа на реакторот најнапред се анализира термодинамиката и кинетиката на разгледуваната реакција. Овие информации се база за првичниот избор на начинот на работа на реакторот: изотермно, адијабатски или пак со размена на топлина.

Втор чекор. За избраниот начин на работа се поставуваат молските и топлинските биланси. За простите реакциони системи најчесто се користи само молскиот биланс на реактантот – равенката за дизајн преку конверзија. Во тој случај е неопходна стехиометриска таблица. Потоа се комбинираат рамнотежата, кинетиката, равенката за дизајн и стехиометријата.

Системот од диференцијални равенки како зависно променливи ќе ги содржи составот и температурата, а независно променлива е волуменот на реакторот. За адијабатска работа на реакторот ќе се состават $N + 1$ равенки: N молски биланси (како равенката (97)) и еден топлински биланс за реакторот (како равенките (112)–(114) или (43)–(44) или (117)–(118)). За неади-

јабатска неизотермна работа на реакторот ќе се состават $N + 2$ равенки: N молски биланси, еден топлински биланс за реакторот (равенките (107), (108) или (111)) и еден топлински биланс за медиумот со кој се разменува топлина (равенките (121)/(122) или (128)). За изотермна работа на реакторот се составува систем од равенките (97)/(109), (119), (121)/(122), (123) и (124).

Кога се избира конверзијата како независно променлива преку која се изразува составот на сите учесници во реакцијата, системите од равенки се намалуваат на две за адијабатска и на три за изотермна и неизотермна неадијабатска работа.

Ако работата на реакторот е придружена со значителен пад на притисокот, кон системот од молски и топлински биланси се додава и равенката за променлив притисок надолж реакторот.

Трети чекор. Решавање на системите од равенки поставени во вториот чекор. Потребниот граничен услов се однесува на влезот во реакторот, а тие услови или се познати или се задаваат. Зависно од сложеноста на кинетичкиот израз и начинот на работа на реакторот се применува аналитички метод или се избира некој метод за нумеричко интегрирање. Препорачливо е користење на софтверски пакети со солвери за диференцијални равенки.

Заклучок: Треба внимателно да се постават равенките кои ја опишуваат работата на реакторот; да се провери димензијата хомогеност на равенките и изразите; да се реши системот од равенки; преку добиените резултати да се суди за изборот на операционите услови и начинот на работа на идеалниот цевен реактор што се дизајнира или анализира.

Како пример:

Алгоритам за пресметка на адијабатски PFR за реверзибилна реакција во тасна фаза од прв ред

Процедурата, или алгоритмот, или методологијата, за пресметка на неизотермниот адијабатски стационарен PFR ќе биде прикажана со примена на краткиот преглед даден погоре, но за конкретна реакција и конкретен начин на работа на реакторот.

Прв чекор: Стехиометрија, термодинамика, кинетика, комбинација:

$$A \rightleftharpoons B$$

$$(-r_A) = k_1(T)C_A - k_2(T)C_B$$

$$\begin{aligned}\Sigma \nu_i &= 0; \quad y_{Ao} = 1; \quad \varepsilon = 0 \Rightarrow v = v_o \frac{T}{T_o}; \\ C_A &= C_{Ao} (1 - X) \frac{T_o}{T}; \quad C_B = C_{Ao} X \frac{T_o}{T}; \\ (-r_A) &= k_1(T) C_{Ao} \left[(1 - X) - \frac{X}{K(T)} \right] \frac{T_o}{T}\end{aligned}\quad (a)$$

$$k_1(T) = A_1 \exp(-E_1 / R / T) \quad (б)$$

$$k_2(T) = A_2 \exp(-E_2 / R / T)$$

$$K(T) = \frac{k_1(T)}{k_2(T)} = \frac{A_1}{A_2} \exp\left(\frac{-E_1 + E_2}{RT}\right)$$

$$K(T) = K(T_1) \exp\left[\frac{\Delta H_r(T)}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T}\right)\right]. \quad (в)$$

Втор чекор: Равенка за дизајн или молски биланс за реактантот преку конверзија, равенката (109):

$$\frac{dX}{dV} = \frac{(-r_A)}{F_{Ao}}. \quad (г)$$

Топлински биланс за адијабатски PFR: Ако се претпостават средни вредности за топлинските капацитети и ако условот $\Delta C_P \cong 0$ е исполнет, за влезна струја од чист реактант топлинскиот биланс ќе биде претставен со следниов облик на равенките (44):

$$(T - T_o) = \frac{(-\Delta H_r(T_o))}{\left(\sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i} + \Delta \tilde{C}_P X\right)} X \equiv \frac{(-\Delta H_r)}{\tilde{C}_{P,A}} X. \quad (д)$$

Трет чекор:

1) Кога условите на влезот во реакторот се специфицирани, а излезниот степен на конверзија е зададен, се пресметува волуменот на реакторот.

За решавање на равенките (г) и (д) може да се примени нумеричка техника, графичко интегрирање или пак да се користи солвер за диференцијални равенки.

Од нумеричките техники препорачливи се Simpson-овите правила. Ако пак се определиме за интеграционата формула

$$\int_0^X \frac{dX}{(-r_A)} \equiv \sum_1^{N-1} \left(\frac{1}{(-r_A)} \right)_{\text{cp}} \cdot \Delta X ,$$

избираме тесни интервали за ΔX и составуваме табела со податоци од типот:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	X Се задава	T Се пресметува (д)	$k_1(T)$ Се пресметува (б)	$K(T)$ Се пресметува (в)	$(-r_A)$ Се пресметува (а)	$\frac{1}{(-r_A)}$	$\left(\frac{1}{(-r_A)} \right)_{\text{cp}}$	ΔX	7×8
1	0	T_o	$k_1(T_o)$	$K(T_o)$	$(-r_A)_o$	...	—	—	—
2	0,1	...	...	...	...	...	...	0,1	...
3	0,2	...	...	...	...	...	...	0,1	...
.	...	...	...	...	...	...	...	...	...
.	...	...	...	...	...	...	...	...	...
N	$X_{\text{излез}}$	$T_{\text{излез}}$	$k_1(T_{\text{излез}})$	$K(T_{\text{излез}})$	$(-r_A)_{\text{излез}}$	...	...	...	...
$\frac{V}{F_{Ao}} = \int_0^X \frac{dX}{(-r_A)} \equiv \sum_1^{N-1} \left(\frac{1}{(-r_A)} \right)_{\text{cp}} \cdot \Delta X = \sum_1^{N-1} (7 \times 8)$									$\Sigma(7 \cdot 8) =$ $= \frac{V}{F_{Ao}}$

Податоците од колоните 1 и 6, претставени во графикот $\left(\frac{1}{(-r_A)} \right) = f(X)$, би го прикажале графичкиот дизајн на реакторот!

Во вториот случај се избира солвер за диференцијални равенки, на пример од софтверскиот пакет POLYMATH, се задаваат влезните вредности за конверзијата и волуменот, $V = 0$, $X = 0$, и се задава вредност за волуменот на реакторот до која ќе се решаваат равенките. Постапката се повторува со различни вредности за волуменот сè додека не се добие бараната конверзија на излезот од реакторот.

2) Кога условите на влезот во реакторот се специфицирани, а реакцијата треба да се случи во реактор со познат волумен, се пресметува што реакторот може да одработи под адијабатски услови: каков ќе биде излезниот ефект.

Во оваа варијанта, со примена на нумеричка интеграција за решавање на равенките (г) и (д), се пресметува вредноста на интегралот

$$\int_0^X \frac{dX}{(-r_A)} \equiv \sum_1^{N-1} \left(\frac{1}{(-r_A)} \right)_{\text{cp}} \cdot \Delta X ,$$

која ќе биде еднаква на V/F_{A0} . Се забележува конверзијата и температурата за кои е добиена таа еднаквост.

Но ако се примени солвер за диференцијални равенки, тогаш се задаваат почетната и конечната вредност на волуменот, а резултатот што ќе се добие ќе се однесува точно на тоа каков е излезниот ефект од реакторот, односно какви се вредностите за $X_{\text{излез}}$ и $T_{\text{излез}}$.

Забелешка: За која било друга кинетика на реакција и за работа на стационарен неизотермен PFR со размена на топлина методологијата е иста! Потребно е само внимателно да се следи. За реверзибилните реакции со повеќе учесници упатно е да се работи со молските биланси на сите учесници!

5.7. Примери за неизотермен идеален цевен реактор

Пример 1

Реакцијата на $A \rightarrow B + C + \dots$ се изведува во адијабатски услови, во течна фаза, во PFR во стационарен режим на работа. Реакцијата е силно егзотермна со топлина на реакција (средна) $\Delta H_r = -50000 \text{ J/mol}$. Топлинскиот капацитет и густината на реакционата смеса да се земат константни: $C_{p,\text{смеса}} = 3,5 \text{ J/(g} \cdot \text{K)}$, $\rho_{\text{смеса}} = 1,15 \text{ g/cm}^3$. Кинетиката е линеарна со брзинска константа:

$$k = 2,4 \cdot 10^{15} \exp(-12000/T) \text{ min}^{-1}; \quad T(\text{K}).$$

На влезот во реакторот се додава чист реактант A на температура $T_o = 300$ K, со проток $\nu_o = 300$ l/min и концентраџија $C_{Ao} = 4$ mol/l.

Да се определи потребниот волумен на реакторот за постигнување излезна конверзија на реактантот A од 90% и 99%.

Решение:

Реакџијата се одвива во течна фаза, има едноставна кинетика, што значи дека за решавање на проблемот можеме да ја користиме равенката за дизајн преку конверзија (109) или пак равенката за дизајн преку молската концентраџија на реактантот, односно специјалната форма на равенката за дизајн на PFR.

Ако се определиме за специјалната форма, таа се добива со примена на равенката (97):

$$\frac{dF_i}{dV} = r_i \quad (97)$$

$$F_i \equiv F_A = \nu C_A$$

$$\nu = \nu_o = \text{const.} \Rightarrow dF_A = \nu_o dC_A$$

$$-\frac{dC_A}{dV} = \frac{(-r_A)}{\nu_o}. \quad (a)$$

Интегралната форма на равенката (a) за излезна конверзија од 90% ќе изгледа вака:

$$\frac{V}{\nu_o} = - \int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{(-r_A)} = - \int_{C_{Ao}=4}^{C_A=0,4} \frac{dC_A}{k(T)C_A}. \quad (б)$$

За да се реши равенката (б), потребен е и топлинскиот биланс.

Со оглед на зададените податоци, топлинскиот биланс на адијабатскиот цевен реактор ќе биде равенката (114):

$$\frac{dT}{dV} = \frac{(-\Delta H_r)(-r_A)}{\nu \cdot \rho_{\text{смеса}} \cdot C_{P,\text{смеса}}}. \quad (114)$$

Равенката на топлинскиот биланс што ќе се користи во овој пример се добива со комбинирање на равенките (а) и (114):

$$\begin{aligned}
 (\rho_{\text{смеса}} \nu) &= \text{const.} = (\rho_{\text{смеса}} \nu_o) \\
 (\rho_{\text{смеса}} \nu_o) C_{P,\text{смеса}} \frac{dT}{dV} &= (-\Delta H_r) \nu_o \left(-\frac{dC_A}{dV}\right) \\
 T &= T_o + \frac{(-\Delta H_r)}{\rho_{\text{смеса}} C_{P,\text{смеса}}} (C_{Ao} - C_A) \quad (\text{в})
 \end{aligned}$$

Со соодветна и коректна замена на нумеричките вредности во равенката (в) се добива линеарна зависност на излезната температура од излезната концентрација:

$$\begin{aligned}
 T &= T_o + \frac{50000 \text{ J/mol}}{1150 \text{ g/l} \cdot 3,5 \text{ J/(g} \cdot \text{K)}} (C_{Ao} - C_A) \text{ mol/l} \\
 T &= T_o + 12,422 (C_{Ao} - C_A) \\
 T &= 300 + 12,422 (4 - C_A) \quad (\text{г})
 \end{aligned}$$

Сега се пресметуваат излезните концентрации на реактантот за 90% и за 99% конверзија (ова се горните граници на интегралот во равенката (б)):

$$C_{A,\text{излез}} = C_{Ao} (1 - X_{\text{излез}}) = 4(1 - 0,9) = 0,4 \text{ mol/l}$$

$$C_{A,\text{излез}} = 4(1 - 0,99) = 0,04 \text{ mol/l}$$

Равенките (б) и (г) се решаваат симултано со примена на нумеричка техника, на пример со Simpson-овото 1/3 правило, или пак со друга попрецизна интеграциона формула. Се добиваат следниве резултати:

$$C_{A,\text{излез}} = 0,4 \text{ mol/l}; \quad T_{\text{излез}} = 344,7 \text{ K}; \quad V_{PFR} = 5937 \text{ литри}$$

$$C_{A,\text{излез}} = 0,04 \text{ mol/l}; \quad T_{\text{излез}} = 349,2 \text{ K}; \quad V_{PFR} = 6220 \text{ литри}$$

Сепак, заради доближувањето на излезната конверзија до 100% (вториот случај), упатно е користење солвер за диференцијални равенки.

За примена на солверот за диференцијални равенки од POLYMATH ќе биде потребна диференцијалната форма на равенката за дизајн, а тоа е равенката (a):

$$\frac{dC_A}{dV} = -\frac{1}{\nu_o}(-r_A) = -\frac{k(T)C_A}{\nu_o}. \quad (a)$$

Комбинацијата на диференцијалната равенка (a) со алгебарската равенка (г) во програмата за примена на POLYMATH, заедно со резултатите и извештајот, е дадена подолу (за 90% конверзија на реактантот):

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

<u>Variable</u>	<u>initial value</u>	<u>minimal value</u>	<u>maximal value</u>	<u>final value</u>
V	0	0	5937	5937
Ca	4	0.4056679	4	0.4056679
T	300	300	344.64879	344.64879
k	0.0101961	0.0101961	1.8151934	1.8151934
vo	300	300	300	300
r	0.0407842	0.0407842	0.8789574	0.7363657
D	24.519299	1.1377116	24.519299	1.358021

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

[1] $d(Ca)/d(V) = -k*Ca/\nu_o$

Explicit equations as entered by the user

[1] $T = 300 + 12.422*(4 - Ca)$

[2] $k = 2.4*(10^{15})*\exp(-12000/T)$

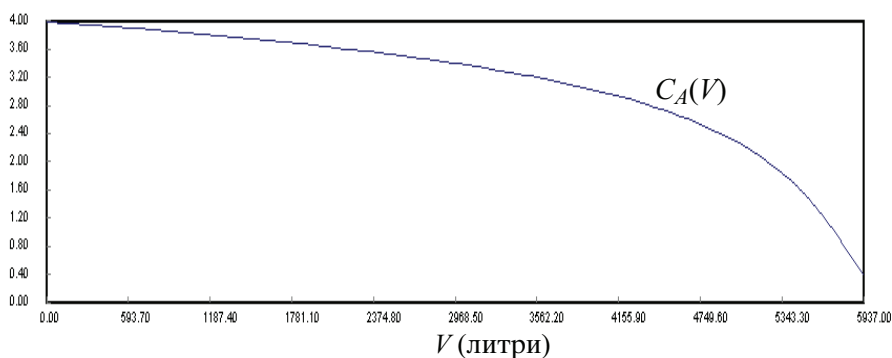
[3] $\nu_o = 300$

[4] $r = k*Ca$

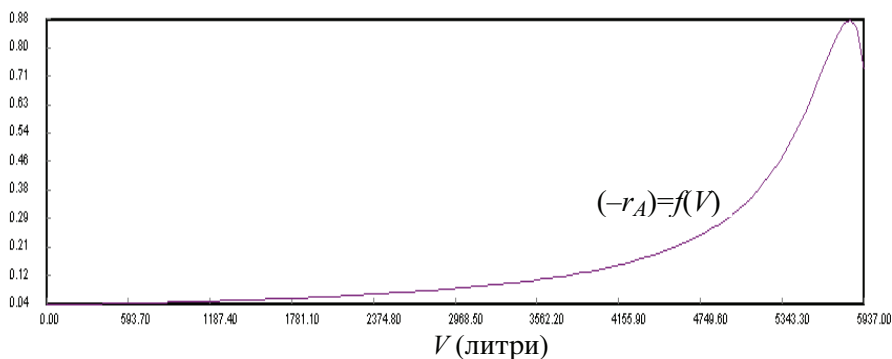
[5] $D = 1/r$

Забелешка: За волуменот на реакторот се задавани неколку вредности сè додека не е добиена излезната концентрација од 0,4 или 0,04!

На следниов график е претставена промената на концентрацијата на реактантот надолж PFR за случајот со 90% конверзија:



Еве како изгледа промената на брзината на реакцијата надолж реакторот за случајот со 90% конверзија:

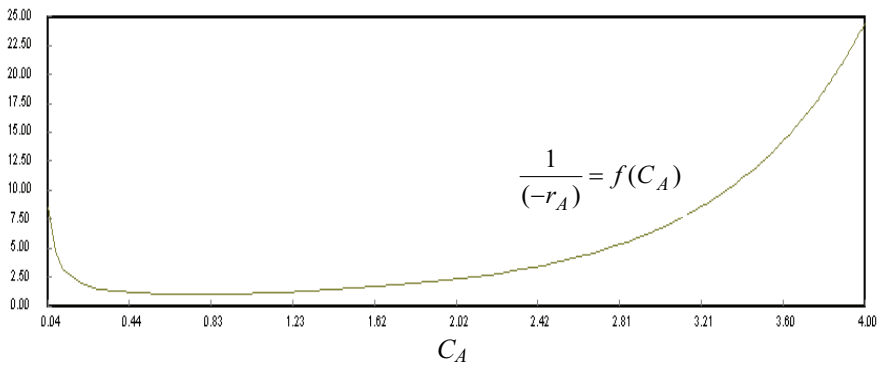


Како што се гледа од графикот, наместо брзината на реакцијата да опаѓа со опаѓање на концентрацијата на реактантот, таа расте! Но расте со порастот на температурата (егзотермна реакција, адијабатска работа), односно температурата има посилен ефект отколку концентрацијата. Блиску до излезот од реакторот брзината достигнува максимум и потоа опаѓа иако температурата и понатаму расте! Ова е сега доближување до целосна потрошувачка на реактантот ($X \rightarrow 1,0$), па неговата концентрација има посилен ефект од температурата.

На графикот што следи е претставен графички дизајн на адијабатски PFR за излезна концентрација $C_{A,\text{излез}} = 0,04 \text{ mol/l}$.

Кривата на зависноста на реципрочната вредност на брзината на реакцијата од концентрацијата на реактантот $[(1/(-r_A)) = f(C_A)]$ покажува минимум на $C_A = 0,7 \text{ mol/l}$ (речиси на излезот од реак-

торот). Со натамошно намалување на излезната концентраџа на реактантот, кривата по минимумот (во насока на намалување на концентраџата) ќе покажува повисоки вредности. За PFR ова нема значително да ја зголеми површината под кривата по минимумот, како што се гледа и од добиените резултати: волумените на реакторот за 90% и 99% конверзија не се разликуваат битно. Веројатно кога оваа реакџа би се изведувала во адијабатски CSTR, позиџата на минимумот како операциона точка би била пожелна!



За да се направи споредба на добиените резултати во смисла на применетиот метод за симултано решавање на равенките (б) и (г), избрани се две формули за нумеричка интеграџа.

1) Пресметџа на волуменот на реакџорот со џримена на Simpson-овот 1/3 џравило за 90% конверзија на реакџанот:

Со оваа техника вредноста на интегралот во равенката (б) се пресметува на следниов начин:

$$\frac{V}{v_o} = - \int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{k(T)C_A} = \int_{C_{A, \text{излез}}=0,4}^{C_{Ao}=4} \frac{dC_A}{k(T)C_A} = I$$

$$I = \frac{h}{3} (f(C_{A, \text{излез}}, T_{\text{излез}}) + 4 \cdot f(C_{A,1}, T_1) + f(C_{Ao}, T_o))$$

$$h = \frac{C_{Ao} - C_{A, \text{излез}}}{2} = \frac{4 - 0,4}{2} = 1,8$$

$$C_{A,1} = C_{A,\text{излез}} + 1,8 = 0,4 + 1,8 = 2,2$$

$$T_o = 300 \text{ K}; \quad T_1 = 300 + 12,422(4 - 2,2) = 322,36 \text{ K}$$

$$T_{\text{излез}} = 300 + 12,422(4 - 0,4) = 344,72 \text{ K}$$

$$f(C_{A,\text{излез}}, T_{\text{излез}}) = f(0,4; 344,72) = \frac{1}{k(344,72) \cdot 0,4}$$

$$k(344,72) = 2,4 \cdot 10^{15} \exp(-12000 / 344,72) = 1,815 \text{ min}^{-1}$$

$$f(0,4; 344,72) = \frac{1}{1,815 \cdot 0,4} = 1,358$$

$$f(C_{A,1}, T_1) = f(2,2; 322,36) = \frac{1}{k(322,36) \cdot 2,2}$$

$$k(322,36) = 2,4 \cdot 10^{15} \exp(-12000 / 322,36) = 0,1634 \text{ min}^{-1}$$

$$f(2,2; 322,36) = \frac{1}{0,1634 \cdot 2,2} = 2,78$$

$$f(C_{A_o}, T_o) = f(4,0; 300) = \frac{1}{k(300) \cdot 4,0}$$

$$k(300) = 2,4 \cdot 10^{15} \exp(-12000 / 300) = 0,0102 \text{ min}^{-1}$$

$$f(4,0; 300) = \frac{1}{0,0102 \cdot 4,0} = 24,52$$

$$I = \frac{1,8}{3} (1,358 + 4 \cdot 2,78 + 24,52) = 22,2$$

$$\frac{V}{v_o} = - \int_{C_{A_o}}^{C_A} \frac{dC_A}{k(T)C_A} = \int_{C_{A,\text{излез}}=0,4}^{C_{A_o}=4} \frac{dC_A}{k(T)C_A} = I = 22,2 \text{ min}$$

$$V = v_o \cdot I = 300 \text{ литри/min} \cdot 22,2 \text{ min} = 6660 \text{ литри}$$

Како што се гледа од добиениот резултат, разликата во пресметаните волумени со нумеричката техника и со солверот за диференцијални равенки е значителна! Ако се погледне гра-

фикот за зависноста $[(1/(-r_A)) = f(C_A)]$, не е ни чудно што е добиен таков резултат: со крива со ваков облик површината под неа не може ни приближно точно да биде пресметана. Simpson-овото 1/3 правило е корисно кога обликот на оваа зависност е крива со мали промени на наклонот!

2) Нумеричка инџеграција со формулаџа

$$\frac{V}{v_o} = \int_{C_{A, \text{излез}}}^{C_{Ao}} \frac{dC_A}{k(T)C_A} \equiv \sum_1^{N-1} \left(\frac{1}{k(T)C_A} \right)_{\text{cp}} \cdot \Delta C_A :$$

Се составува следнава табела со податоци и резултат:

	1	2	3	4	5	6	7	8
	C_A	$T(K)$ равенка (Г)	$k(T)$	$k \cdot C_A$	$1/(k \cdot C_A)$	$[1/(k \cdot C_A)]_{\text{cp}}$	ΔC_A	6×7
1	4,0	300	0,0102	0,04078	24,522	—	—	—
2	3,5	306,211	0,02295	0,0803	12,453	18,4875	0,5	9,2437
3	3,0	312,422	0,050	0,150	6,6667	9,5598	0,5	4,7799
4	2,5	318,633	0,10575	0,26437	3,7825	5,22455	0,5	2,6123
5	2,0	324,844	0,2173	0,4346	2,301	3,04175	0,5	1,5208
6	1,5	331,055	0,4345	0,65175	1,5343	1,9765	0,5	0,9882
7	1,3	333,54	0,5692	0,73996	1,3514	1,44285	0,2	0,2885
8	1,0	337,266	0,847	0,847	1,1806	1,266	0,3	0,3788
9	0,8	339,75	1,0987	0,87896	1,1377	1,15915	0,2	0,2318
10	0,6	342,235	1,4199	0,85196	1,17376	1,15573	0,2	0,2311
11	0,4	344,722	1,815	0,726	1,3774	1,27558	0,2	0,2551

$\Sigma = 20,5$

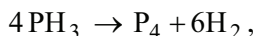
$$\frac{V}{v_o} = \int_{C_{A, \text{излез}}=0,4}^{C_{Ao}=4} \frac{dC_A}{k(T)C_A} \equiv \sum_1^{N-1} \left(\frac{1}{k(T)C_A} \right)_{\text{cp}} \cdot \Delta C_A = \sum_1^{N-1} (6 \cdot 7) = 20,5$$

$$V = v_o \cdot 20,5 = 300 \cdot 20,5 = 6150 \text{ литри}$$

Од добиениот резултат е јасно дека колку ΔC_A се помали толку резултатот е поточен!

Пример 2

Разградбата на фосфин до фосфор и водород,



се однесува како иреверзибилна реакција од прв ред во однос на фосфинот. Зависноста на брзинската константа од температурата е:

$$\log k = -\frac{18963}{T} + 2 \log T + 12,130 \text{ s}^{-1}; \quad T(\text{K}).$$

Производството на фосфор се изведува во цевен реактор во кој се додава чист фосфин со температура $T_o = 680^\circ\text{C}$.

а) Да се пресмета излезниот степен на конверзија од реактор со волумен од 1 m^3 ако протокот на фосфин на влезот во реакторот е 16 kg/h , а реакцијата се одвива изотермно на 680°C (оваа температура обезбедува фосфорот да е во парна фаза).

б) Ако реакторот работи адијабатски со иста влезна температура како за изотермна работа, да се пресмета каква излезна конверзија на фосфинот ќе се постигне со истиот реактор.

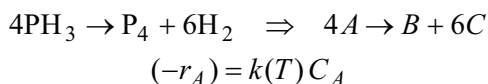
Другите потребни податоци се:

- топлина на реакција, $\Delta H_r = 23720 \text{ kJ/kmol}$ фосфин на 18°C ,
- топлински капацитет на фосфин (гас), $C_{P,A} = 52,6 \text{ kJ/(kmol K)}$,
- топлински капацитет на водород (гас), $C_{P,C} = 30,1 \text{ kJ/(kmol K)}$,
- топлински капацитет на фосфор (гас), $C_{P,B} = 62,3 \text{ kJ/(kmol K)}$.

Во пресметките да се претпостави дека притисокот нема да се менува и дека ќе се одржува на $P = 1 \text{ atm}$.

Решение:**а) Изојтермна работа:**

Реакцијата е во парна фаза, вкупниот број молови се менува, но кинетиката е едноставна. За да се изрази молската концентрација на фосфинот преку конверзијата (за изотермна работа), сè што е потребно е дефинирање на промената на волуменскиот проток:



$$C_A = \frac{F_A(X)}{v(X)}; \quad F_A(X) = F_{Ao}(1 - X); \quad v(X) = v_o(1 + \varepsilon X);$$

$$\varepsilon = y_{Ao} \frac{\sum \nu_i}{(-\nu_A)} = 1 \frac{1 + 6 - 4}{4} = 0,75; \quad C_A = C_{Ao} \frac{(1 - X)}{(1 + 0,75X)}.$$

За брзинскиот израз преку конверзија се добива равенката:

$$(-r_A) = k(T)C_{Ao} \frac{(1 - X)}{(1 + 0,75X)} \text{ kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s}); \quad C_{Ao} \text{ kmol}/\text{m}^3. \quad (\text{a})$$

За пресметка на волуменот на реакторот ќе ја примениме равенката за дизајн на цевен реактор изразена преку конверзија, равенката (109), или нејзиниот интегрален облик,

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \int_0^X \frac{dX}{(-r_A)}. \quad (\text{б})$$

Претходно се пресметуваат нумеричките вредности за брзинската константа, влезниот молски проток и концентрацијата на фосфинот:

$$F_{Ao} = \left(16 \text{ kg/h} \frac{1}{M_A} \frac{1}{3600} \right) \text{ kmol/s} = \frac{16}{34 \cdot 3600} = 1,31 \cdot 10^{-4} \text{ kmol/s}$$

$$T = T_o = \text{const.} = 680 + 273 = 953 \text{ K}$$

$$C_{Ao} = \frac{p_{Ao}}{RT_o} = \frac{y_{Ao}P_o}{RT_o} = \frac{1 \cdot 1 \text{ atm}}{0,08205 (\text{m}^3 \text{ atm})/(\text{kmol K}) \cdot 953 \text{ K}} = 0,0128 \text{ kmol}/\text{m}^3$$

$$\log[k(953)] = -\frac{18963}{953} + 2 \log(953) + 12,130 \Rightarrow k = 0,0155 \text{ s}^{-1}$$

Податоците се комбинираат со равенките (а) и (б):

$$\frac{1 \text{ m}^3}{1,31 \cdot 10^{-4}} = \int_0^X \frac{1 + 0,75X}{0,0151 \cdot 0,0128 (1 - X)} dX$$

$$1,4754 = \int_0^X \frac{1 + 0,75X}{1 - X} dX \quad (\text{в})$$

Сега бараме метод со кој ќе се пресмета таков излезен степен на конверзија со кој ќе биде задоволена равенката (в). Може да се примени табличен интеграл или нумеричка интеграција. Проблемот се решава со неколку задавања на излезната конверзија. Ако се користи солвер за диференцијални равенки, тогаш решението се добива веднаш, бидејќи крајот на интегрирањето е познат! Во солверот се задава диференцијалниот облик на равенката за дизајн на цевен реактор (109),

$$\frac{dX}{dV} = \frac{(-r_A)}{F_{Ao}} \quad (109)$$

$$\frac{dX}{dV} = 1,4754(1 - X)/(1 + 0,75X) \quad (г)$$

и се задаваат границите на интегрирањето: $V = 0$ и $V = 1$!

Сеедно кој метод ќе се примени, решението е: со реактор со волумен од 1 m^3 , со изотермно изведен процес на 680°C и на притисок од 1 atm , излезната конверзија ќе биде $X = 0,678$. Како се обезбедува изотермна работа е друго прашање!

б) Адијабатска работа:

Со оглед на топлинскиот ефект на реакцијата (ендотермна) за очекување е, ако влезната температура остане иста, дека ќе се добие понизок степен на конверзија со истиот реактор отколку со изотермната работа.

Во однос на изотермната работа ќе ги имаме следниве разлики: 1) во дефинирањето на молската концентрација, бидејќи волуменскиот проток ќе се менува и поради промена на температурата, ќе треба да се внесе и односот T_o/T , и 2) ќе биде потребен топлински биланс за да може да се изврши интегрирањето (решавањето) на равенката за дизајн (по адијабатската операциона линија). Еве ги промените и топлинскиот биланс:

– молска концентрација на фосфинот:

$$C_A = \frac{F_A(X)}{\nu(X, T)}; \quad F_A(X) = F_{Ao}(1 - X); \quad \nu(X, T) = \nu_o(1 + \varepsilon X) \frac{T}{T_o}$$

$$C_A = C_{Ao} \frac{(1 - X)}{(1 + 0,75X)} \frac{T_o}{T}$$

– брзински израз:

$$(-r_A) = k(T) C_{Ao} \frac{(1-X)}{(1+0,75X)} \frac{T_o}{T} \text{ (kmol/m}^3\text{)/s} \quad (\text{д})$$

– топлински биланс, равенка (113):

$$\frac{dT}{dV} = \frac{(-\Delta H_r)(-r_A)}{F_{Ao}(\sum \theta_i \tilde{C}_{P,i} + \Delta \tilde{C}_P X)} = \frac{(-\Delta H_r)}{(\sum \theta_i \tilde{C}_{P,i} + \Delta \tilde{C}_P X)} \frac{dX}{dV} \quad (113)$$

Равенката (113), освен што во неа е извршена замена на равенката (109), потребно е да се преуреди, да се интегрира и да се добие алгебарската форма за топлинскиот биланс. Тоа е равенката (44₁):

$$(T - T_o) = \frac{(-\Delta H_r(T))}{\sum_{i=1}^N \theta_i \cdot \tilde{C}_{Pi}} X \quad (44_1)$$

$$\Delta H_r(T) = \Delta H_r(T_R) + \Delta \tilde{C}_P(T - T_R) \quad (40)$$

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{C}_P &= \frac{1}{(-\nu_A)} \sum \nu_i \tilde{C}_{P,i} = \frac{1}{4} (\tilde{C}_{P,B} + 6 \cdot \tilde{C}_{P,C} - 4 \cdot \tilde{C}_{P,A}) \\ &= \frac{1}{4} (62,3 + 6 \cdot 30,1 - 4 \cdot 52,6) = 8,125 \end{aligned}$$

$$T_R = 18^\circ \text{C} = 291 \text{ K}; \quad \Delta H_r(T) = 23720 + 8,125(T - 291)$$

$$\sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{Pi} = \tilde{C}_{PA} = 52,6 \text{ kJ/(kmol K)}$$

$$(T - T_o) = \frac{-23720 - 8,125(T - 291)}{52,6} X$$

$$T = \frac{52,6(T_o - 406 X)}{(52,6 + 8,125 X)} = \frac{T_o - 406 X}{1 + 0,15447 X} \quad (\text{ѓ})$$

Конечно се решаваат равенките (б) + (д) + (ѓ) или (109) + (д) + (ѓ):

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \int_0^X \frac{dX}{(-r_A)} \quad (\text{б})$$

или

$$\frac{dX}{dV} = \frac{(-r_A)}{F_{Ao}} \quad (109)$$

$$(-r_A) = k(T)C_{Ao} \frac{(1-X)}{(1+0,75X)} \frac{T_o}{T} \quad (д)$$

$$T = \frac{T_o - 406X}{1+0,15447X} \quad (ѓ)$$

За решавање на првата комбинација равенки се избира некој нумерички или графички метод. Ако пак се избере втората комбинација, тоа значи дека се определуваме за солвер за диференцијални равенки. Во првиот случај се задаваат вредности за конверзијата на мали или одредени чекори, потоа се пресметува температурата од равенката (ѓ), се пресметува брзинската константа и на крајот се пресметуваат вредностите за брзината на реакцијата на тие парови вредности за конверзија и температура. Со овие податоци се проследува избраната нумеричка или графичка процедура.

Со примена на солвер за диференцијални равенки пресметката е побрза и поедноставна, а може да се направат обиди за решенија со редуцирани изрази во смисла на тоа 1) дали односот на температурата во изразот за молската концентрација ќе влијае битно ако се земе како единица и 2) дали топлинскиот биланс може понатаму да се упрости со занемарување на $\Delta\tilde{C}_p(T - T_R)$ во изразот за топлина на реакцијата и сл. Еве ги коректните резултати добиени со примена на POLYMATH:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

<u>Variable</u>	<u>initial value</u>	<u>minimal value</u>	<u>maximal value</u>	<u>final value</u>
V	0	0	1	1
X	0	0	0.1272604	0.1272604
To	953	953	953	953
FAo	1.31E-04	1.31E-04	1.31E-04	1.31E-04
T	953	883.96325	953	883.96325
CAo	0.0128	0.0128	0.0128	0.0128
k	0.0154871	3.721E-04	0.0154871	3.721E-04
R	1.982E-04	4.091E-06	1.982E-04	4.091E-06

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

[1] $d(X)/d(V) = R/FA_o$

Explicit equations as entered by the user

[1] $T_o = 953$

[2] $FA_o = 0.000131$

[3] $T = (T_o - 406 \cdot X) / (1 + 0.1544 \cdot X)$

[4] $CA_o = 0.0128$

[5] $k = 10^{((-18963/T) + (2 \cdot \log(T)) + 12.130)}$

[6] $R = k \cdot CA_o \cdot (1 - X) \cdot T_o / T / (1 + 0.75 \cdot X)$

Како што се гледа од резултатот, со адијабатска работа на реакторот со волумен од 1 m^3 , со влезна температура од 680°C и притисок од 1 atm , излезните конверзија и температура се:

- излезна конверзија, $X = 0,127$,
- излезна температурата, $T = 884 \text{ K}$ (611°C).

Ако пак се земе дека односот на температурите во изразот за молската концентрација е единица и ако топлинскиот биланс ($\dot{q}$) се упрости на $T = T_o - 406 X$, земајќи дека $0,15447 \ll 1,0$, ќе се добие следниов резултат:

- излезна конверзија, $X = 0,154$,
- излезна температурата, $T = 890 \text{ K}$ (617°C).

Секако, оваа реакција не треба да се изведува адијабатски!

Пример 3

Реакцијата $A \rightarrow B$ се одвива во течна фаза, изотермно на $T = 48,88^\circ\text{C}$ во цевен реактор. Кинетиката е едноставна, од прв ред, со брзинска константа на оваа температура $k = 0,128 \text{ s}^{-1}$. Бидејќи реакцијата е силно егзотермна, за да се обезбеди изотермната работа, реакционата смеса во реакторот се лади со ладна вода преку обвивката околу него. Познати се следниве податоци:

- топлина на реакција, $\Delta H_r = -17011 \text{ kcal/kmol}$,
- топлински капацитет на реакционата смеса,
 $C_{P,\text{смеса}} = 8 \text{ kcal/(kmol}\cdot\text{K)}$,
- топлински капацитет на водата, $C_{P,W} = 1 \text{ kcal/(kg}\cdot\text{K)}$,
- влезна концентрација на реактантот, $C_{A_o} = 0,4 \text{ kmol/m}^3$,
- волуменски проток на влезот, $\nu_o = 10,2 \text{ m}^3/\text{h} = 0,00283 \text{ m}^3/\text{s}$,

- дијаметар на реакторската цевка, $D = 2,325 \text{ cm} = 0,02325 \text{ m}$,
- максимална дозволена должина на реакторот, $L = 40 \text{ m}$,
- коефициент на пренос на топлина, $U = 0,203 \text{ kcal}/(\text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{s})$.

а) Ако досегот на реакцијата треба да достигне ниво од 90% конверзија на реактантот, да се пресмета потребниот волумен на реакторот, односно должината на реакторот. Ако се покаже дека е потребно повеќе од дозволената должина (40 m), тогаш да се определи колку реактори со дозволена должина поврзани паралелно ќе ја обезбедат саканата конверзија.

б) Да се прикаже температурниот профил на водата за ладење надолж реакторот (истострујно движење).

в) Да се определи потребниот проток на водата за ладење земајќи дека ќе биде константен.

Решение:

а) Волуменот на реакторот потребен за 90% конверзија на реактантот ќе го пресметаме со примена на равенката за дизајн на PFR, и тоа нејзиниот специјален облик, преку молската концентрација на реактантот, бидејќи реакцијата е во течна фаза. Дифференцијалниот и интегралниот облик на равенката се претставени во примерот 1 со равенките (а) и (б):

$$-\frac{dC_A}{dV} = \frac{(-r_A)}{v_o} \quad (\text{а})$$

$$\frac{V}{v_o} = - \int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{(-r_A)} \quad (\text{б})$$

Равенката (б) се решава едноставно. Според зададените податоци резултатот за големината на волуменот на реакторот е:

$$V = -v_o \int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{k C_A} = \frac{v_o}{k} \ln \frac{C_{Ao}}{C_A} \quad (\text{в})$$

$$V = \frac{0,00283}{0,128} \ln \frac{0,4}{0,04} = 0,051 \text{ m}^3.$$

За да се види дали должината на овој реактор е поголема од дозволената, од $L = 40$ m, треба прво да ја определиме таа должина:

$$V = 0,785 \cdot D^2 \cdot L = 0,051 \text{ m}^3$$

$$L = \frac{0,051 \text{ m}^3}{0,785 \cdot 0,02325^2 \text{ m}^2} = 120 \text{ m} . \quad (\text{г})$$

Од овој резултат се гледа дека реакторскиот волумен би требало да се обезбедува со *три цевки*, со ист дијаметар, но со должина $L = 40$ m. Ако се *поврзат паралелно*, ќе се обезбеди исто време на задржување во секоја цевка како во реакторот претставен со една цевка на тој начин што волуменскиот проток ќе се подели на трите цевки! Еве ги релациите:

$$\tau = \frac{V}{\nu_o} = \frac{V_{\text{цевка}}}{\nu_{o,\text{цевка}}} = \frac{(V/3)}{(\nu_o/3)} = \frac{0,051}{0,00283} = 18 \text{ s};$$

$$V_{\text{цевка}} = V/3 = 0,051/3 = 0,017 \text{ m}^3; \quad (\text{д})$$

$$L_{\text{цевка}} = L/3 = 120/3 = 40 \text{ m};$$

$$\nu_{o,\text{цевка}} = \nu_o/3 = 0,00283/3 = 0,0009433 \text{ m}^3/\text{s}.$$

б) Дизајнот на изотермниот реактор не е комплетиран само со определување на потребниот волумен. Следното што треба да се направи е да се определат протокот, влезната температура и температурниот профил на медиумот за ладење. Во овој случај ладна вода. Бидејќи реакцијата е егзотермна, топлината што ќе се ослободува ќе ја следи брзината на реакцијата, а таа е најголема кога концентрацијата на реактантот е највисока. Значи, брзината на реакцијата, од влезот во реакторот па натаму, ќе опаѓа! Затоа се избира истострујно движење на реакционата смеса и ладната вода, кога температурната разлика помеѓу реакционата смеса и водата на влезот во реакторот е најголема. За ваков систем за размена на топлина, равенките кои го опишуваат изотермното работење на реакторот се:

1) равенката за дизајн:

$$-\nu_o \frac{dC_A}{dt} = (-r_A) = k C_A; \quad (\text{а})$$

2) топлинскиот биланс на реакторот:

$$U a_V (T - T_W) = (-\Delta H_r)(-r_A); \quad (119)$$

3) топлинскиот биланс на водата (медиумот за ладење):

$$w_W C_{P,W} \frac{dT_W}{dV} = -\dot{q} = U a_V (T - T_W). \quad (121)$$

Од топлинскиот биланс (119) се определува зависноста $T_W(C_A)$. Тоа е равенката (120) применета на овој проблем:

$$U a_V (T - T_W) = (-\Delta H_r)(-r_A) = (-\Delta H_r) k C_A \text{ kcal}/(\text{m}^3 \cdot \text{s});$$

$$T - T_W = \frac{(-\Delta H_r) k}{U a_V} C_A; \quad a_V = \frac{\pi D L}{V} = \frac{\pi \cdot 0,02325 \cdot 120}{0,051} = 171,77 \text{ m}^2/\text{m}^3;$$

$$T - T_W = \frac{17011 \cdot 0,128}{0,203 \cdot 171,77} C_A = 62,445 C_A; \quad T = 48,88 \text{ }^\circ\text{C};$$

$$T_W = 48,88 - 62,445 C_A. \quad (\text{г})$$

Сега можеме да задаваме вредности за C_A така како што се менуваат од влезот до излезот од реакторот, од $C_{Ao} = 0,4$ до $C_{A,\text{излез}} = 0,04$, и да ги пресметуваме температурите на водата. На овој начин добиваме податоци $T_W(C_A)$! За да добиеме податоци $T_W(V)$ или $T_W(L)$, ќе треба да го примениме решението (в) и релацијата (г). Еве како би изгледале едно решение (за $V_{\text{цевка}} = 0,01$) и сумарните резултати, пресметани за една цевка со важност за секоја цевка:

$$V_{\text{цевка}} = \frac{\nu_{o,\text{цевка}}}{k} \ln \frac{C_{Ao}}{C_A} \Rightarrow C_A = C_{Ao} \exp(-k V_{\text{цевка}} / \nu_{o,\text{цевка}});$$

$$V_{\text{цевка,вкупен}} = 0,017; \quad \nu_{o,\text{цевка}} = 0,0009433;$$

$$V_{\text{цевка}} = 0,01 \Rightarrow C_A = 0,4 \exp(-0,128 \cdot 0,01 / 0,0009433) = 0,103;$$

$$L_{\text{цевка}} = \frac{V_{\text{цевка}}}{0,785 \cdot (0,02325)^2}; \quad V_{\text{цевка}} = 0,01 \Rightarrow L = 23,566;$$

$$T_W = 48,88 - 62,445 C_A = 48,88 - 62,445 \cdot 0,103 = 42,448 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Сиие резулџаии:

$V(\text{m}^3)$	0	0,003	0,006	0,01	0,014	0,017
$L(\text{m})$	0	7,07	14,14	23,566	32,99	40
$C_A(\text{kmol/m}^3)$	0,4	0,2662	0,1772	0,103	0,0598	0,04
$T_W(^{\circ}\text{C})$	23,9	32,257	37,815	42,448	45,146	46,382

в) Потребниот проток на водата за ладење ќе го определиме од комбинацијата на топлинските биланси (119) и (121), притоа додавајќи ја и замената од равенката за дизајн (а):

$$w_W C_{P,W} \frac{dT_W}{dV} = U a_V (T - T_W) = (-\Delta H_r)(-r_A) = (-\Delta H_r) v_o \left(-\frac{dC_A}{dV}\right)$$

$$dT_W = \frac{(-\Delta H_r) v_o}{w_W C_{P,W}} (-dC_A) = \frac{17011 \cdot 0,00283}{w_W \cdot 1} (-dC_A)$$

$$T_W - T_{W,o} = \frac{48,14}{w_W} (C_{A,o} - C_A) \Rightarrow w_W = 48,14 \frac{(0,4 - C_A)}{(T_W - 23,9)} \quad (\text{е})$$

или пак со директна примена на равенката (124):

$$w_W = \frac{U a_V V_R}{C_{P,W}} \frac{1}{\ln \left(\frac{T_{W,o} - T}{T_{W,\text{излез}} - T} \right)}. \quad (124)$$

Релацијата (е) е изведена со вкупни протоци и вкупен волумен! Треба да го пресметаме протокот на водата за ладење која струи во меѓуцевниот простор! Во релацијата (е) можеме да го замениме кој било пар вредности за температурата на водата и за концентрацијата на реактантот (од табелата) и да го пресметаме протокот на водата за ладење, кој е земено дека ќе биде константен. Навистина табелата се однесува на една цевка, но парот вредности за температурата на водата и концентрацијата на реактантот на одредена позиција се исти за секоја цевка!

На пример, да ги земеме податоците за

$$V_{\text{цевка}} = 0,01 \text{ (} L = 23,566 \text{)}, C_A = 0,103, T_W = 42,448:$$

$$w_W = 48,14 \frac{(0,4 - 0,103)}{(42,488 - 23,9)} = 0,771 \text{ kg/s.}$$

Истиот резултат ќе го добиеме и со равенката (124):

$$w_W = \frac{0,203 \cdot 171,77 \cdot 0,051}{1} \frac{1}{\ln\left(\frac{23,9 - 48,88}{46,38 - 48,88}\right)} = 0,771 \text{ kg/s}.$$

Пример 4

Реакцијата $A \rightarrow \text{продукти}$ се изведува во цевен реактор од типот повеќецевен топлински разменуваач со обвивка. За загревање на реакционата смеса, која струи во цевките, се користи водна пара на температура $T_a = 388,7 \text{ K}$, која струи во меѓуцевниот простор. Во реакторот се додава чист реактант на температура $T_o = 294,26 \text{ K}$ и се распределува во реакторските цевки со проток од 4536 kg/h по цевка. Дијаметарот на реакторските цевки е $2,54 \text{ cm}$. За брзината на реакцијата може да се усвои линеарна кинетика со брзинска константа $k = 203 \cdot 10^{15} \exp(-13119/T) \text{ h}^{-1}$, $T(\text{K})$. Реакцијата се одвива во течна фаза.

Да се пресмета потребниот волумен (по една реакторска цевка) за да се постигнат 90% конверзија на реактантот.

Другите потребни податоци се:

- густина на реакционата смеса: $\rho = 1282 \text{ kg/m}^3$,
- молекулска маса на реактантот: $M_A = 200$,
- коефициент на пренос на топлина: $U = 1954 \text{ kcal/(m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{K)}$
- специфична топлина на смесата: $C_{P,\text{смеса}} = 0,75 \text{ kcal/(kg} \cdot \text{K)}$
- топлина на реакцијата: $\Delta H_r = 22240 \text{ kcal/kmol}$.

Решение:

Следејќи ја методологијата за пресметка на неизотермен цевен реактор, значи дека пресметката треба да се започне со информациите за термодинамиката и кинетиката на реакцијата и нивната комбинација со стехиометријата. Од термодинамичките податоци, со оглед на тоа дека реакцијата е иреверзибилна, потребни се само термохемиските: топлина на реакцијата и специфични топлини. Бидејќи не е познато кои се учесниците во реакцијата, но се познати единствени вредности за топлината на

реакцијата и специфичната топлина, тоа значи дека тие вредности ќе се земат како константни. Реакцијата е ендотермна, па затоа е потребно загревање на реакционата смеса, за што е одбрана водна пареа. Толку за термодинамиката! Кинетичкото однесување на системот е исто така познато: реакција од прв ред со зададен израз за зависноста на брзинската константа од температурата! Останува брзинскиот израз да се комбинира со стехиометријата, која во овој пример е едноставна. За реакција во течна фаза, и покрај неизотермните услови, може да се земе дека волуменскиот проток ќе биде константен, па за брзинскиот израз преку конверзија ќе ја добиеме следнава равенка:

$$(-r_A) = k(T) C_A; \quad C_A = C_{Ao}(1 - X)$$

$$(-r_A) = k(T) C_{Ao}(1 - X) \text{ kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{h}) \quad (\text{a})$$

$$k = 203 \cdot 10^{15} \exp(-13119/T) \text{ h}^{-1}; \quad T(\text{K}) \quad (\text{б})$$

Молскиот проток, волуменскиот проток и молската концентрација на реактантот на влезот во реакторската цевка (протоците се однесуваат на една реакторска цевка!) се:

$$F_{Ao} = \frac{4536 \text{ kg/h}}{200 \text{ kg/kmol}} = 22,68 \text{ kmol/h}$$

$$\nu_o = \frac{4536 \text{ kg/h}}{1282 \text{ kg/m}^3} = 3,539 \text{ m}^3/\text{h} \quad (\text{в})$$

$$C_{Ao} = \frac{F_{Ao}}{\nu_o} = \frac{22,68}{3,539} = 6,4086 \text{ kmol/m}^3$$

Вториот чекор е да се постават равенката за дизајн и топлинскиот биланс. Изборот на равенката за дизајн е очигледен: кинетиката е едноставна, стехиометријата исто така. Затоа ќе се користи равенката во изрази на конверзија, равенката (109):

$$\frac{dX}{dV} = \frac{(-r_A)}{F_{Ao}}. \quad (\text{г})$$

Равенката (г), заедно со изразите (а), (б) и (в), е една готова зависност помеѓу конверзијата и температурата од положбата во реакторот, односно од волуменот. Другата равенка е топлинскиот биланс. Реакторот работи со размена на топлина со

медиум со константна температура. Значи, имаме една од варијантите од поглавјето 5.4! Со оглед на начинот како е зададена специфичната топлина, изборот на равенка на топлински биланс за реакторот ќе биде равенката (111):

$$\frac{dT}{dV} = \frac{Ua_V(T_a - T) + (-\Delta H_r)(-r_A)}{v \cdot \rho_{\text{смеса}} \cdot C_{P,\text{смеса}}}. \quad (\text{д})$$

За да се подготви за примена равенката (д), претходно се пресметува специфична површина за топлинска размена. Другите нумерички вредности се познати, се заменуваат сите и равенката се средува:

$$a_V = \frac{\pi D_{\text{цевка}} L_{\text{цевка}} \text{ m}^2}{(\pi D_{\text{цевка}}^2 / 4) L_{\text{цевка}} \text{ m}^3} = \frac{4}{D_{\text{цевка}}} = \frac{4}{0,0254} = 157,48 \text{ m}^2/\text{m}^3$$

$$\frac{dT}{dV} = \frac{1954 \cdot 157,48(T_a - T) - 22240(-r_A)}{3,539 \cdot 1282 \cdot 0,75}$$

$$\frac{dT}{dV} = 90,43154(T_a - T) - 6,5359(-r_A) \quad (\text{ѓ})$$

Откако се комплетираат двете диференцијални равенки, на молскиот биланс и топлинскиот биланс, останува да се реализира третиот чекор од методологијата, а тоа е равенките да се решат. Потребен е еден граничен услов, а тоа е условот што се дефинира со влезот во реакторот:

$$V = 0: \quad X = 0; \quad T = T_o = 294,26 \text{ K}.$$

Треба да се пресмета волуменот на реакторската цевка за постигнување 90% конверзија на реактантот. Лесно е: можеме да одбереме некоја нумеричка техника или солвер за диференцијални равенки.

Еве ги резултатите добиени со примена на POLYMATH:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

<u>Variable</u>	<u>initial value</u>	<u>minimal value</u>	<u>maximal value</u>	<u>final value</u>
V	0	0	0.104	0.104
X	0	0	0.9028129	0.9028129
T	294.26	294.26	378.30592	378.30592
Ta	388.7	388.7	388.7	388.7

5. Неизоџермен идеален цевен реакџор (неизоџермен PFR)

Fao	22.68	22.68	22.68	22.68
k	0.0088173	0.0088173	176.56668	176.56668
R	0.0565066	0.0565066	290.96206	109.97165

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

[1] $d(X)/d(V) = R/Fao$

[2] $d(T)/d(V) = 90.43154*(Ta-T)-6.5359*R$

Explicit equations as entered by the user

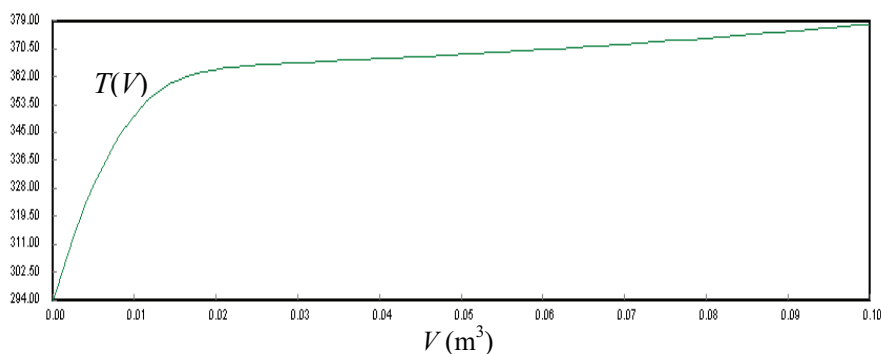
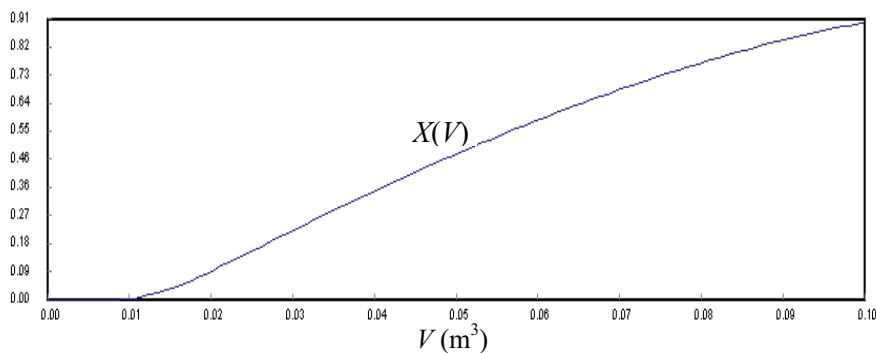
[1] $Ta = 388.7$

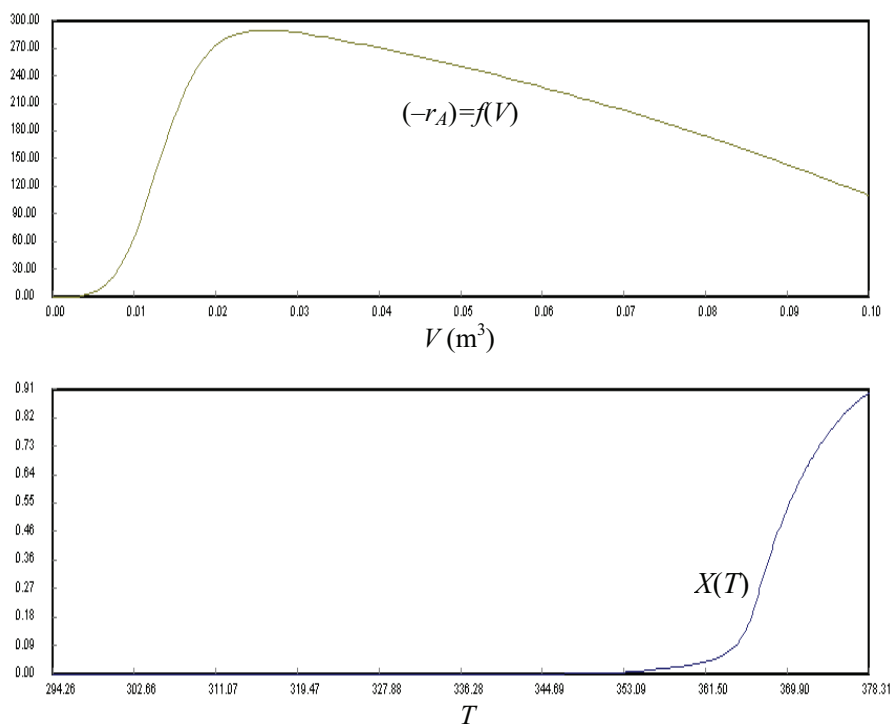
[2] $Fao = 22.68$

[3] $k = 203*(10^{15})*\exp(-13119/T)$

[4] $R = k*6.4086*(1-X)$

Како што се гледа од добиените резултати, ќе биде потребна реакторска цевка со волумен $V_{\text{цевка}} = 0,104 \text{ m}^3$ за да се обезбедат 90% конверзија на реактантот. На сликите што следат графички се претставени зависностите $X(V)$; $T(V)$; $(-r_A) = f(V)$ и операционата линија $X(T)$:





Анализа на резултатите: 1) До $V_{\text{цевка}} = 0,02 \text{ m}^3$ се конвертира само незначителна количина од реактантот. Од друга страна, до таа позиција во реакторот температурата се менува најбргу. Ова значи дека во првата секција од цевките се случува само загревање, и тоа до температура од која константата за брзина на реакција почнува да добива значителни вредности. Ова се гледа и од графикот за зависноста на брзината на реакцијата: таа нагло расте во првата секција, а потоа опаѓа и покрај тоа што температурата и понатаму расте. Но порастот на температурата по $V_{\text{цевка}} = 0,02 \text{ m}^3$ е бавен, додека конверзијата расте нагло. 2) На последниот график е претставена операционата линија на реакторот, односно како конверзијата се менувала со температурата. За ендотермната реакција со додавање топлина би се очекувала операциона линија во почетокот можеби со негативен наклон (поради очекувана голема брзина на реакција со највисоката концентрација на реактантот) и потоа пораст на температурата. Но оваа ендотермна реакција се одликува со брзинска кон-

станта чии вредности стануваат значителни дури по 350 K. Затоа и операционата линија, под избраните услови на влезот во реакторот и големиот проток на додаваната топлина во системот, е постојано растечка крива: на влезот во реакторот, кога брзината на реакцијата е незначителна, реакционата смеса само се загрева, потоа следат истовременото случување на реакцијата и размена на топлина помеѓу реакционата смеса и водната пареа. Операционата линија би завршила на $X \approx 1,0$ (0,999), кога волуменот би бил $V \approx 0,16 \text{ m}^3$. 3) Овие резултати упатуваат на потребата од евен-туално загревање на смесата пред таа да влезе во реакторот.

Пример 5

Реверзибилна егзотермна реакција од прв ред се изведува во течна фаза во неизотермен цевен реактор. Концентрацијата и молскиот проток на реактантот во влезната струја се $C_{Ao} = 6,0 \text{ mol/l}$ и $F_{Ao} = 600 \text{ mol/min}$. Излезната конверзија од реакторот треба да биде $X = 65\%$.

а) Реакциониот план X – T за оваа реакција (вклучувајќи ја и локус-линијата) да се преземе од примерот 8 од поглавјето за неизотермен CSTR.

б) Да се определи потребниот волумен на цевен реактор за адијабатска работа со влезна температура како пресметаната во примерот 8 од поглавјето за неизотермен CSTR, односно адијабатска работа со $T_o = 278,2 \text{ K}$.

в) Да се пресмета каков ќе биде потребниот волумен на цевен реактор ако работи неизотермно неадијабатски со влезна температура $T_o = 306 \text{ K}$ и со размена на топлина со вода со константна температура, еднаква на влезната температура во реакторот. Другите потребни податоци се:

$$(-r_A) = k_1 C_A - k_2 C_B \text{ (mol/(l min))};$$

$$k_1 = 29,5 \cdot 10^6 \exp(-48900/(R \cdot T)) \text{ (min}^{-1}\text{)};$$

$$k_2 = 15,74 \cdot 10^{17} \exp(-123800/(R \cdot T)) \text{ (min}^{-1}\text{)}; R = 8,314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)};$$

$$\Delta H_r = -70000 \text{ J/mol}; \tilde{C}_{P, \text{смеса}} = 4,2 \text{ J/(g} \cdot \text{K)}; \rho_{\text{смеса}} = 1000 \text{ g/l};$$

$$Ua_V = 2500 \text{ J/(min} \cdot \text{l} \cdot \text{K)}.$$

Решение:

а) Реакциониот план X – T за разгледуваната реверзибилна егзотермна реакција, $A \rightleftharpoons B$, ги вклучува:

1) рамнотежната линија, $X^*(T)$:

$$(-r_A) = 0 : \quad X^* \equiv X^*(T) = \frac{K}{(1+K)}; \quad (\text{a.1})$$

2) параметарските линии за константна брзина на реакција, $X(T)$:

$$X \equiv X(T) = \frac{k_1 C_{Ao} - R}{C_{Ao}(k_1 + k_2)}; \quad k_1 \equiv k_1(T); \quad k_2 \equiv k_2(T); \quad (\text{a.2})$$

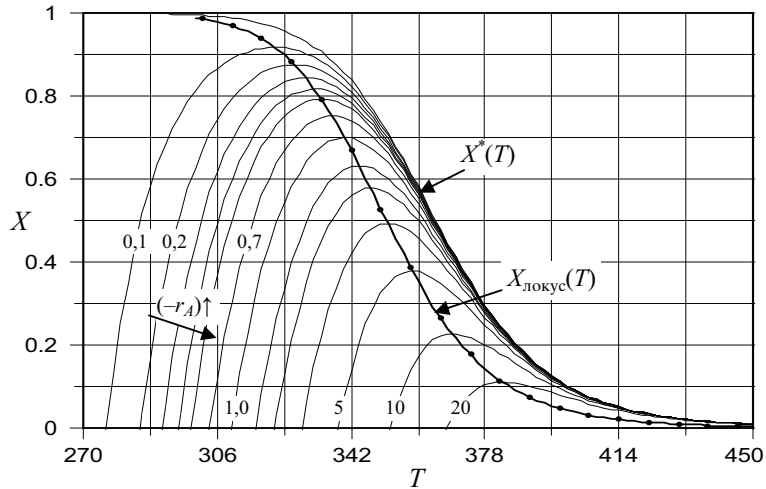
3) локус-линијата, $X_{\text{локус}}(T)$:

$$a = \frac{A_1 E_1}{A_2 E_2} = 7,403 \cdot 10^{-12}; \quad b = \frac{E_2 - E_1}{R} = 9009;$$

$$X_{\text{локус}}(T) = \frac{a \exp(b/T)}{1 + a \exp(b/T)}; \quad T \equiv T_{\text{опт}}. \quad (\text{a.3})$$

Реакциониот план за разгледуваната реакција $A \rightleftharpoons B$ е даден на сликата а). Сите видови линии во реакциониот план X – T се пресметани и нацртани со примена на софтверскиот пакет *E-Z Solve*.

Ако реакциониот план X – T – R се употреби за процена на работата на цевен реактор, решението ќе се бара во цртање повеќе операциони линии и во пресметка на волуменот на реакторот по тие линии. Ако операционите линии не се адијабатски, тогаш ќе треба да се вклучи и размената на топлина (и како избор на услови и како пресметка). Подолу ќе бидат покажани решенијата за адијабатска работа како во примерот 8 од поглавјето за неизотермен CSTR (заради споредба) и едно решение за неизотермна неадијабатска работа која ја следи локус-линијата. Решенијата ќе се бараат за веќе избраната конверзија од 65%.



Сл. а) Реакционен план за реакџијата $A \rightleftharpoons B$

б) Ако реакторот треба да работи *адијабатски* со влезната температура $T_o = 278,2$ К до излезен степен на конверзија $X = 0,65$, за да се пресмета потребниот волумен на реакторот, треба симултано да се решат равенката за дизајн и топлинскиот биланс. Равенката за дизајн, или равенката на молскиот биланс (109), се комбинира со равенката (118):

$$F_{Ao} \frac{dX}{dV} = (-r_A) \quad (109)/(6.1)$$

$$(T - T_o) = \frac{[C_{Ao}(-\Delta H_r)]}{[\rho_{\text{смеса}} \cdot C_{P,\text{смеса}}]} X \quad (118)$$

Со замена на нумеричките вредности во равенката (118) се добива:

$$(T - T_o) = \frac{6 \text{ mol/l} \cdot 70000 \text{ J/mol}}{1000 \text{ g/l} \cdot 4,2 \text{ J/(g} \cdot \text{K)}} X \quad (6.2)$$

$$T = T_o + 100 X; \quad T_o = 278,2 \text{ K.}$$

Во солверот за диференцијални равенки од софтверскиот пакет POLYMATH, или пак во пакетот *E-Z Solve*, се внесуваат: диференцијалната равенка (6.1), алгебарската равенка (6.2), брзинскиот израз (6.3),

$$\begin{aligned}
 (-r_A) &= k_1(T)C_A - k_2(T)C_B = k_1(T)C_{Ao}(1-X) - k_2(T)C_{Ao}X \\
 (-r_A) &= k_1(T)C_{Ao} \left[(1-X) - \frac{X}{K(T)} \right] \\
 (-r_A) &= k_1(T)C_{Ao} \left[\frac{K(T) - K(T)X - X}{K(T)} \right], \quad (6.3)
 \end{aligned}$$

сите други потребни информации за решавање на равенките (6.1) и (6.2) и граничниот услов кој се однесува на конверзијата и температурата на влезот во реакторот. Равенките се решаваат до онаа вредност на волуменот на реакторот за која ќе се добие излезна конверзија од 65%.

За волуменот на реакторот, потребен со адијабатска работа да се постигне конверзија на реактантот од 65%, се добива следниов резултат:

$$T_o = 278,2 \text{ K}; \quad X = 0,65; \quad T = 343,2 \text{ K}; \quad V = 898 \text{ литри}.$$

Од овој резултат, спореден со резултатот добиен за адијабатскиот CSTR, се гледа дека волуменот на адијабатскиот PFR за иста излезна конверзија е поголем: 898 литри наспроти 288 литри! Ова е природен резултат, бидејќи CSTR работел на операциона температура на која одговара голема брзина на реакција, додека PFR работел по операциона линија која стартувала со многу помала брзина. Да се погледаат графициите што следат!

На сликата б) во реакциониот план X - T - R се прикажани операциони линии за адијабатска работа и за работа со размена на топлина. Во пресекот на адијабатската операциона линија и линијата $X^*(T)$ се прочитуваат адијабатската рамнотежна температура и конверзија:

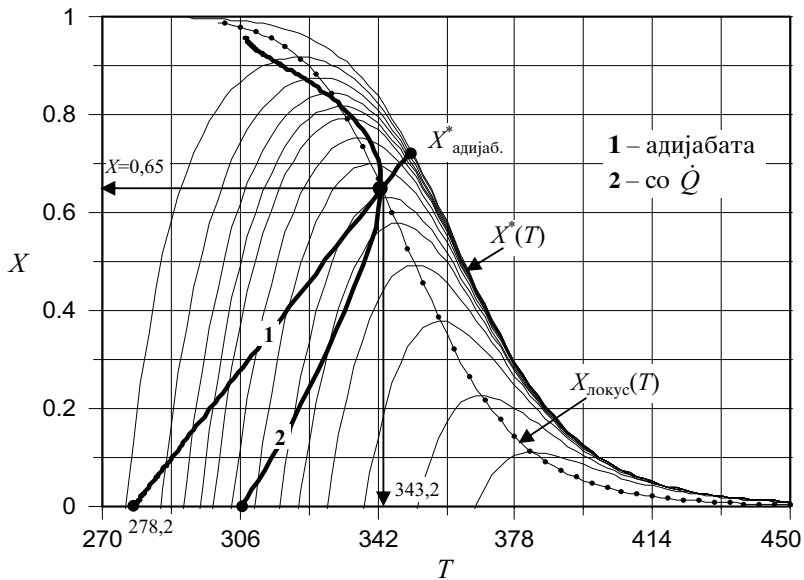
$$T_{\text{адијабатска}}^* = 350,85 \text{ K}; \quad X_{\text{адијабатска}}^* = 0,7265$$

в) Ако реакторот треба да работи *неизотермно неадијабатски*, значи со размена на топлина со медиумот предвиден за тоа, за пресметка на потребниот волумен на реакторот за постигнување излезен степен на конверзија од $X = 0,65$ ќе бидат потребни равенката на молскиот биланс (109) и равенката на топлинскиот биланс (111):

$$F_{Ao} \frac{dX}{dV} = (-r_A) \quad (109)/(6.1)$$

$$\frac{dT}{dV} = \frac{Ua_V(T_a - T) + (-\Delta H_r)(-r_A)}{v \cdot \rho_{\text{смеса}} \cdot C_{P,\text{смеса}}}. \quad (111)$$

Како медиум за ладење е избрана вода којашто ќе струи истонасочно во обвивката околу реакторската цевка. Брзината на струењето на водата се зема дека е доволно голема за да се претпостави дека температурата на водата нема да се менува. Со оглед на пресметаниот голем волумен на реакторот за адијабатска работа, се зема дека и влезната температура во реакторот и температурата на водата за ладење се $T_o = T_a = 306 \text{ K}$. (Забелешка: Можат да се изведат пресметки со различни вредности на овие температури и потоа резултатите да се коментираат. Тука ќе биде прикажано само решението со 306 K .)



Сл. 6) Реакционен план и операции линии: 1 – адијабатска работа; 2 – работа со размена на топлина

Со замена на податоците во равенката (111) се добива:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{Ua_V(T_a - T) + (-\Delta H_r)(-r_A)}{v \cdot \rho_{\text{смеса}} \cdot C_{P,\text{смеса}}} ; \quad v = v_o = \frac{F_{Ao}}{C_{Ao}} = \frac{600}{60} = 100 \text{ l/min}$$

$$\frac{dT}{dV} = \frac{2500 \text{ J/(min} \cdot \text{l} \cdot \text{K)} (T_a - T) \text{ (K)} + 70000 \text{ (J/mol)} (-r_A) \text{ (mol/(l} \cdot \text{min))}}{100 \text{ (l/min)} \cdot 1000 \text{ (g/l)} \cdot 4,2 \text{ J/(g} \cdot \text{K)}}$$

$$\frac{dT}{dV} = \frac{2500}{420000} (T_a - T) + \frac{70000}{420000} (-r_A) \text{ (K/l)} \quad (\text{в.1})$$

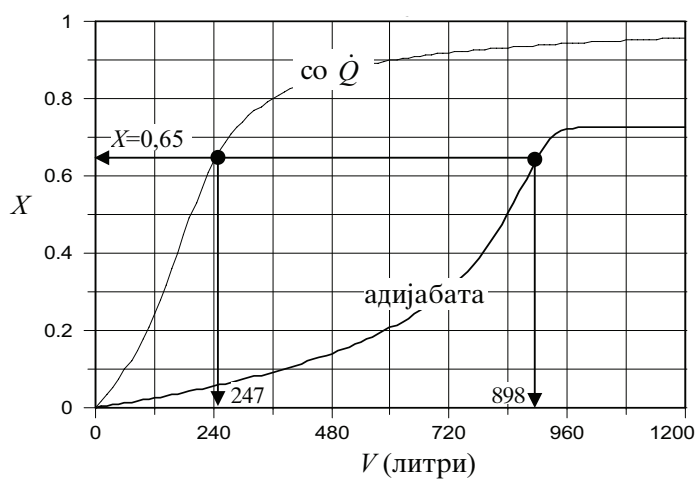
Симултано се решаваат двете диференцијални равенки, (б.1) и (в.1), заедно со равенката (б.3) и сите други потребни информации. Операционата линија согласно со равенката (в.1) е прикажана на графикот на сликата б), а решението е следново:

$$T_o = T_a = 306 \text{ K} ; \quad X = 0,65 ; \quad T = 342,9 \text{ K} ; \quad V = 247 \text{ литри} .$$

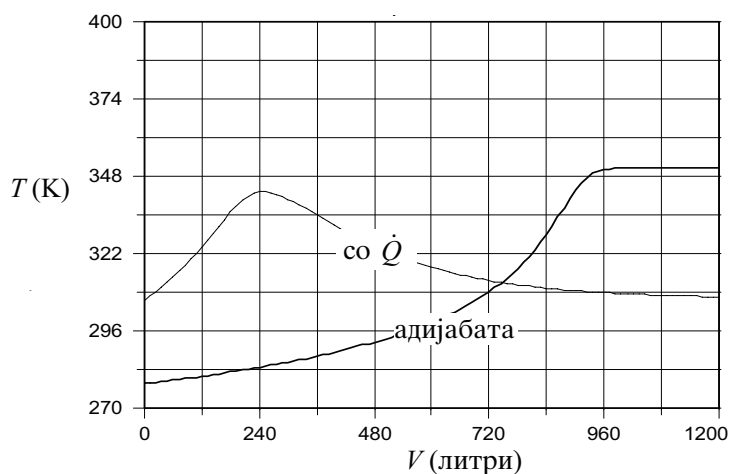
Доволно е да се погледаат двете операциони линии на сликата б) и овој резултат да биде јасен: двете операциони линии се сечат во речиси иста точка (не мора воопшто да се сечат или пак пресечната точка да биде некоја друга – тоа ќе зависи од условите за размена на топлина и од условите на влезот во реакторот!), но нивните текови се многу различни. Додека адијабатската операциона линија се движи во областа на ниски брзини, операционата линија со размена на топлина се движи во областа на повисоки брзини. Како резултат се добива помал волумен на реакторот за иста излезна конверзија. Со продолжување на операционата линија согласно со равенката (в.1) таа, по пресечната точка, би продолжила да се движи околу локус-линијата.

И додека со адијабатска работа на реакторот со влезна температура од 278,2 К највисоката конверзија што воопшто може да се постигне е рамнотежната адијабатска конверзија од 72,65%, со работа со размена на топлина во услови како што се избрани во овој пример може да се стигне и до конверзија од 100%. Притоа адијабатската рамнотежна конверзија од 72,65 % би се постигнала со реактор со волумен од минимум 1000 литри, додека со исто толку голем реактор, во услови со размена на топлина, би се постигнале речиси 95% конверзија на реактантот.

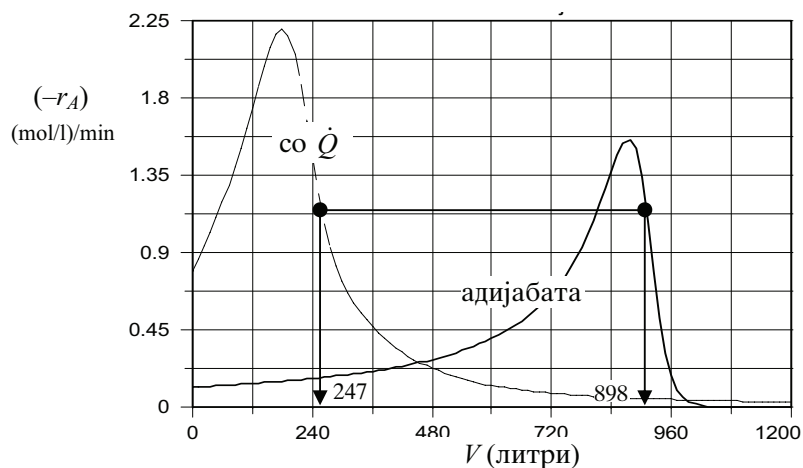
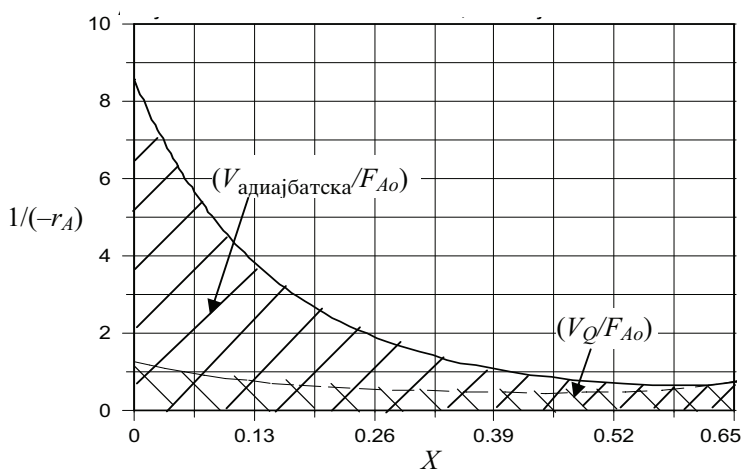
Сите коментари поместени погоре се претставени и графички на сликите в), г) и д). Со полна линија е обележена адијабатската работа, додека работата со размена на топлина е обележена со испрекината линија. На сликата ѓ) е претставен графички дизајн на реакторот за двата начина на работа.



Сл. в) Зависности $X = f(V)$



Сл. г) Зависности $T = f(V)$

Сл. д) Зависности $(-r_A) = f(V)$ 

Сл. е) Графички дизајн на реакторот

Пример 6

Во овој пример реверзибилната егзотермна реакција од прв ред од примерот 5 ќе се анализира така што ќе се претпостави дека се изведува во серија од три по големина различни адијабатски PFR. Условите на влезот во првиот реактор се: молскиот проток и концентрацијата на реактантот како во при-

мерот 5, $F_{Ao} = 600 \text{ mol/min}$; $C_{Ao} = 6,0 \text{ mol/l}$, додека температурата е $T_o = 306 \text{ K}$. Помеѓу секои два реактора се поставени топлински разменувачи во кои реакционата смеса се лади, така што во секој нареден реактор таа влегува со температура како во првиот реактор. Секој реактор треба да се димензионира така што излезната конверзија да биде 90% од адијабатската рамнотежна конверзија.

а) Да се пресметаат излезните конверзии од секој реактор и волумените на реакторите за адијабатска работа со влезна температура во секој реактор од $T_o = 306 \text{ K}$.

б) Да се пресметаат топлините што треба да се разменуваат во топлинските разменувачи. Исто така, ако за ладење на реакционата смеса се користи ладна вода, да се пресметаат протоците на водата за ладење во секој топлински разменувач. Водата за ладење тече противструјно со влезна температура во секој разменувач од $T_{a,1} = 280 \text{ K}$. Температурата на водата за ладење на излезот од разменувачите не смее да биде повисока од $T_{a,2} = 306 \text{ K}$!

Другите потребни податоци се како во примерот 5.

Решение:

а) Реакциониот план $X-T-R$ за разгледуваната реверзибилна егзотермна реакција, $A \rightleftharpoons B$, ги вклучува: 1) рамнотежната линија, $X^*(T)$, 2) линиите (параметарски) за константна брзина на реакција, $X(T)$, и 3) локус-линијата, $X_{\text{локус}}(T)$. Тие се пресметани и нацртани со примена на софтверскиот пакет *E-Z Solve* и се прикажани графички во примерот 5. Сега во истиот график треба да се нацртаат линии за адијабатска работа на секој PFR во серија од три реактори. За таа цел треба да се изведе пресметка за секој реактор одделно. Ова значи да се започне со пресметка на адијабатската рамнотежна конверзија во првиот реактор. Потоа се пресметува вториот реактор, во кој влезната конверзија ќе биде 90% од рамнотежната адијабатска конверзија во првиот реактор. На сличен начин се пресметува третиот реактор.

Првиот реакџор:

За пресметка на адијабаџски реакџор потребни се молскиот биланс (равенката за дизајн) и топлинскиот биланс. Тоа се равенките (109) и (114), односно (118):

$$F_{Ao} \frac{dX}{dV} = (-r_A) \quad (109)/(a.1)$$

$$(T - T_o) = \frac{[C_{Ao}(-\Delta H_r)]}{[\rho_{\text{смеса}} \cdot C_{P,\text{смеса}}]} X \quad (118)$$

Со замена на нумеричките вредности во равенката (118) се добива:

$$(T - T_o) = \frac{6 \text{ mol/l} \cdot 70000 \text{ J/mol}}{1000 \text{ g/l} \cdot 4,2 \text{ J/(g} \cdot \text{K)}} X$$

$$T = T_o + 100 X; \quad T_o = 306 \text{ K.} \quad (a.2.1)$$

Брзинскиот израз во равенката (a.1) е изразот (б.3) од примерот 5. За пресметките во овој пример ќе го обележиме со (a.3):

$$(-r_A) = k_1(T) C_{Ao} \left[\frac{K(T) - K(T)X - X}{K(T)} \right]. \quad (a.3)$$

За решавање на равенките (a.1) и (a.2.1) се избира софтверскиот пакет *E-Z Solve*, бидејќи графичкото претставување на резултатите е полесно. Се составува програма во која се внесуваат: диференцијалната равенка (a.1), алгебарската равенка (a.2.1), брзинскиот израз (a.3), сите други потребни информации за решавање на равенките (a.1) и (a.2.1) и граничниот услов кој се однесува на конверзијата и температурата на влезот во реакторот. Равенките се решаваат така што се задаваат вредности за волуменот на реакторот сè до постигнување рамнотежна адијабатска конверзија. Овој податок се наоѓа во пресечната точка помеѓу адијабатата (a.2.1) и рамнотежната линија. За првиот реактор се добива следниов резултат:

$$T_{\text{адијабатска},1}^* = 361,5 \text{ K}; \quad X_{\text{адијабатска},1}^* = 0,555; \quad V_1|_{\text{рамн.}} = 220 \text{ литри.}$$

Волуменот на првиот реактор се пресметува за 90% од адијабатската рамнотежна конверзија. Резултатот е следниот:

$$X_1 = 0,9 \cdot 0,555 = 0,4995$$

$$X_1 = 0,5; \quad T_1 = 306 + 100 \cdot 0,5 = 356 \text{ K}; \quad V_1 = 156 \text{ литри.}$$

Вџориоџ реакџор:

За пресметка на вториот реактор се решаваат равенките (а.1) и (а.2), но вака: равенката (а.1) се интегрира од $X_{2,o} = X_1 = 0,5$ и $T_{2,o} = 306$ К, додека равенката (а.2) и понатаму е равенка на права, но со почеток на $X_{2,o} = 0,5$ и $T_{2,o} = 306$ К:

$$T = T_o + 100(X - X_{2,o}) = 306 + 100(X - 0,5). \quad (\text{а.2.2})$$

Решението на равенките (а.1) и (а.2.2) до рамнотежната адијабатска конверзија со софтверскиот пакет *E-Z Solve* е:

$$T_{\text{адијабатска},2}^* = 340,9 \text{ К}; X_{\text{адијабатска},2}^* = 0,849; V_2|_{\text{рамн.}} = 700 \text{ литри.}$$

Волуменоџ на вџориоџ реакџор се пресметува за 90% од адијабатската рамнотежна конверзија 0,849. Резултатот е следниот:

$$X_2 = 0,9 \cdot 0,849 = 0,7641$$

$$X_2 \equiv 0,76; T_2 = 306 + 100(0,76 - 0,5) = 332 \text{ К}; V_2 = 276 \text{ литри.}$$

Третиоџ реакџор:

За пресметка на третиот реактор се решава равенката (а.1) и равенката на топлинскиот биланс со следнава форма:

$$T = T_o + 100(X - X_{3,o}) = 306 + 100(X - 0,76). \quad (\text{а.2.3})$$

Интегрирањето на равенката за дизајн (а.1) за третиот реактор се извршува од $X_{3,o} = X_2 = 0,76$ и $T_{3,o} = 306$ К до рамнотежната адијабатска конверзија:

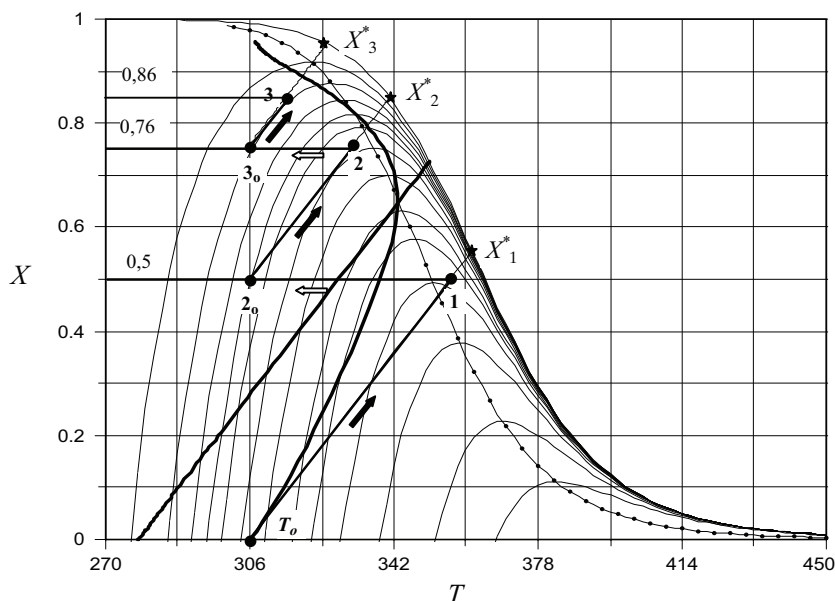
$$T_{\text{адијабатска},3}^* = 325,2 \text{ К}; X_{\text{адијабатска},3}^* = 0,9525; V_3|_{\text{рамн.}} = 1700 \text{ литри.}$$

Волуменоџ на третиоџ реакџор се пресметува за 90% од адијабатската рамнотежна конверзија 0,9525. Резултатот е следниот:

$$X_3 = 0,9 \cdot 0,9525 = 0,85725$$

$$X_3 \equiv 0,86; T_3 = 306 + 100(0,86 - 0,76) = 316 \text{ К}; V_3 = 320 \text{ литри.}$$

На сликата што следи во реакциониот план X – T се прикажани операционите линии од примерот 5 и операционите адијабатски линии за сите три реактори од овој пример.



Реакционен план за реакцијата $A \rightleftharpoons B$.
Операциони линии (пример 5 и пример 6)

Коментари: На горната слика може да се споредат решението од примерот 5, кое се однесува на работа на реактор со размена на топлина, и решението со 3-реакторскиот систем добиено во овој пример. Споредбата е базирана на иста влезна температура. Само со споредба на операционите линии веќе е јасно дека решението од варијантата со еден реактор со размена на топлина, и во поглед на големината на реакторот и во поглед на размената на топлина, е многу подобро. Со трите реактори во серијата степенот на конверзија од 86% се постигнува со вкупен волумен на реакторите од $156 + 276 + 320 = 752$ литри. Но потребни се и два топлински разменувачи! Во варијантата со еден реактор со размена на топлина овој степен на конверзија би се постигнал со волумен на реакторот од 468 литри, при што самиот реактор е и топлински разменувач. (Забелешка: Ова решение се добива на ист начин како за 65% конверзија, но интегрирањето се извршува до волумен на реакторот со кој се постигнува конверзија од 86%). Иако излезните конверзии од секој реактор од серијата се во близина на локус-линијата, операционите линии се

всушност под оваа линија: T_o-1 ; 2_o-2 ; 3_o-3 . Во варијантата со еден реактор со размена на топлина операционата линија е практично локус-линијата. Затоа и разликата во потребниот реакторски волумен е голема.

б) Топлините што треба да се разменуваат во топлинските разменувачи се пресметуваат со поставување топлински биланси.

Топлинскиот биланс на разменувачот, во однос на реакционата смеса, е равенката (111) во која членот во билансот што се однесува на топлината на реакција е нула. Еве како равенката (111) ќе се примени на првиот топлински разменувач:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{Ua_V(T_a - T) + (-\Delta H_r)(-r_A)}{v \cdot \rho_{\text{смеса}} \cdot C_{P,\text{смеса}}} \quad (111)$$

$$\frac{dT}{dV} = \frac{Ua_V(T_a - T)}{v \cdot \rho_{\text{смеса}} \cdot C_{P,\text{смеса}}}$$

$$(v \cdot \rho_{\text{смеса}} \cdot C_{P,\text{смеса}})dT = Ua_V(T_a - T)dV = \dot{q} dV$$

$$v \cdot \rho_{\text{смеса}} \cdot C_{P,\text{смеса}}(T_{2,o} - T_1) = \int_1^V \dot{q}_1 dV = \dot{Q}_1 \quad (б.1)$$

Со равенката (б.1) може да се пресмета вкупниот проток на топлина што ќе се разменува во првиот топлински разменувач. Протоците на водата за ладење ќе се пресметуваат од топлинскиот биланс на разменувачот во однос на водата за ладење. Тоа е равенката (56):

$$\dot{Q} = w_a C_{P,a}(T_{a,\text{влез}} - T_{a,\text{излез}}) \equiv w_a C_{P,a}(T_{a1} - T_{a2}). \quad (56)$$

Оваа равенка, приспособена на условите од овој пример, за топлинскиот разменувач по првиот реактор ќе гласи:

$$w_{a,1} = \frac{\dot{Q}_1}{C_{P,a}(T_{a1} - T_{a2})} = \frac{v \cdot \rho_{\text{смеса}} \cdot C_{P,\text{смеса}}(T_{2,o} - T_1)}{C_{P,a}(T_{a1} - T_{a2})}. \quad (б.2)$$

Со оглед на тоа 1) дека волуменскиот проток и густината на реакционата смеса низ сите реактори, а со тоа и низ топлинските разменувачи, се константни и 2) дека производот $C_{P,a}(T_{a,1} - T_{a,2})$ ќе биде ист за двата топлински разменувачи, со

решавање на равенките (б.1) и (б.2), за двата топлински разменуваачи (помеѓу првиот и вториот реактор и помеѓу вториот и третиот) ќе се добијат следниве резултати:

Првиот џојлински разменуваач:

$$\begin{aligned}\dot{Q}_1 &= \nu \cdot \rho_{\text{смеса}} \cdot C_{P,\text{смеса}} (T_{2,o} - T_1) \\ \dot{Q}_1 &= 100 \text{ l/min} \cdot 1000 \text{ g/l} \cdot 4,2 \text{ J/(g}\cdot\text{K)} (306 - 356) \text{ K} \\ \dot{Q}_1 &= -4,2 \cdot 10^5 \cdot 50 = -2,1 \cdot 10^7 \text{ J/min}\end{aligned}\quad (\text{б.1.1})$$

Знакот минус означува дека е тоа топлина што се одведува од системот!

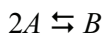
$$w_{a,1} = \frac{\dot{Q}_1}{C_{P,a}(T_{a1} - T_{a2})} = \frac{-2,1 \cdot 10^7}{4,2 \cdot (280 - 306)} = 1,923 \cdot 10^5 \text{ g/min.} \quad (\text{б.2.1})$$

Вториот џојлински разменуваач:

$$\begin{aligned}\dot{Q}_2 &= \nu \cdot \rho_{\text{смеса}} \cdot C_{P,\text{смеса}} (T_{3,o} - T_2) \\ \dot{Q}_2 &= 100 \text{ l/min} \cdot 1000 \text{ g/l} \cdot 4,2 \text{ J/(g}\cdot\text{K)} (306 - 332) \text{ K} \\ \dot{Q}_2 &= -4,2 \cdot 10^5 \cdot 26 = -1,092 \cdot 10^7 \text{ J/min} \\ w_{a,2} &= \frac{\dot{Q}_2}{C_{P,a}(T_{a1} - T_{a2})} = \frac{-1,092 \cdot 10^7}{4,2 \cdot (280 - 306)} = 1,0 \cdot 10^5 \text{ g/min.} \quad (\text{б.2.2})\end{aligned}$$

Пример 7

Формирањето стирен (B) од винилацетилен (A) е реверзибилна реакција која следи елементарна кинетика:



Реакцијата се изведува во цевен реактор со волумен од 10 dm^3 . Работата на реакторот може да биде адијабатска или со размена на топлина. Ако на влезот во реакторот се додава смеса од винилацетилен и инерти во сооднос $F_{Ao}/F_I = 1/3$ и ако влезната температура е $T_o = 655 \text{ K}$ или 675 K , да се пресмета:

а) Излезниот степен на конверзија за адијабатска работа со двете влезни температури. Дали со овој реактор се постигнува максимален степен на конверзија (адијабатски рамнотежен)?

б) Каква треба да биде температурата на медиумот за ладење за да се постигне иста излезна конверзија како за адијабатска работа?

в) Каква треба да биде температурата на медиумот за ладење, за истиот реактор, со влезна температура од 675 K, да работи по локус-линијата? Каква конверзија ќе се постигне?

Потребните податоци за решавање на проблемот се:

$$F_{Ao} = 5 \text{ mol/s}; C_{Ao} = 1 \text{ mol/dm}^3$$

$$k = 1,48 \cdot 10^{11} \exp(-19124/T) \text{ dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s}); \quad T \text{ (K)}$$

$$K_C(675\text{K}) = 100000 \text{ dm}^3/\text{mol}$$

$$\Delta H_r(T) = -231 - 0,0102(T - 298) \text{ kJ/mol}_A$$

$$C_{P,A} = 0,1222 \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K}); \quad C_{P,I} = 0,1 \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

$$T_a = 700 \text{ K}; \quad Ua_V = 5 \text{ kJ}/(\text{s} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K})$$

Решение:

а) Во овој пример волуменот на реакторот е познат. Тоа значи дека за определување на излезната конверзија треба симултано да се решат равенката на молскиот биланс на реактантот и равенката на топлинскиот биланс на реакторот за адијабатска работа. Тоа се равенките (109) и равенката (113):

$$F_{Ao} \frac{dX}{dV} = (-r_A) \quad (109)$$

$$\frac{dT}{dV} = \frac{(-\Delta H_r)(-r_A)}{F_{Ao} \left(\sum_{i=1}^N \theta_i C_{P,i} + \Delta C_P X \right)} \quad (113)$$

За равенката (109) да се подготви во форма готова за решавање, потребно е брзинскиот израз да се претстави како зависност од конверзијата и температурата. За таа цел се составува стехиометриска таблица, бидејќи реакцијата се одликува со променлив вкупен број молови и се изведува во парна фаза.

Брзинскиот израз (елементарна кинетика) изгледа вака:

$$(-r_A) = k \left(C_A^2 - \frac{C_B}{K_C} \right) \text{ mol}/(\text{dm}^3 \cdot \text{s}) \quad (a)$$

Со замена на изразите за молските концентрации на реактантот и продуктот од стехиометриската таблица во изразот (а), се добива следнава зависност на брзината на реакцијата од конверзијата и температурата:

$$(-r_A) = k \left(\frac{C_{Ao}^2 (1-X)^2}{(1-0,125X)^2} \left(\frac{T_o}{T} \right)^2 - \frac{1}{K_C} \frac{C_{Ao} X}{2(1-0,125X)} \left(\frac{T_o}{T} \right) \right) \quad (\Gamma)$$

$$k \equiv k(T); K_C \equiv K_C(T)$$

Стехиометриска таблица:

	F_{io}	$F_i(\xi)$	$F_i(X)$	$C_i(X, T) = \frac{F_i(X)}{v(X, T)}$
A	F_{Ao}	$F_{Ao} - 2\xi$	$F_{Ao}(1-X)$	$C_A = \frac{C_{Ao}(1-X)}{(1-0,125X)} \frac{T_o}{T} \quad (\text{б})$
B	0	$0 + \xi$	$F_{Ao}X/2$	$C_B = \frac{C_{Ao}X}{2(1-0,125X)} \frac{T_o}{T} \quad (\text{в})$
I	$F_I = 3F_{Ao}$	$3F_{Ao}$	$3F_{Ao}$	$C_I = \frac{3C_{Ao}}{(1-0,125X)} \frac{T_o}{T}$
Σ	$F_{To} = 4F_{Ao}$	$F_T = 4F_{Ao} - \xi$	$F_T = F_{Ao}(4-0,5X) = 4F_{Ao}(1-0,125X)$	$C_T = \Sigma C_i = 4C_{Ao} \frac{T_o}{T}$
$X = \frac{F_{Ao} - F_A}{F_{Ao}} \Rightarrow (F_{Ao} - F_A) = F_{Ao}X = 2\xi$ $v = v_o(1 + \varepsilon X) \frac{T}{T_o} = v_o(1 - 0,125X) \frac{T}{T_o}$ $\varepsilon = y_{Ao} \frac{\Sigma \nu_i}{(-\nu_A)} = \frac{1}{(3+1)} \frac{(1-2)}{2} = -0,125$				

Забелешка: Ако за решавање на равенката (109) се користи солвер за диференцијални равенки, тогаш се внесува равенката (а) и изразите (б) и (в) заедно со температурните зависимости на константите. Ако пак се решава интегралниот облик на равенката (109), тогаш за брзината на реакцијата се користи равенката (г).

Температурната зависност на брзинската константа е позната, додека за рамнотежната константа треба да се определи. За таа цел ја користиме термодинамичката равенка:

$$K_C(T) = K_C(675) \exp \left[\frac{\Delta H_r(T)}{R} \left(\frac{1}{675} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (\text{д})$$

Ако се пресмета промената на топлината на реакција со температурата согласно со зададениот израз, ќе се добие следново:

$$\Delta H_r(298) = -231 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_r(400) = -232,224 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_r(600) = -234,624 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_r(800) = -237,024 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_r(900) = -238,224 \text{ kJ/mol}$$

Од овие резултати може да се констатира дека учеството на членот $\Delta C_P(T - 298)$ во вредноста на топлината на реакцијата не е значајно. Затоа за понатамошните пресметки ќе се усвојат следниве претпоставки:

(1) каде е потребно, ќе се зема дека $\Delta C_P \cong 0$,

(2) за топлината на реакцијата ќе се користи вредноста

$$\Delta H_r \equiv -236 \text{ kJ/mol} = \text{const.}$$

Сега се враќаме на изразот за температурната зависност на рамнотежната константа (д):

$$K_C(T) = K_C(675) \exp \left[\frac{-236000 \text{ J/mol}}{8,314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}} \left(\frac{1}{675} - \frac{1}{T} \right) (1/\text{K}) \right]$$

$$K_C(T) = 100000 \exp \left[-42 \frac{(T - 675)}{T} \right] \text{ dm}^3/\text{mol}; \quad T(\text{K}) \quad (\text{ѓ})$$

Со прифатените претпоставки за топлината на реакцијата и $\Delta C_P \cong 0$, равенката за топлинскиот биланс за адијабатска работа на реакторот (113) се редуира на следнава диференцијална равенка:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{(-\Delta H_r)(-r_A)}{F_{Ao} \left(\sum_{i=1}^N \theta_i C_{P,i} + \Delta C_P X \right)} = \frac{(-\Delta H_r)(-r_A)}{F_{Ao} \sum \theta_i C_{P,i}}$$

$$\Sigma \theta_i C_{P,i} = C_{P,A} + \frac{3F_{Ao}}{F_{Ao}} C_{P,I} = 0,1222 + 3 \cdot 0,1 = 0,4222 \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

$$\frac{dT}{dV} = \frac{236 \text{ (kJ/mol)} (-r_A) \text{ (mol/(dm}^3 \cdot \text{s))}}{F_{Ao} \text{ (mol/s)} \cdot 0,4222 \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})} \text{ (K/dm}^3 \text{)}$$

$$\frac{dT}{dV} = \frac{559}{F_{Ao}} (-r_A) \text{ (K/dm}^3 \text{)} \quad (\text{e})$$

или пак на следнава алгебарска равенка:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{559}{F_{Ao}} F_{Ao} \frac{dX}{dV}$$

$$(T - T_o) = 559 \cdot X \quad (\text{ж})$$

Со оглед на тоа дека за решението под б) ќе бидат потребни две диференцијални равенки, за адијабатска работа на реакторот ќе избереме да решаваме исто така две диференцијални равенки: равенката (109) и равенката (е). Со примена на солверот за диференцијални равенки од POLYMATH ќе се добијат следниве решенија:

1) За $T_o = 655 \text{ K}$:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

<u>Variable</u>	<u>initial value</u>	<u>minimal value</u>	<u>maximal value</u>	<u>final value</u>
V	0	0	10	10
X	0	0	0.4822236	0.4822236
T	655	655	924.55183	924.5518
Fao	5	5	5	5
Cao	1	1	1	1
To	655	655	655	655
Cb	0	0	0.181773	0.1817729
k	0.0309164	0.0309164	153.83274	153.83199
K	3.605E+05	1.1929444	3.605E+05	1.192953
delta	236	236	236	236
Ca	1	0.3903485	1	0.3903488
R	0.0309164	-2.291E-04	7.4469287	-1.857E-06

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

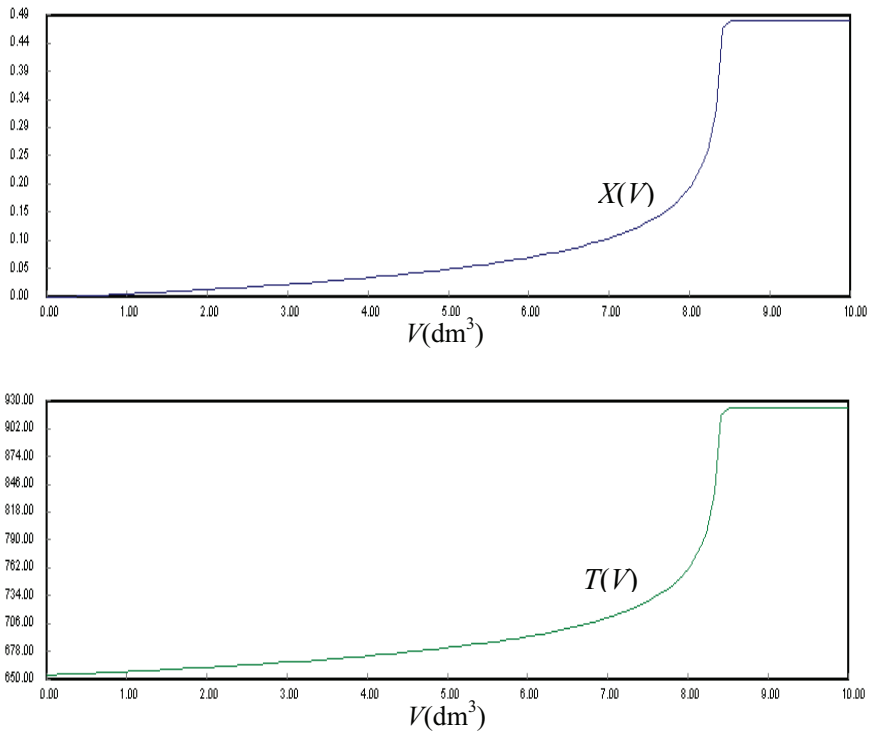
[1] $d(X)/d(V) = R/Fao$

[2] $d(T)/d(V) = R \cdot \text{delta}/Fao/0.4222$

Explicit equations as entered by the user

```
[1] Fao = 5
[2] Cao = 1
[3] To = 655
[4] Cb = Cao*(To/T)*X/2/(1-0.125*X)
[5] k = 1.48*(10^11)*exp(-19124/T)
[6] K = (10^5)*exp(-42*(T-675)/T)
[7] delta = 236
[8] Ca = Cao*(To/T)*(1-X)/(1-0.125*X)
[9] R = k*((Ca^2)-(Cb/K))
```

Графичките зависимости $X(V)$ и $T(V)$ се следните:



Од добиените резултати се констатира дека максималните конверзија ($X = 0,482$) и температура ($T = 924,55 \text{ K}$) се достигнуваат на позиција во реакторот која одговара на $V = 8,5 \text{ dm}^3$. Ова значи дека се постигнала рамнотежната адијабатска конверзија (реакцијата е реверзибилна егзотермна!) и дека за тоа не бил потребен целиот волумен на реакторот, $V = 10 \text{ dm}^3$.

2) За $T_o = 675$ K:

Со оглед на кинетичкото однесување на системот, за очекување е дека и со оваа влезна температура ќе се постигне рамнотежната адијабатска конверзија. Еве ги резултатите:

$$T_o = 675 \text{ K}; \quad X = 0,456; \quad T = 929,88 \text{ K}; \quad V = 3,9 \text{ dm}^3.$$

Од анализата на двата резултата за адијабатска работа на реакторот и со оглед на егзотермниот карактер на реверзибилната реакција (со зголемување на влезната температура излезната конверзија би била сè пониска), заклучок е дека работа на овој „голем“ реактор со волумен од 10 dm^3 со размена на топлина би дала подобар резултат!

б) Иако е зададена вредност на температурата на медиумот за ладење ($T_a = 700$ K), тоа треба само да покаже дека таа треба да биде повисока од влезната температура на смесата! Со адијабатската работа беше утврдено дека досегот на реакцијата станува значителен дури по 700 K! (Види ги графициите $X(V)$ и $T(V)$).

Во овој дел од примерот, за реакторот со познат волумен ќе се побара со каква температура треба да биде медиумот за ладење за да се постигнат излезни конверзии како добиените со адијабатска работа (за двете влезни температури). Тоа што е исто со решението под а) се равенката (109), брзинскиот израз (а) односно (г) и сите други податоци кои се однесуваат на нумерички вредности. Потребна е само нова равенка за топлински биланс. Тоа е равенката (108):

$$\frac{dT}{dV} = \frac{Ua_V(T_a - T) + (-\Delta H_r)(-r_A)}{F_{Ao} \left(\sum_{i=1}^N \theta_i C_{P,i} + \Delta C_P X \right)}. \quad (108)$$

Со усвоените претпоставки и со замена на нумерички вредности се добива равенка готова за решавање:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{5 \text{ (kJ/(dm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{K})) (T_a - T) \text{ (K)} + 236 \text{ (kJ/mol)} (-r_A) \text{ (mol/(dm}^3 \cdot \text{s}))}{F_{Ao} \text{ (mol/s)} \sum \theta_i C_{P,i} \text{ (kJ/(mol} \cdot \text{K))}}$$

$$\frac{dT}{dV} = \frac{5 \cdot (T_a - T) + 236 \cdot (-r_A)}{F_{Ao} \cdot 0,4222} \text{ (K/dm}^3 \text{)}. \quad (3)$$

За решавање на двете диференцијални равенки, равенката (109) и равенката (3), заедно со равенката за брзинскиот израз (а) и сите други потребни информации како нумерички вредности или изрази, ќе го користиме солверот за диференцијални равенки од POLYMATH. Решенијата ќе се добиваат со претпоставки за температурата на медиумот сè додека не се добијат излезните конверзии од решението под а). Ќе се добијат следниве резултати:

1) За $T_o = 655$ K:

$T_a = 715,5$ K; $X = 0,483$; $T_{\max} = 736,6$ K; $T_{\text{излез}} = 721$ K

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
V	0	0	10	10
X	0	0	0.4830622	0.4830622
T	655	655	736.59563	721.02461
Fao	5	5	5	5
Cao	1	1	1	1
To	655	655	655	655
Cb	0	0	0.2335142	0.2335142
k	0.0309164	0.0309164	0.7848282	0.4480331
K	3.605E+05	2983.7142	3.605E+05	6849.7779
delta	236	236	236	236
Ca	1	0.4997796	1	0.4997796
R	0.0309164	0.0309164	0.4704322	0.1118943
Ta	715.5	715.5	715.5	715.5

ODE Report (RK45)

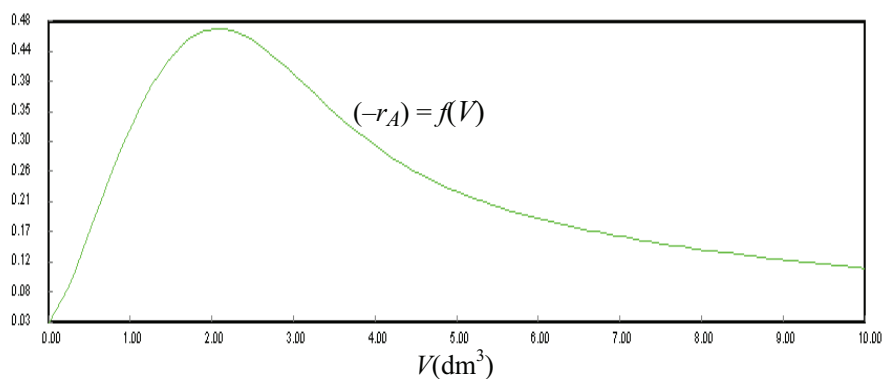
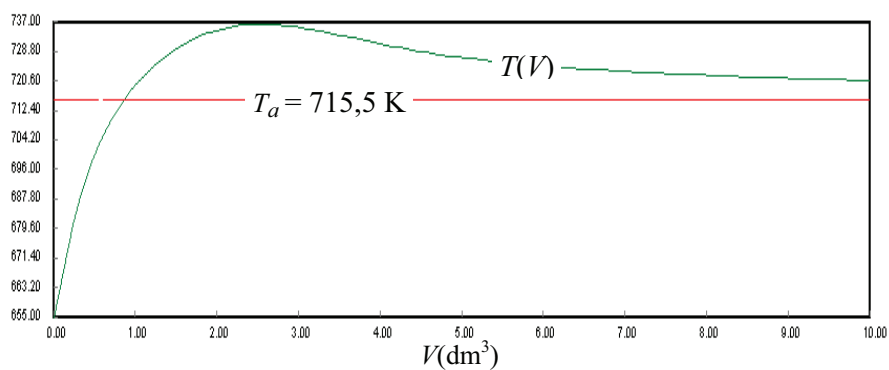
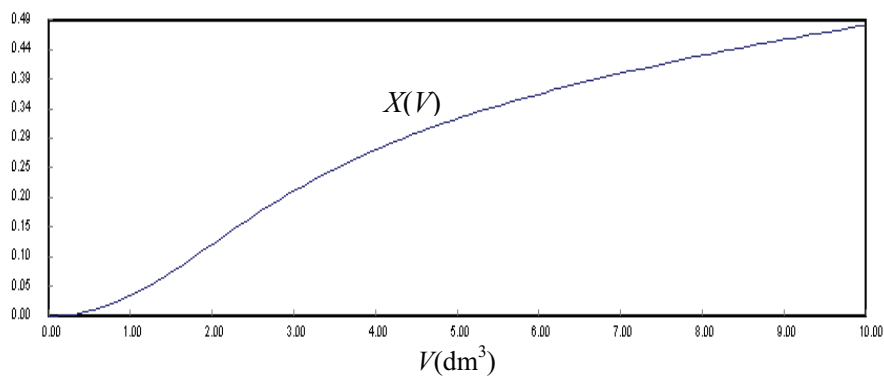
Differential equations as entered by the user

- [1] $d(X)/d(V) = R/Fao$
- [2] $d(T)/d(V) = (5*(Ta-T)+R*delta)/Fao/0.4222$

Explicit equations as entered by the user

- [1] $Fao = 5$
- [2] $Cao = 1$
- [3] $To = 655$
- [4] $Cb = Cao*(To/T)*X/2/(1-0.125*X)$
- [5] $k = 1.48*(10^{11})*\exp(-19124/T)$
- [6] $K = (10^5)*\exp(-42*(T-675)/T)$
- [7] $delta = 236$
- [8] $Ca = Cao*(To/T)*(1-X)/(1-0.125*X)$
- [9] $R = k*((Ca^2)-(Cb/K))$
- [10] $Ta = 715.5$

Графичките зависности: 1) $X(V)$, 2) $T(V)$ со обележана вредност за T_a и 3) $(-r_A) = f(V)$, за $T_o = 655$ K, се дадени подолу:



2) За $T_o = 675$ K се добиени следниве резултати:

$$T_a = 711 \text{ K}; \quad X = 0.456; \quad T_{\max} = 730 \text{ K}; \quad T_{\text{излез}} = 716 \text{ K}.$$

Од добиените резултати можат да се извлечат следниве заклучоци: 1) за да се постигне иста излезна конверзија како за адијабатска работа, ќе биде потребен волуменот на целиот реактор; 2) реакторот ќе работи во подрачјето на пониски температури; 3) температурата на реакционата смеса минува низ максимум, што значи дека на самиот почеток на реакторот смесата ќе се загрева (до околу $V = 1 \text{ dm}^3$), потоа постојано ќе имаме $T > T_a$; 4) брзината на реакцијата нагло расте до максимумот на температурата (730–736,6 K), потоа опаѓа; 5) одведувањето на топлина од системот започнува од позицијата кога температурите на реакционата смеса и медиумот ќе се изедначат; 6) кога волуменот на реакторот не би бил ограничен, реакцијата би се одвивала неизотермно до изедначување на температурите, $T = T_a = 715,5 \text{ K}$, односно $T = T_a = 711 \text{ K}$. Конверзијата што би се постигнала би била околу 88%, а волуменот на реакторот околу 100 dm^3 (10 пати поголем од постојниот).

в) Според резултатите добиени под а) и б) очигледно е 1) дека со адијабатска работа не се постигнува ниту висока конверзија ниту се искористува целиот волумен на реакторот и 2) дека со работа со размена на топлина, за да биде волуменот на реакторот целосно искористен и да се добие висока конверзија, клучна улога ќе игра температурата на медиумот.

За да се добијат бараните резултати во овој дел од проблемот, равенките (109) и (3) се решаваат за различни вредности на температурата на медиумот и за иста вредност на влезната температура. За реакторот со волумен од 10 dm^3 се изведени решенија за $T_o = 675 \text{ K}$ и $T_a = 730, 735$ и 750 K . Решението за $T_a = 730 \text{ K}$, добиено со POLYMATH, ќе изгледа вака:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

<u>Variable</u>	<u>initial value</u>	<u>minimal value</u>	<u>maximal value</u>	<u>final value</u>
V	0	0	10	10
X	0	0	0.7457806	0.7457806
T	675	675	818.19695	732.1821
Fao	5	5	5	5
Cao	1	1	1	1
To	675	675	675	675

Cb	0	0	0.3791098	0.3791098
k	0.0734336	0.0734336	10.280161	0.6711872
K	1.0E+05	65.848882	1.0E+05	3762.3585
delta	236	236	236	236
Ca	1	0.2584596	1	0.2584596
R	0.0734336	0.0447686	2.2094847	0.0447686
Ta	730	730	730	730

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

[1] $d(X)/d(V) = R/F_{ao}$

[2] $d(T)/d(V) = (5*(T_a - T) + R*\delta)/F_{ao}/0.4222$

Explicit equations as entered by the user

[1] $F_{ao} = 5$

[2] $C_{ao} = 1$

[3] $T_o = 675$

[4] $C_b = C_{ao}*(T_o/T)*X/2/(1-0.125*X)$

[5] $k = 1.48*(10^{11})*\exp(-19124/T)$

[6] $K = (10^5)*\exp(-42*(T-675)/T)$

[7] $\delta = 236$

[8] $C_a = C_{ao}*(T_o/T)*(1-X)/(1-0.125*X)$

[9] $R = k*((C_a^2) - (C_b/K))$

[10] $T_a = 730$

Сите решенија заедно се:

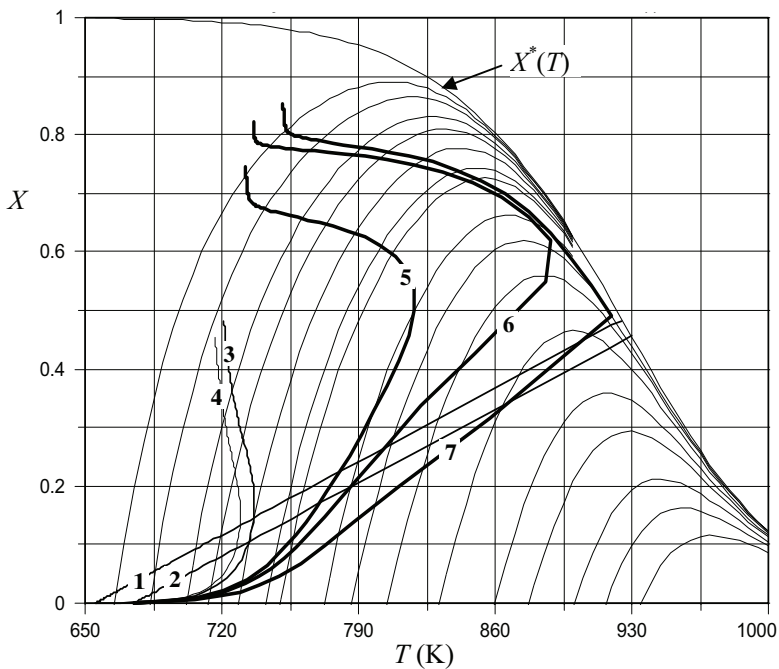
$$T_o = 675 \text{ K}$$

$T_a \text{ (K)}$	730	735	750
$X_{\text{излез}}$	0,746	0,822	0,852
$T_{\text{излез}} \text{ (K)}$	732,18	736,23	751,4
$T_{\text{max}} \text{ (K)}$	818,2	888,7	919,8
$X _{T_{\text{max}}}$	0,537	0,62	0,491
$V _{T_{\text{max}}} \text{ (dm}^3\text{)}$	2,4	1,9	1,2

Заклучоци: 1) Сите конверзии се многу повисоки отколку за адијабатска работа со ист реактор и со иста влезна температура. 2) Во сите три случаи температурата на реакционата смеса на излезот од реакторот е речиси изедначена со температурата на медиумот. 3) Максимумите на температурите се пониски отколку за адијабатска работа, а во исто време одговараат на повисоки конверзии. 4) Природно е добиено дека локацијата на мак-

сималната температура е најблиску до влезот во реакторот за највисоката температура на медиумот. 5) Операционите линии со $T_a = 735$ односно 750 K по температурниот максимум се околу локус-линијата.

Решенијата и заклучоците дадени погоре се илустрирани графички во реакциониот план за разгледуваната реакција. Рамнотежната линија и параметарските линии за $(-r_A) = \text{const.}$ се изведени на начин опишан во примерот 5.



Реакционен план $X-T-R$
за реакцијата продукција на стирен од винилацетилен

Операциони линии:

1 – адијабата, $T_o = 655$ K

2 – адијабата, $T_o = 675$ K

3 – со размена на топлина, $T_a = 715,5$ K, $T_o = 655$ K

4 – со размена на топлина, $T_a = 711$ K, $T_o = 675$ K

5 – со размена на топлина, $T_a = 730$ K, $T_o = 675$ K

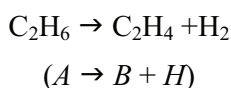
6 – со размена на топлина, $T_a = 735$ K, $T_o = 675$ K

7 – со размена на топлина, $T_a = 750$ K, $T_o = 675$ K

Пример 8

Термичкото крекување на етан во етилен се изведува во цевни реактори во облик на змиевник поставени хоризонтално или вертикално во печки во кои согорува гасно гориво. Тоа се ендотермни процеси за чие изведување е неопходно доведување топлина.

Главната реакција на крекувањето на етанот во парна фаза се одвива иреверзибилно:



со кинетика:

$$(-r_A) = k(T) C_A$$

$$k(T) = 4,65 \cdot 10^{13} \exp(-32816/T) \text{ (s}^{-1}\text{)}; \quad T(\text{K})$$

Реакторскиот систем претставува две долги цевки во облик на змиевник поставени хоризонтално во печката за крекување. Тоа се всушност два паралелни реактора. Дијаметарот и должината на цевките реактори се: $D = 0,108 \text{ m}$, $L = 95 \text{ m}$.

На влезот во реакторот се додава смеса од етан (A) и вод-на пара (W) во сооднос $W/A = 0,4 \text{ kg/kg} = 0,67 \text{ kmol/kmol}$. Протокот на етанот на влезот во секоја цевка е даден како масена брзина, $G_{Ao} = 68,68 \text{ kg/(m}^2 \cdot \text{s)}$. Температурата и притисокот на влезот во реакторот се: $T_o = 780 \text{ }^\circ\text{C} = 1053 \text{ K}$; $P_o = 2,99 \text{ atm}$.

Да се пресмета производноста на реакторите цевки ако процесот се одвива со загревање со константен топлински флуks (кон цевките) од $20 \text{ kcal/(m}^2 \cdot \text{s)}$.

Други потребни податоци земени од литературата се:

– топлина на реакција и специфична топлина:

$$\Delta H_r = 68000 \text{ kcal/kmol}$$

$$C_p = 25 \text{ kcal/(kmol} \cdot \text{K)}$$

– вискозитетот на реакционата смеса да се земе константен,

$$\mu = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ kg/(m} \cdot \text{s)}$$

Решение:

Равенката за дизајн на неизотермен и неизобарен PFR, преку конверзија, е равенката (196) од вториот дел:

$$\frac{dX}{dV} = \frac{(-r_A)}{F_{A0}} = F_1(X, T, P). \quad (1)$$

Оваа равенка се решава за секоја цевка реактор одделно. Решенијата се исти и за двете цевки. Всушност, производноста на системот ќе претставува збир на етиленот од двете реакторски цевки.

Кон равенката за дизајн (1) треба да се додадат равенките за падот на притисокот и равенката на топлинскиот биланс. За падот на притисокот надолж реакторот ја избираме Darcy-евата равенка (206) од вториот дел, и тоа нејзината форма во однос на волуменот како просторна координата:

$$\frac{dP}{dV} = -\frac{2}{A} \frac{f}{D} \frac{G^2}{\rho} = F_2(X, T, P). \quad (2)$$

Во равенката (2) густината и волуменскиот проток се изразуваат со равенките (194) и (199), исто така од вториот дел:

$$\rho = \rho_o \frac{v_o}{v}; \quad v = v_o (1 + \varepsilon X) \frac{T}{T_o} \frac{P_o}{P}. \quad (3)$$

Равенка на топлинскиот биланс е равенката (110):

$$\frac{dT}{dV} = \frac{U a_V (T_a - T) + (-r_A)(-\Delta H_r^o(T))}{\Sigma F_i C_{Pi}} = F_3(X, T, P). \quad (4)$$

За да се реши системот од трите диференцијални равенки (1), (2) и (4), треба претходно брзината на реакцијата да се изрази како зависност од конверзијата (и температурата, секако), потоа да се среди равенката (2) и да се употреби податокот за константен топлински проток во равенката (4). Да одиме по ред:

Во брзинскиот израз е вклучена само концентрацијата на етанот, затоа нема да составуваме стехиометриска таблица. Ја применуваме дефиницијата за молска концентрација и ги внесуваме потребните нумерички вредности:

$$\begin{aligned}
\varepsilon &= y_{Ao} \frac{\sum v_i}{(-v_A)}; \quad y_{Ao} = \frac{1}{1+0,67} = 0,599 \approx 0,6 \\
\varepsilon &= 0,6 \frac{1+1-1}{1} = 0,6 \\
C_{Ao} &= \frac{p_{Ao}}{RT} = \frac{y_{Ao} P}{RT} = \frac{0,6 \cdot 2,99}{0,082 \cdot 1053} = 0,0208 \text{ kmol/m}^3 \\
v &= v_o (1 + \varepsilon X) \frac{T}{T_o} \frac{P_o}{P} \\
C_A &= \frac{F_A}{v} = \frac{F_{Ao}(1-X)}{v_o(1+\varepsilon X)} \frac{T_o}{T} \frac{P_o}{P} \\
C_A &= C_{Ao} \frac{(1-X)}{(1+0,6X)} \frac{T_o}{T} \frac{P_o}{P} \\
(-r_A) &= k(T)C_A = k(T)C_{Ao} \frac{(1-X)}{(1+0,6X)} \frac{T_o}{T} \frac{P_o}{P} \quad (5)
\end{aligned}$$

За средување на равенката (2) ќе го примениме изразот за масената брзина (198) од вториот дел, потоа изразот за променливиот волуменски проток и за густината (изразите (3)), и ќе се пресмета фриксиониот фактор:

$$\begin{aligned}
G &= \rho w = \rho \frac{v}{A}; \quad \rho = \rho_o \frac{v_o}{v}; \quad v = v_o (1 + \varepsilon X) \frac{T}{T_o} \frac{P_o}{P} \\
\frac{dP}{dV} &= -\frac{2}{A} \frac{f}{D} \frac{G^2}{\rho} = -\frac{2}{A} \frac{f}{D} \frac{1}{\rho} \left(\frac{\rho v}{A} \right)^2 = -\frac{2}{A^3} \frac{f}{D} \rho v^2 \\
\frac{dP}{dV} &= -\frac{2}{(0,785 \cdot D^2)^3} \frac{f}{D} \left(\rho_o \frac{v_o}{v} \right) v^2 = -\frac{2}{0,785^3} \frac{f}{D^7} (\rho_o v_o) v \quad (6)
\end{aligned}$$

Фриксиониот фактор се пресметува со примена на некој од изразите (210) од вториот дел, согласно со вредноста на Reynolds-овиот број, кој пак се пресметува според изразот (211), исто така од вториот дел. За примена на овие изрази претходно ги пресметуваме: молскиот проток на етанот, густината на смесата и волуменскиот проток во услови на влезот во реакторот:

$$F_{Ao} = 68,68 \text{ (kg/(m}^2 \cdot \text{s))} \cdot (0,785 \cdot D^2) \text{ (m}^2) / 30 \text{ (kg/kmol)}$$

$$F_{Ao} = 68,68 \cdot 0,785 \cdot 0,108^2 / 30 = 0,021 \text{ kmol/s}$$

$$\rho_o = \frac{P_o M_{\text{cm},o}}{RT_o} = \frac{2,99 \cdot 25,2}{0,082 \cdot 1053} = 0,872 \text{ kg/m}^3$$

$$M_{\text{cm},o} = y_{Ao} M_A + y_{W} M_W = 0,6 \cdot 30 + 0,4 \cdot 18 = 25,2$$

$$\nu_o = F_{Ao} / C_{Ao} = 0,021 / 0,0208 = 1,0096 \text{ m}^3/\text{s}$$

$$\text{Re} = \frac{w D \rho}{\mu} = \frac{G D}{\mu} = \frac{\rho \nu D}{\mu}; \quad \rho \nu = \rho_o \nu_o; \quad A = 0,785 D^2$$

$$\text{Re} = \frac{\rho_o \nu_o}{0,785 \cdot D^2} \frac{D}{\mu} = \frac{0,872 \cdot 1,0096}{0,785 \cdot 0,108} \cdot \frac{1}{2,5 \cdot 10^{-5}} = 415367$$

$$3000 < \text{Re} < 3000000$$

$$f = 0,0014 + (0,125 / (\text{Re}^{0,32})) \quad (7)$$

$$f = 0,0014 + (0,125 / (415367^{0,32})) = 0,0034$$

Добиената вредност за фрикциониот фактор, како и вредностите за ρ_o, ν_o, D , ги заменуваме во диференцијалната равенка (6):

$$\frac{dP}{dV} = - \frac{2}{0,785^3} \frac{0,0034}{(0,108)^7} (0,872 \cdot 1,0096) \nu = -72210,355 \nu$$

$$\frac{dP}{dV} = -72210,355 \nu_o (1 + 0,6X) \frac{T}{T_o} \frac{P_o}{P}$$

$$\frac{dP}{dV} = -72900 (1 + 0,6X) \frac{P_o}{P} \frac{T}{T_o} = F_2(X, T, P) \quad (8)$$

Примената на равенката за падот на притисокот (8) подразбира единици за притисокот во $\text{kg/(m} \cdot \text{s}^2)$, односно во паскали (Pa). Ова значи дека P_o треба да се замени со:

$$P_o = 2,99 \text{ atm} = 3,03 \cdot 10^5 \text{ Pa}.$$

Топлинскиот биланс (4) ја вклучува и топлината која гасовите ѝ ја предаваат на реакционата смеса во реакторот. За средна вредност на топлинскиот капацитет и за константен топлински флуks равенката (4) ќе ја добие конечната форма со следниве процедури:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{U a_V (T_a - T) + (-r_A)(-\Delta H_r^o(T))}{\Sigma F_i C_{Pi}} \quad (4)$$

$$\Sigma F_i C_{Pi} \equiv F_{Ao} C_P$$

$$U a_V (T_a - T) = 20 \text{ (kcal/(m}^2 \cdot \text{s))} \cdot a_V \text{ (m}^2/\text{m}^3)$$

$$\frac{dT}{dV} = \frac{20 a_V + (-r_A)(-\Delta H_r)}{F_{Ao} C_P} \quad (9)$$

Ја пресметуваме вредноста на специфичната површина на топлинската размена:

$$a_V = \frac{\pi D L}{\pi (D^2 / 4) L} = \frac{4}{D} = \frac{4}{0,108} = 37 \text{ m}^2/\text{m}^3$$

и ја заменуваме, заедно со вредностите за топлината на реакцијата, специфичната топлина и молскиот проток на етанот,

$$\Delta H_r = 68000 \text{ kcal/kmol}$$

$$C_P = 25 \text{ kcal/(kmol} \cdot \text{K)}$$

$$F_{Ao} = 0,021 \text{ kmol/s}$$

во равенката (9):

$$\frac{dT}{dV} = \frac{20 \cdot 37 + (-r_A)(-68000)}{0,021 \cdot 25}$$

$$\frac{dT}{dV} = 1409 - 129523 (-r_A) = F_3(X, T, P) \quad (10)$$

Конечно системот на диференцијални равенки што треба да се реши, заедно со влезните услови, ќе изгледа вака:

$$\frac{dX}{dV} = \frac{(-r_A)}{F_{Ao}}; \quad V = 0, \quad X = X_o = 0 \quad (1)$$

$$\frac{dP}{dV} = -72900(1+0,6X) \frac{P_o}{P} \frac{T}{T_o}; \quad V = 0, \quad P = P_o = 303000 \text{ Pa} \quad (8)$$

$$\frac{dT}{dV} = 1409 - 129523(-r_A); \quad V = 0, \quad T = T_o = 953 \text{ K} \quad (10)$$

Равенките (1), (8) и (10) ќе се решаваат до волумен колку што е волуменот на цевките реактори:

$$V_{\text{цевка}} = V = 0,785 D^2 L = 0,785 \cdot 0,108^2 \cdot 95 = 0,87 \text{ m}^3.$$

За решавање на системот од трите диференцијални равенки го користиме солверот за диференцијални равенки од софтверскиот пакет POLYMATH и ги добиваме следниве резултати за секој реактор цевка:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

<u>Variable</u>	<u>initial value</u>	<u>minimal value</u>	<u>maximal value</u>	<u>final value</u>
V	0	0	0.87	0.87
X	0	0	0.4486951	0.4486951
P	3.03E+05	2.205E+05	3.03E+05	2.205E+05
T	1053	1024.0131	1058.3868	1058.3868
Fao	0.021	0.021	0.021	0.021
Po	3.03E+05	3.03E+05	3.03E+05	3.03E+05
To	1053	1053	1053	1053
k	1.3595185	0.5623047	1.5843317	1.5843317
Cao	0.0208	0.0208	0.0208	0.0208
r	0.028278	0.0104246	0.028278	0.0104246

ODE Report (RK45)

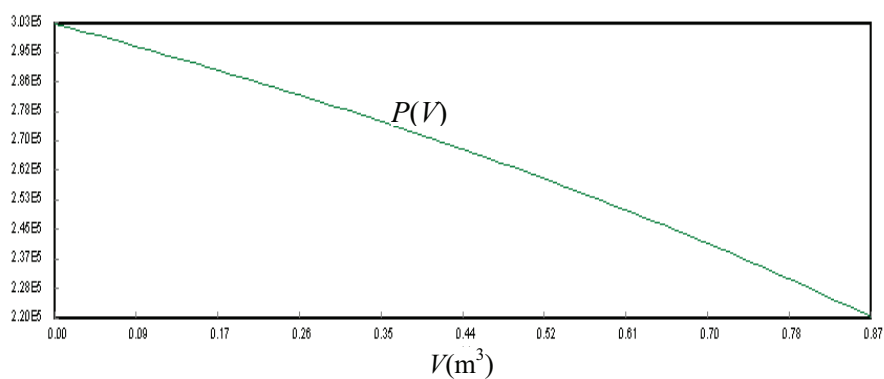
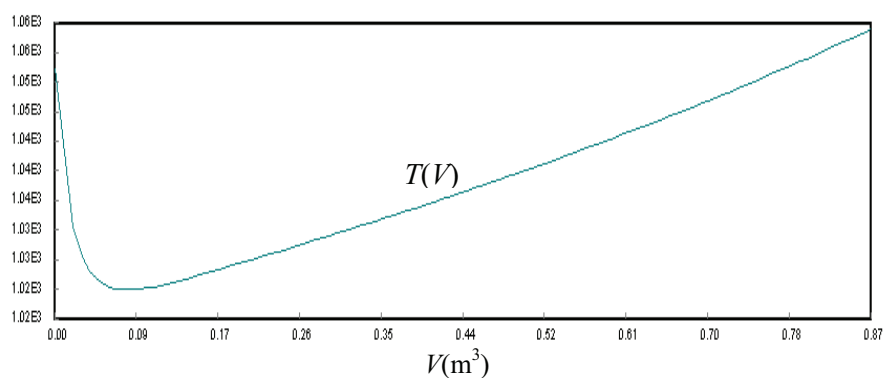
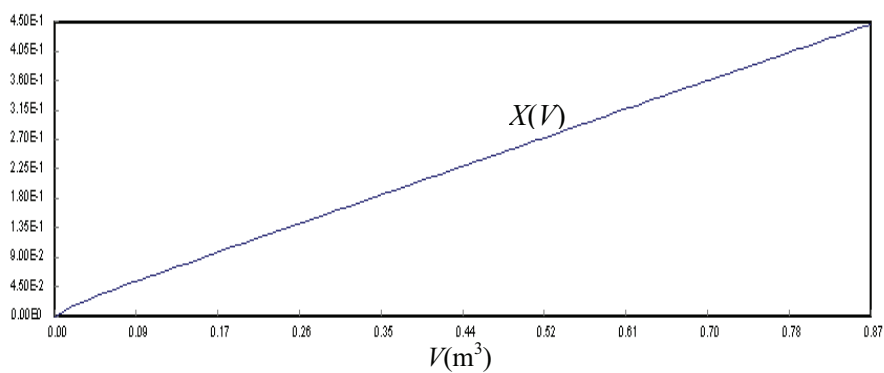
Differential equations as entered by the user

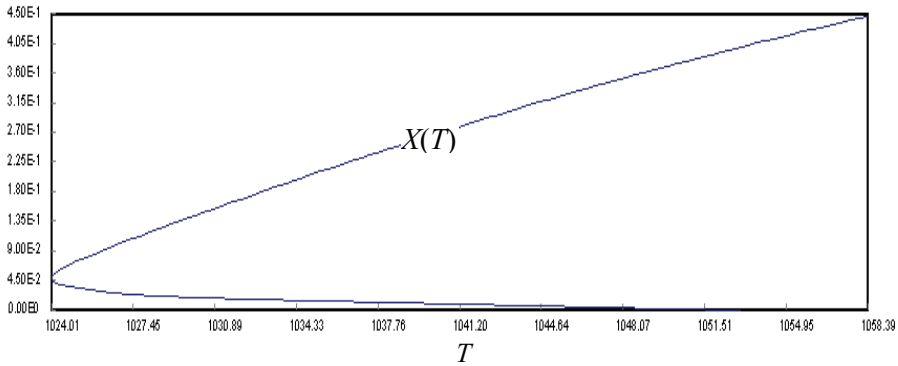
- [1] $d(X)/d(V) = r/Fao$
- [2] $d(P)/d(V) = -72900 \cdot (1+0.6 \cdot X) \cdot Po \cdot T/P/To$
- [3] $d(T)/d(V) = 1409 - (129523 \cdot r)$

Explicit equations as entered by the user

- [1] $Fao = 0.021$
- [2] $Po = 303000$
- [3] $To = 1053$
- [4] $k = 4.65 \cdot (10^{13}) \cdot \exp(-32815/T)$
- [5] $Cao = 0.0208$
- [6] $r = k \cdot Cao \cdot (1-X) \cdot To \cdot P / (1+0.6 \cdot X) \cdot T / Po$

Графичкото претставување на добиените резултати, $X(V)$, $T(V)$ и $P(V)$, како и операционата линија $X(T)$, се следниве:





Сумарно за добиените резултати по една цевка реактор:

- волумен на реакторот: $V_{\text{цевка}} = V = 0,87 \text{ m}^3$
- температура на влезот: $T_o = 1053 \text{ K}$
- притисок на влезот: $P_o = 303000 \text{ Pa} = 2,99 \text{ atm}$
- излезна конверзија: $X = 0,4487$
- излезна температура: $T = 1058,387 \text{ K}$
- минимална температура: $T_{\text{min}} = 1024 \text{ K}$ на $X = 0,054$
- притисок на излезот: $P = 220500 \text{ Pa} = 2,176 \text{ atm}$ ($\Delta P = 27,22\%$)

Најбитниот заклучок од добиените резултати е дека со додавањето на топлина кон реакционата смеса со константен топлински флуks од $20 \text{ kcal}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ работата на реакторот е со мали промени на температурата: на почетокот на реакцијата, односно на влезот во реакторот, таа опаѓа, и потоа расте до речиси иста влезна температура. Изборот на влезната температура од $T_o = 1053 \text{ K}$ е направен врз база на пресметка на изотермната работа на реакторот на различни температури: највисок пораст на конверзијата се добива токму околу $T = 1000 \text{ K}$.

Што се однесува до падот на притисокот, очигледно не е занемарлив! Ако се направи пресметка со $\Delta P = 0$, ќе се добие нешто повисока вредност на конверзијата ($X = 0,453$), со сосема малку пониска излезна температура. Но овој резултат би бил погрешен иако навидум е поповолен. Повисоката пресметана вредност за излезната конверзија се должи на константно повисок притисок во реакторот, што за реакции со променлив вкупен број молеви во позитивна смисла има позитивен ефект.

Бараната производност на двете реакторски цевки, односно протокот на создаваниот продукт етилен, ќе ја пресметаме на следниов начин:

$$F_{\text{етилен}} \equiv F_B = F_{A_0} X_{\text{излез}} = 0,021 \cdot 0,4487 = 0,009423 \text{ kmol/s}$$

или како масена брзина:

$$G_{\text{етилен}} = \frac{F_{\text{етилен}} M_{\text{етилен}}}{0,785 D_2} = \frac{0,009423 \cdot 28}{0,785 \cdot 0,108^2} = 28,816 \text{ kg/(m}^2 \cdot \text{s)}.$$

Вкупната производност со двете реакторски цевки е:

$$F_{\text{етилен,вк}} = 2 \cdot 0,009423 = 0,018846 \text{ kmol/s}$$

$$G_{\text{етилен,вк}} = 2 \cdot 28,816 = 57,632 \text{ kg/(m}^2 \cdot \text{s)}$$

Пример 9

Конверзија на реактантот A согласно со стехиометриската равенка: $A \rightarrow B + C + \dots$ се изведува во адијабатски услови, во течна фаза, поединечно во CSTR, PFR и во PFR со рецикулација. Реакцијата е силно егзотермна со топлина на реакција $\Delta H_r = -50000 \text{ J/mol}$. Топлинскиот капацитет и густината на реакционата смеса се претпоставуваат константни. Нивните вредности се: $C_p = 3,5 \text{ J/(g} \cdot \text{K)}$; $\rho = 1,15 \text{ g/cm}^3$. Кинетиката на реакцијата е линеарна со следнава температурна зависност за брзинската константа: $k = 2,4 \cdot 10^{15} \exp(-12000/T) \text{ (min}^{-1}\text{)}$; $T(\text{K})$. На влезот во реакторите, CSTR и PFR, се додава чист реактант A на температура $T_0 = 300 \text{ K}$, со волуменски проток $\nu_0 = 300 \text{ l/min}$ и молска концентрација $C_{A_0} = 4 \text{ mol/l}$. Ова е и свежа струја за PFR со рецикулација.

Да се определат потребните волумени на трите типа реактори за постигнување излезна конверзија од 90% и 99%.

Да се направи анализа на резултатите што ќе се добијат.

Решение:

1) Пресметка за излезна конверзија $X_{\text{излез}} = 90\%$

CSTR:

За равенка за дизајн на CSTR со реакција во течна фаза ќе ја избереме равенката (47) односно (59) од вториот дел:

$$\frac{V_{CSTR}}{\nu_o} = \frac{C_{Ao} - C_{A,излез}}{(-r_A)_{излез}} = \frac{C_{Ao} - C_{A,излез}}{k(T_{излез})C_{A,излез}}. \quad (1)$$

За да се реши равенката (1), таа треба да се дополни со топлинскиот биланс. За адијабатска работа, преку својствата на смесата, равенката на топлинскиот биланс е равенката (77):

$$0 = \nu \rho_{смеса} C_{P,смеса} (T_o - T_{излез}) + (-\Delta H_r)(-r_A)V. \quad (77)$$

Користејќи го условот за константен волуменски проток и комбинирајќи со равенката за дизајн, ќе се добие:

$$\nu = \nu_o = \text{const.}$$

$$(-r_A)V = \nu_o (C_{Ao} - C_{A,излез})$$

$$\rho_{смеса} \equiv \rho; C_{P,смеса} \equiv C_P$$

$$T_{излез} = T_o + \frac{(-\Delta H_r)}{\rho C_P} (C_{Ao} - C_{A,излез})$$

Со соодветна и коректна замена на нумеричките вредности во оваа равенка се добива линеарна зависност на излезната температура од излезната концентрација:

$$T_{излез} = T_o + 12,422(C_{Ao} - C_{A,излез})$$

$$T_{излез} = 300 + 12,422(4 - C_{A,излез}) \quad (2)$$

Излезната концентрација на реактантот за 90% конверзија е:

$$C_{A,излез} = C_{Ao}(1 - X_{излез}) = 4(1 - 0,9) = 0,4 \text{ mol/l.}$$

Се пресметува излезната температура:

$$T_{излез} = 300 + 12,422(4 - 0,4) = 344,72 \text{ K,}$$

потоа брзинската константа:

$$k = 2,4 \cdot 10^{15} \exp(-12000/344,72) = 1,828 \text{ min}^{-1},$$

и се заменува во равенката (1):

$$V_{CSTR} = 300 \frac{(4 - 0,4)}{1,828 \cdot 0,4} = 1477 \text{ литри.}$$

Ова е потребниот волумен на CSTR за со адијабатска работа на реакторот да се добијат 90% конверзија на реактантот.

Но реакцијата е егзотермна и се изведува адијабатски, од што произлегува прашањето: Дали со пресметаниот волумен на CSTR од $V = 1477$ лит. единственото решение е токму $T_{\text{излез}} = 344,72$ K и $C_{A,\text{излез}} = 0,4$ mol/l, односно $X_{\text{излез}} = 0,9$?

Оваа проверка ќе ја направиме со истовремено решавање на равенките за $C_A(T)$ што ќе се добијат од равенките (1) и (2):

$$T_o = 300 \text{ K} : C_{A,MB} = \frac{4}{(1 + 4,9233k)} \quad (3)$$

$$C_{A,EB} = -0,0805T + 28,1507 \quad (4)$$

Со решавање на равенките (3) и (4) се добиваат три заеднички точки:

$$T_1 = 304 \text{ K}; \quad C_{A1} = 3,685; \quad X_1 = 0,078$$

$$T_2 = 323 \text{ K}; \quad C_{A2} = 2,18; \quad X_2 = 0,455$$

$$T_3 = 344,72 \text{ K}; \quad C_{A3} = 0,4; \quad X_3 = 0,9$$

Проверката со $T_o = 302$ K и ист волумен на CSTR дава една допирна точка околу $T = 315$ K и една пресечна точка со $T_{\text{излез}} = 348$ K и $C_{A,\text{излез}} = 0,32$ ($X_{\text{излез}} = 0,92$). Затоа ќе продолжиме со решавање на проблемот со влезната температура $T_o = 300$ K, бидејќи со сема мало покачување на влезната температура се решава проблемот кај CSTR, додека влезната температура нема такво влијание кај PFR со или без рецикулација.

PFR:

Како равенка за дизајн на PFR ќе ја користиме специјалната форма за реакции во течна фаза, равенката преку молската концентрација на реактантот (75) од вториот дел. Се определуваме за диференцијалниот облик за да го користиме солверот за диференцијални равенки од POLYMATH,

$$\frac{dC_A}{dV} = -\frac{1}{\nu_o}(-r_A) = -\frac{1}{\nu_o}k(T)C_A. \quad (5)$$

Равенката (5), секако, треба да се комбинира со топлинскиот биланс. За адијабатска работа на реакторот и со користење податоци за својства на смесата ќе го примениме топлинскиот биланс даден со равенката (114). Комбинацијата на молскиот биланс (5) и равенката (114) ќе резултира во:

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dV} &= \frac{(-\Delta H_r)(-r_A)}{\nu \rho_{\text{смеса}} C_{P,\text{смеса}}} = \frac{(-\Delta H_r)}{\nu \rho_{\text{смеса}} C_{P,\text{смеса}}} (-\nu_o \frac{dC_A}{dV}) \\ \nu &= \nu_o = \text{const.}; \quad \rho_{\text{смеса}} \equiv \rho; \quad C_{P,\text{смеса}} \equiv C_P \\ T &= T_o + \frac{(-\Delta H_r)}{\rho C_P} (C_{Ao} - C_A) \\ T &= 300 + 12,422(4 - C_A). \end{aligned} \quad (6)$$

Равенките (5) и (6) се решаваат симултано со задавање вредности за волуменот на реакторот сè додека за излезната концентрација не се добие вредноста $C_{A,\text{излез}} = 0,4 \text{ mol/l}$. За потребниот волумен на PFR за постигнување 90% конверзија со адијабатска работа се добива вредноста:

$$C_{A,\text{излез}} = 0,4 \text{ mol/l}; \quad T_{\text{излез}} = 344,72 \text{ K}; \quad V_{PFR} = 5939 \text{ литри}.$$

Извештајот со резултатите и графичкото претставување (за да биде појасна сликата при споредбите) се следниве:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

<u>Variable</u>	<u>initial value</u>	<u>minimal value</u>	<u>maximal value</u>	<u>final value</u>
V	0	0	5939	5939
Ca	4	0.4007734	4	0.4007734
T	300	300	344.70959	344.70959
k	0.0101961	0.0101961	1.826375	1.826375
r	0.0407842	0.0407842	0.8787875	0.7319626
X	0	0	0.8998066	0.8998066
D	24.519299	1.1379316	24.519299	1.3661901

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

[1] $d(C_A)/d(V) = (-1/300)*r$

Explicit equations as entered by the user

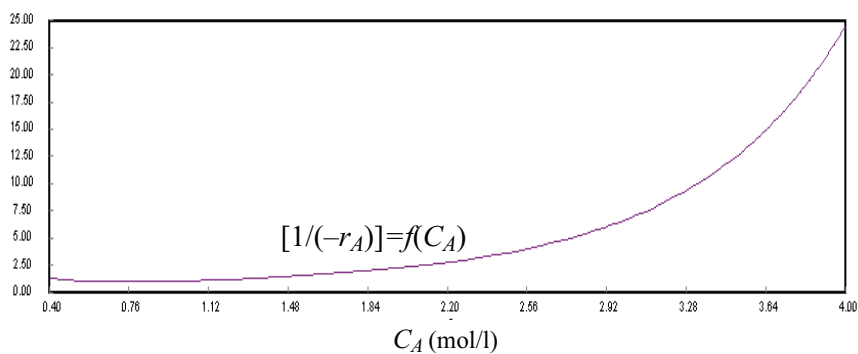
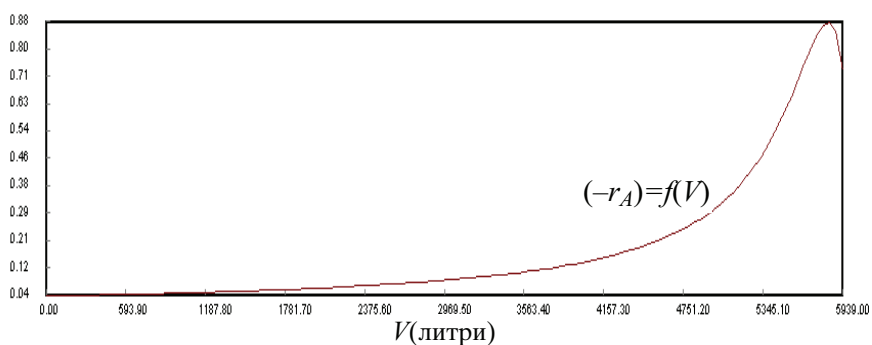
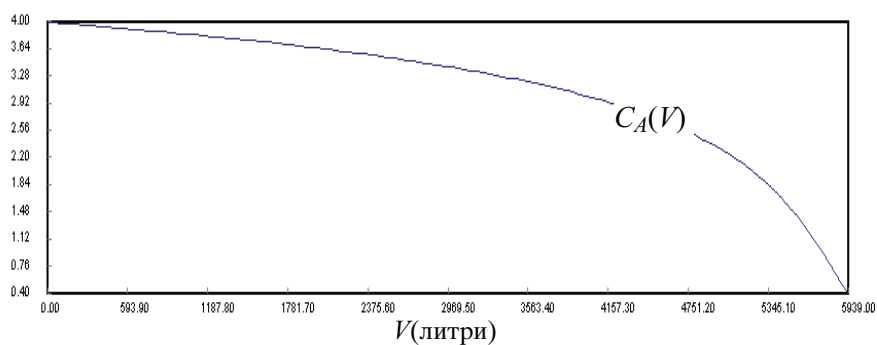
[1] $T = 300 + 12.422*(4 - C_A)$

[2] $k = 2.4*(10^{15})*\exp(-12000/T)$

[3] $r = k*C_A$

[4] $X = (4 - C_A)/4$

[5] $D = 1/r$



Како што се гледа од резултатите и графицие, брзината на реакцијата како зависност од положбата во реакторот, $(-r_A) = f(V)$, минува низ максимумот сосема пред излезот од реакторот, додека зависноста $[1/(-r_A) = f(C_A)]$ покажува минимум на концентрација од $C_A = 0,7 \text{ mol/l}$, исто така, пред излезот од реакторот. Затоа и пресметаниот волумен на CSTR е помал отколку на PFR! Од друга страна, ваквото однесување на брзината на реакцијата при адијабатско изведување во PFR упатува на фактот дека со натамошно намалување на излезната концентрација на реактантот, кривите по максимумот односно минимумот ќе бидат подолги! Ова ќе значи дека PFR со рециркулација би имал смисла (види го поглавјето 10.4, втор дел)!

PFR со рециркулација:

Бидејќи можат да се применат различни рециркулациони односи, решавањето на проблемот во овој дел всушност ќе претставува барање оптимален R за минимизирање на потребниот волумен. Според тоа, ќе се изведат повеќе решенија.

Равенката за дизајн на PFR со рециркулација, за константен волуменски проток, е равенката (219) од вториот дел:

$$\frac{dC_A}{dV} = -\frac{(-r_A)}{v_1} = -\frac{(-r_A)}{v_o(1+R)} = -\frac{k(T)C_A}{v_o(1+R)}. \quad (7)$$

Границите за решавање на равенката (7) се влезната и излезната концентрација во/од реакторот, односно концентрациите во точките 1 и 2 (сл. 44, втор дел). Концентрацијата во точката 1 е дефинирана со изразот (222) од вториот дел,

$$C_{A1} = \frac{C_{Ao} + R C_{A3}}{(1+R)}.$$

Со вредностите во овој проблем:

$$C_{A1} = \frac{4 + 0,4 \cdot R}{(1+R)}. \quad (8)$$

За различните вредности на R , со кои ќе се решава проблемот, влезната концентрација на реактантот C_{A1} ќе се пресме-

тува со изразот (8). Со тие C_{A1} се дефинира граничниот услов за решавање на равенката (7).

Понатаму, потребно е да се изведе топлински биланс за PFR со рециркулација! Но тоа е, за адијабатска работа на реакторот, истата равенка (114)! Разликата е во следново: волуменскиот проток во реакторот е v_1 наместо v , а равенката (114) сега се комбинира со равенката (7). Еве како ќе изгледа конечната форма на топлинскиот биланс за PFR со рециркулација и со адијабатска работа:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{(-\Delta H_r)(-r_A)}{v_1 \rho_{\text{смеса}} C_{P,\text{смеса}}} = \frac{(-\Delta H_r)}{v_1 \rho_{\text{смеса}} C_{P,\text{смеса}}} (-v_1 \frac{dC_A}{dV}) \quad (9)$$

$$v_1 = \text{const.}; \quad \rho_{\text{смеса}} \equiv \rho; \quad C_{P,\text{смеса}} \equiv C_P.$$

Интегрирањето на равенката (9) се извршува во граници дефинирани со точката 1 од сликата 44, втор дел: за температурата од T_1 , додека за концентрацијата од C_{A1} . Се добива равенката:

$$T = T_1 + \frac{(-\Delta H_r)}{\rho C_P} (C_{A1} - C_A). \quad (10)$$

Во равенката (10) се заменуваат нумеричките вредности за густината, топлината на реакција и топлинскиот капацитет. Се добива следнава равенка која ќе се дополнува на равенката (7):

$$T = T_1 + 12,422 (C_{A1} - C_A). \quad (11)$$

Сега, за симултано решавање на равенките (7) и (11), претходно ќе треба да се пресметаат T_1 и C_{A1} . Согласно со изразот (8), C_{A1} зависи од рециркулациониот однос, од што следува дека ќе се пресметува за различни зададени вредности за R . Што се однесува до претходното пресметување на T_1 , тоа ќе го направиме по аналогија на изведбата на изразот за C_{A1} ! Се составува топлински биланс околу точката 1 од сликата 44, втор дел:

$$(\rho v_o) C_P (T_o - T^o) + (\rho v_R) C_P (T_R - T^o) = (\rho v_1) C_P (T_1 - T^o),$$

каде што T^o е некоја референтна температура. Оваа равенка, за исти вредности на густина и специфична топлина во сите струи, ќе се упрости,

$$\nu_o T_o + \nu_R T_R = \nu_1 T_1.$$

Согласно со следниве еднаквости:

$$\nu_R = R \nu_3; \quad \nu_3 = \nu_o; \quad \nu_R = \nu_o R$$

$$\nu_1 = \nu_o + \nu_R = \nu_o (1 + R)$$

$$T_2 = T_R = T_3 (= T_{\text{излез}})$$

за T_1 ќе го добиеме изразот:

$$\nu_o T_o + \nu_o R T_R = \nu_o (1 + R) T_1$$

$$T_1 = \frac{T_o + T_R R}{(1 + R)} = \frac{T_o + T_{\text{излез}} R}{(1 + R)}. \quad (12)$$

Кога и пресметката на T_1 е решена, конечно останува да се пресмета температурата на рецикулатот, односно излезната струја од реакторот, $T_R = T_{\text{излез}}$. Излезниот ефект од реакторот е познат, тоа е 90% конверзија на реактантот. Изразено преку концентрацијата на реактантот, значи дека $C_A = C_{A,\text{излез}}$ е позната. Оваа концентрација на излезната струја од реакторот ќе ја има и продуктната струја и рецикулатот. Затоа ќе направиме топлински биланс по енvelope која ќе ги вклучува и точката каде што се спојуваат свежата струја со рецикулатот и точката каде што излезната струја се дели на продуктна струја и рецикулат. Тоа се точките M и S од сликата 44 од вториот дел. Овој топлински биланс всушност е равенката на топлинскиот биланс на PFR без рецикулација (равенката (6)), каде што концентрацијата на реактантот е онаа во продуктната струја:

$$T = 300 + 12,422(4 - C_A)$$

$$T_{\text{излез}} = T_2 = T_R = T_o + 12,422(4 - C_{A,\text{излез}}). \quad (13)$$

За $T_o = 300$ K и $C_{A,\text{излез}} = 0,4$ mol/l се добива:

$$T_{\text{излез}} = 300 + 12,422(4 - 0,4)$$

$$T_{\text{излез}} = T_R = 344,72 \text{ K}.$$

Вредноста $T_R = 344,72$ K е температурата со која ќе се пресметува T_1 согласно со изразот (12) и ќе се однесува само на за-

дадената вредност за излезната концентрација на реактантот, $C_{A,\text{излез}} = 0,4 \text{ mol/l}$. Ако се промени $C_{A,\text{излез}}$, ќе се промени и T_R , односно ќе се пресмета нова вредност! Значи, T_R зависи само од температурата на свежата струја и $C_{A,\text{излез}}$, додека T_1 зависи и од рециркулациониот однос. За $C_{A,\text{излез}} = 0,4 \text{ mol/l}$ изразот (12) ќе гласи:

$$T_1 = \frac{T_o + 344,72 \cdot R}{(1 + R)} = \frac{300 + 344,72 \cdot R}{(1 + R)}. \quad (14)$$

Сега ги имаме сите услови за решавање на PFR со рециркулација: 1) За позната вредност на излезната концентрација на реактантот и за зададена вредност за рециркулациониот однос се пресметуваат T_R , C_{A1} и T_1 (изразите (13), (8) и (14)). 2) Се решава диференцијалната равенка (7) во комбинација со алгебарската равенка (11). Решавањето оди до таков волумен на реакторот додека не се добие зададената излезна концентрација.

Сите решенија (различни вредности на рециркулациониот однос, од 0 до 100) се изведени со користење на солверот за обични диференцијални равенки од POLYMATH.

За случајот со $R = 1$ се добиени следниве резултати:

$$C_{A,\text{излез}} = 0,4 \text{ mol/l}; \quad R = 1,0; \quad T_R = 344,72 \text{ K};$$

$$C_{A1} = 2,2; \quad T_1 = 322,36; \quad V = 1690 \text{ литри}.$$

Еве како изгледа извештајот со резултатите:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

<u>Variable</u>	<u>initial value</u>	<u>minimal value</u>	<u>maximal value</u>	<u>final value</u>
V	0	0	1690	1690
Ca	2.2	0.4010986	2.2	0.4010986
Caizlez	0.4	0.4	0.4	0.4
Cao	4	4	4	4
R	1	1	1	1
v	600	600	600	600
To	300	300	300	300
Tizlez	344.72	344.72	344.72	344.72
Ca1	2.2	2.2	2.2	2.2
T1	322.36	322.36	322.36	322.36
T	322.36	322.36	344.60386	344.60386

5. Неизоѳермен идеален цевен реакѳор (неизоѳермен PFR)

k	0.1634551	0.1634551	1.8069719	1.8069719
r	0.3596012	0.3596012	0.8794291	0.7396243
D	2.7808586	1.1371013	2.7808586	1.3520378

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

[1] $d(Ca)/d(V) = -r/v$

Explicit equations as entered by the user

[1] $Ca_{in} = 0.4$

[2] $Ca_0 = 4$

[3] $R = 1$

[4] $v = 300 \cdot (1 + R)$

[5] $T_0 = 300$

[6] $T_{in} = 344.72$

[7] $Ca_1 = (Ca_0 + Ca_{in} \cdot R) / (1 + R)$

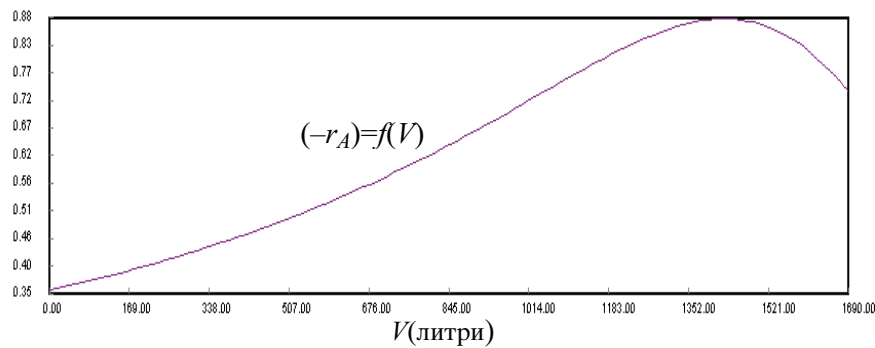
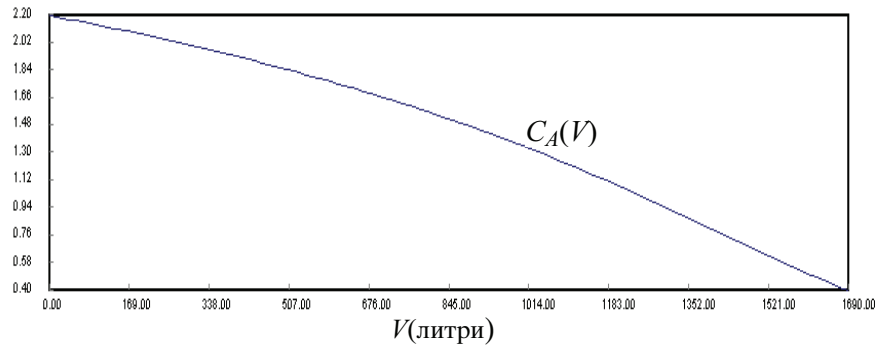
[8] $T_1 = (T_0 + T_{in} \cdot R) / (1 + R)$

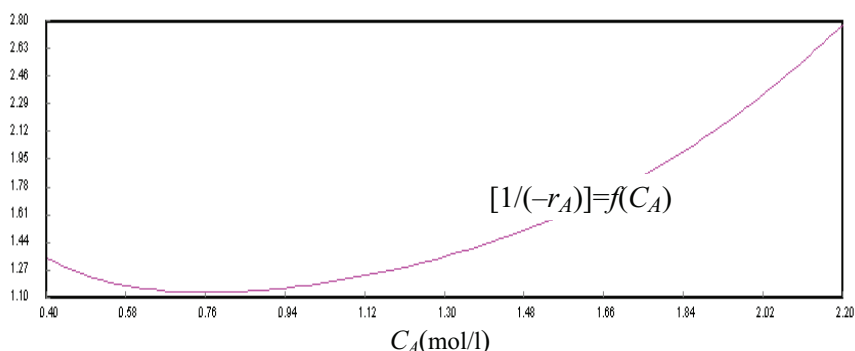
[9] $T = T_1 + 12.422 \cdot (Ca_1 - Ca)$

[10] $k = 2.4 \cdot (10^{15}) \cdot \exp(-12000/T)$

[11] $r = k \cdot Ca$

[12] $D = 1/r$



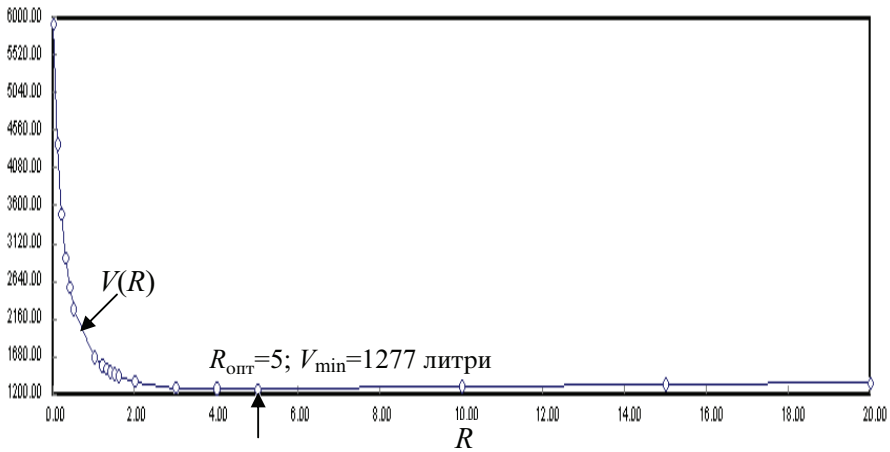


Од прикажаните резултати (нумерички и графички) се гледа дека иста излезна концентрација се постигнува со далеку помал PFR со рецикулација отколку PFR без рецикулација! Само поглед на податоците за брзината на реакцијата и треба да е јасен овој резултат: во случајот со PFR без рецикулација брзината се менува во поширок интервал на вредности (согласно со таква промена на концентрацијата, од 4 до 0,4 mol/l) и добива максимум речиси на излезот од реакторот, додека кај PFR со рецикулација промената на брзината е во потесен интервал и е во подрачјето на повисоки брзини, во близина на максимумот. И концентрацијата на реактантот се менува во потесен интервал (од 2,2 до 0,4 mol/l).

Сега се поставува прашањето дали волуменот на PFR со рецикулација ќе биде секогаш помал од PFR без рецикулација, за секоја вредност на рецикулациониот однос?

За да се одговори на ова прашање, се пресметуваат волумени на PFR со рецикулација за други вредности на рецикулациониот однос. Резултатите $V(R)$ за интервалот $R = 0$ до $R = 20$ ($R = 50$, $V = 1400$ лит.; $R = 100$, $V = 1450$ лит.; $R \rightarrow \infty$, $V = 1450$ лит.) се дадени на графикот што следи.

Како што се гледа од графикот, минимален волумен на реакторот, $V_{\min} = 1277$ литри, се постигнува за рецикулационен однос $R = R_{\text{опт}} = 5$. Волумен на PFR со рецикулација еднаков на волуменот на CSTR, 1477 литри, се добива два пати: 1) за рецикулационен однос $R = 1,5$ и 2) за $R \rightarrow \infty$, кога PFR со рецикулација се трансформира во CSTR!



Заклучок: До излезна концентрација од $C_{A,\text{излез}} = 0,4 \text{ mol/l}$, PFR без рециркулација сигурно не е решение (најголем потребен волумен). Ако се примени CSTR, неговиот потребен волумен е ист со волуменот на PFR со рециркулационен однос $R = 1,5$. Ако сакаме реактор со најмал волумен, $V_{\min}$, тогаш изборот е на PFR со рециркулационен однос $R = 5$. Бидејќи изборот на реакторот е околу вредноста $V_{\min}$, ова ќе значи дека, покрај волуменот, при изборот на реакторот треба да одлучува и друг фактор!

2) Пресметка за излезна конверзија $X = 99\%$

Сега ќе ја повториме пресметката за излезна конверзија на реактантот од 99%. Бидејќи процедурата е иста, а се разликуваат само излезните ефекти, ќе биде претставена во скратена форма:

CSTR:

Најнапред ги пресметуваме излезната концентрација и излезната температура со равенката (2):

$$C_{A,\text{излез}} = C_{A0} (1 - X_{\text{излез}}) = 4 (1 - 0,99) = 0,04 \text{ mol/l},$$

$$T_{\text{излез}} = 300 + 12,422(4 - 0,04) = 349,19 \text{ K}.$$

Потоа ја пресметуваме брзинската константа и заменуваме во равенката за дизајн (1):

$$k = 2,4 \cdot 10^{15} \exp(-12000/349,19) = 2,855 \text{ min}^{-1},$$

$$V_{CSTR} = 300 \frac{(4 - 0,04)}{2,855 \cdot 0,04} = 10400 \text{ литри}.$$

Ова е потребниот волумен на CSTR за со адијабатска работа да се добијат 99% конверзија на реактантот.

PFR:

Пресметката ја изведуваме со примена на POLYMATH. Равенката за дизајн (5) ја интегрираме до $C_{A,\text{излез}} = 0,04 \text{ mol/l}$ заедно со равенката на топлинскиот биланс (6).

За волуменот на PFR без рециркулација се добива следниов резултат:

$$C_{A,\text{излез}} = 0,04 \text{ mol/l}; \quad T_{\text{излез}} = 349,19 \text{ K}; \quad V_{PFR} = 6220 \text{ литри}.$$

PFR со рециркулација:

Повторно бараме оптимален рециркулационен однос R за да се добие минимален потребен волумен, но за излезна конверзија на реактантот од 99%, односно до $C_{A,\text{излез}} = 0,04 \text{ mol/l}$.

Равенката за дизајн за PFR со рециркулација,

$$\frac{dC_A}{dV} = -\frac{(-r_A)}{v_1} = -\frac{(-r_A)}{v_o(1+R)} = -\frac{k(T)C_A}{v_o(1+R)}, \quad (7)$$

во оваа варијанта ќе се решава во границите определени од влезната и излезната концентрација во/од реакторот, односно влезната и излезната температура. Влезната концентрација во реакторот е дефинирана со равенката (8) и за вредноста $C_{A,\text{излез}} = 0,04 \text{ mol/l}$ ќе изгледа вака:

$$C_{A1} = \frac{4 + 0,04 \cdot R}{(1+R)}. \quad (15)$$

За различни вредности на R , C_{A1} ќе се пресметува со изразот (15). Со тие C_{A1} се дефинира граничниот услов за решавање на равенката (7).

Топлинскиот биланс за PFR со рецикулација, до $C_{A,\text{излез}} = 0,04 \text{ mol/l}$, ќе биде ист како во претходниот случај, тоа е равенката (11),

$$T = T_1 + 12,422(C_{A1} - C_A). \quad (11)$$

Влезната концентрација во реакторот ќе се пресметува со изразот (15), додека влезната температура со изразот (12), за кој ќе биде потребна нова вредност за излезната температура. Таа ќе се пресмета со примена на равенката (13):

$$T_{\text{излез}} = T_2 = T_R = T_o + 12,422(4 - C_{A,\text{излез}})$$

$$T_o = 300 \text{ K}; C_{A,\text{излез}} = 0,04 \text{ mol/l}$$

$$T_{\text{излез}} = T_R = 349,19 \text{ K}$$

Сега за пресметка на влезната температура ќе се примени изразот (12):

$$T_1 = \frac{T_o + T_{\text{излез}}R}{(1 + R)}; \quad T_{\text{излез}} = T_2 = T_R$$

$$T_1 = \frac{T_o + 349,19 \cdot R}{(1 + R)} = \frac{300 + 349,19 \cdot R}{(1 + R)}. \quad (16)$$

За пресметките, односно за решавањето на равенките (7) и (11) за различни рецикулациони односи, се применува солверот за диференцијални равенки од POLYMATH.

За случајот со $R = 1$ се добиени следниве резултати:

$$C_{A,\text{излез}} = 0,04 \text{ mol/l}; \quad R = 1,0; \quad T_R = 349,19 \text{ K};$$

$$C_{A1} = 2,202; \quad T_1 = 324,6 \text{ K}; \quad V = 1978 \text{ литри}.$$

Еве како изгледа извештајот со резултатите:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

<u>Variable</u>	<u>initial value</u>	<u>minimal value</u>	<u>maximal value</u>	<u>final value</u>
V	0	0	1978	1978
Ca	2.02	0.0400184	2.02	0.0400184
Caizlez	0.04	0.04	0.04	0.04
Cao	4	4	4	4
R	1	1	1	1
v	600	600	600	600
To	300	300	300	300
Tizlez	349.19	349.19	349.19	349.19

Ca1	2.02	2.02	2.02	2.02
T1	324.595	324.595	324.595	324.595
T	324.595	324.595	349.19033	349.19033
k	0.2112103	0.2112103	2.8548875	2.8548875
r	0.4266448	0.1142481	0.8793982	0.1142481
D	2.3438703	1.1371413	8.7528825	8.7528825

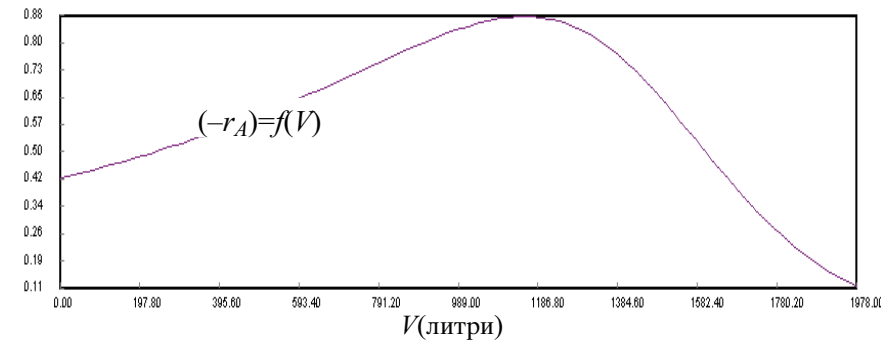
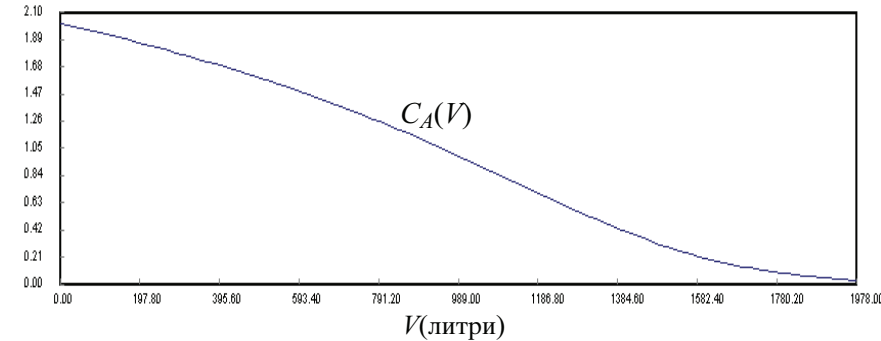
ODE Report (RK45)

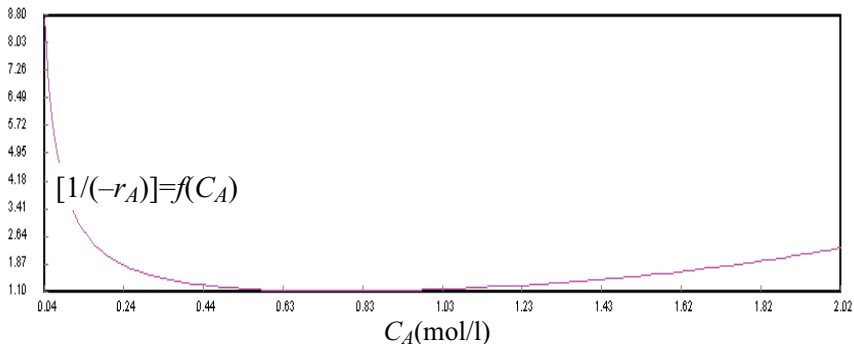
Differential equations as entered by the user

[1] $d(Ca)/d(V) = -r/v$

Explicit equations as entered by the user

- [1] $Ca_{in} = 0.04$
- [2] $Ca_0 = 4$
- [3] $R = 1$
- [4] $v = 300 \cdot (1 + R)$
- [5] $T_0 = 300$
- [6] $T_{in} = 349.19$
- [7] $Ca_1 = (Ca_0 + Ca_{in} \cdot R) / (1 + R)$
- [8] $T_1 = (T_0 + T_{in} \cdot R) / (1 + R)$
- [9] $T = T_1 + 12.422 \cdot (Ca_1 - Ca)$
- [10] $k = 2.4 \cdot (10^{15}) \cdot \exp(-12000/T)$
- [11] $r = k \cdot Ca$
- [12] $D = 1/r$

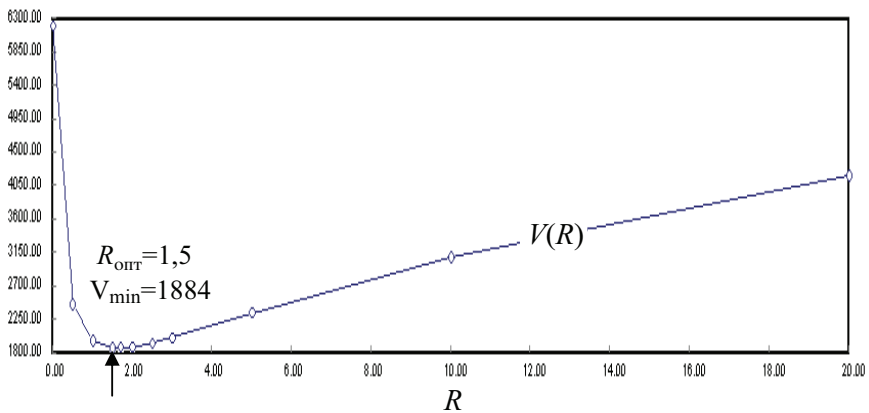




Ако овие графици се споредат со аналогните за варијантата со $C_{A,\text{излез}} = 0,4 \text{ mol/l}$, ќе се констатира следново: $C_A(V)$ е крива која асимптотски се приближува до $C_{A,\text{излез}} = 0$, додека кривите за брзината и нејзината реципрочна вредност се со поизразен максимум односно минимум.

Аналогни пресметки и графичко претставување се изведуваат и за другите рециркулациони односи, но со резултати и облици на кривите кои ќе се разликуваат, односно ќе зависат од зголемувањето или смалувањето на R !

Пресметани се волумени на PFR со рециркулација за други вредности на рециркулациониот однос. Резултатите $V(R)$ за интервалот $R = 0$ до $R = 20$ ($R = 50$, $V = 6000$ литри; $R = 100$, $V = 7400$ литри; $R \rightarrow \infty$, $V = 10400$ литри) се дадени на следниов график:



Како што се гледа од графикот, минимален волумен на реакторот, $V_{\min} = 1884$ литри, се постигнува за рециркулационен однос $R = R_{\text{опт}} = 1,5$. Потребниот волумен на CSTR од 10400 литри е најголемиот волумен и теоретски се постигнува кога $R \rightarrow \infty$. Потребниот волумен на PFR без рециркулација, како веќе пресметавме, е $V_{\text{PFR}} = 6220$ литри. Од овие резултати произлегува дека за 99% конверзија на реактантот, односно за излезна концентрација од $C_{A,\text{излез}} = 0,04 \text{ mol/l}$, најдобро решение е **PFR со рециркулација со $R_{\text{опт}} = 1,5$!**

3) Графичка споредба на сите реакторски системи:

PFR, CSTR и PFR со рециркулација

($R = 1,5$; $C_{A,\text{излез}} = 0,04 \text{ mol/l}$)

Веројатно најсликовита споредба на реакторските системи би се добила ако се претстави графички! За таа цел се црта график како прикажаните на сликите 46 и 47 (втор дел). Тоа значи во целиот распон на промена на концентрацијата на реактантот:

$$C_{A0} \geq C_{A1} \geq C_{A,\text{излез}}; \quad 4 \geq C_{A1} \geq 0,04,$$

да се преземе графикот $[1/(-r_A)] = f(C_A)$ од решението за PFR без рециркулација и во него да се нацртаат сите три реакторски системи.

Графички приказ на зависноста $[1/(-r_A)] = f(C_A)$, од $C_{A0} = 4 \text{ mol/l}$ до $C_{A,\text{излез}} = 0,04 \text{ mol/l}$, со нацртаните површини кои се однесуваат на поединечните реактори, е даден на сликата што следи.

Секоја од трите површини обележени на графикот одговара на одреден реакционен систем. Ги имаме следниве ситуации:

$$1) \text{ површина ACE''G} = (V/\nu_o)_{\text{CSTR}} = \tau_{\text{CSTR}} = 8,755 \cdot (4 - 0,04) \\ = 34,67 \text{ min} = (10400/300),$$

$$2) \text{ површина ACE'G} = (V/\nu_o)_{\text{PFR}} = \tau_{\text{PFR}} = 20,73 \text{ min} = (6220/300),$$

$$3) \text{ површина ACED} = \overline{\text{AD}} (C_{A0} - C_{A,\text{излез}}) = \frac{V|_R}{\nu_o} \\ = 1,586 \cdot (4 - 0,04) = 6,28 \text{ min} = (1884/300).$$

$$\text{ACE''G} > \text{ACE'G} > \text{ACED},$$

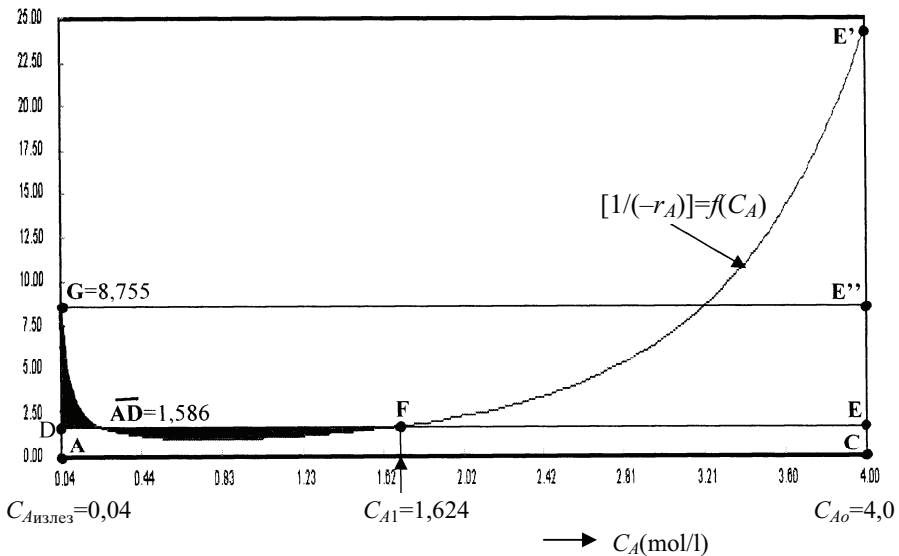
$$V_{\text{CSTR}} > V_{\text{PFR}} > V|_{R=1,5} \quad \text{или} \quad 10400 > 6220 > 1884.$$

Забелешка: Релацијата за површината ACED е добиена согласно со сликите 46 или 47 и равенката за дизајн (223) од вториот дел:

$$\frac{V}{v_o} = -(1+R) \int_{C_{A1}}^{C_{A2}} \frac{dC_A}{(-r_A)},$$

$$\overline{AD} \cdot (C_{A1} - C_{A2}) = \int_{C_{A1}}^{C_{A2}} \frac{dC_A}{(-r_A)},$$

$$\overline{AD} \cdot (C_{A1} - C_{A2})(1+R) = \overline{AD} \cdot (C_{Ao} - C_{A2}) = ACED = \frac{V|_R}{v_o}.$$



Заклучок: Разгледуваната реакција е силно егзотермна и се изведува во адијабатски услови. Станува збор за автотермички процес за кој примената на PFR со рецикулација има предност. Ова се докажува и низ овој пример:

1) Кога излезната концентрација ќе се најде околу минимумот на кривата $[1/(-r_A) = f(C_A)]$, CSTR и PFR со висок рецикулационен однос се еднакво добро решение (пресметката за 90% конверзија, односно $C_{A,излез} = 0,4 \text{ mol/l}$).

2) Кога $\Delta C_A = (C_{Ao} - C_{A,\text{излез}}) \rightarrow C_{Ao}$, CSTR е најлошото решение од аспект на потребниот волумен. Во овој пример PFR со релативно низок рециркулационен однос е најдобар избор (види го поглавјето 10.4, втор дел).

6. НЕСТАЦИОНАРНА РАБОТА ВО НЕИЗОТЕРМНИ РЕАКТОРИ

Во поглавјето 8 во вториот дел е анализирана нестационарната работа на реакторите од резервоарски тип во изотермни услови. Во ова поглавје ќе се навратиме на *нестационарниот период на работата на CSTR* (види го поглавјето 8.1, втор дел), како и на *полушаржните реактори* (види го поглавјето 8.2, втор дел), но во услови на неизотермна работа. Равенката на енергетскиот биланс за неизотермен нестационарен CSTR е изведена во поглавјето 4.1.3, равенките (67)–(69). Овие равенки можат да бидат употребени за решавање проблеми поврзани со нестационарниот период на работа на CSTR, како и за неизотермните полушаржни реактори.

6.1. Нестационарен период на работа на неизотермен CSTR

Нестационарниот период на работа на неизотермниот CSTR се опишува со равенката за дизајн (59a), применета на кој било и секој учесник во реакцијата, и со равенката на топлинскиот биланс (68):

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{d(C_i V)}{dt} = F_{io} - F_i + r_i V \quad (59a)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_s - \sum_{i=1}^N F_{io} \int_{T_{io}}^T C_{P,i}(T) dT + (-\Delta H_r)(-r_A)V}{\sum_{i=1}^N n_i C_{P,i}}. \quad (68)$$

Поедноставна форма на равенката (68) се добива за услови кога топлинските капацитети се земаат како средни вредности и особено кога сумата во именителот може да се претстави како производ од количината на реактантот A и средната вредност на топлинскиот капацитет на смесата (види го поглавјето 4.1.3). За адијабатска работа на реакторот равенката (68) се редуцира во однос на членот топлина што се разменува.

Причината овие две равенки да се повторат во ова поглавје е да се одговори на прашањата кога, зошто и како тие ќе се решаваат. Потсетувајќи се на стартот на работата на изотермен CSTR, и тука одговорот е дека равенките ќе се решаваат со цел да се пресмета времето на преодниот период на работа на неизотермниот CSTR или времето потребно работата на реакторот да се стационарира. Бидејќи равенките се диференцијални, тие ќе се решаваат со примена на некој солвер за обични диференцијални равенки. Почетниот услов се однесува на температурата и составот на смесата присутна во реакторот во однос на секој учесник во реакцијата во време $t = 0$.

Уште една причина за повторување на равенките е да се дефинира најчестиот начин на размена на топлина: или 1) се разменува топлина со медиум со голем проток или 2) влезната температура и протокот на медиумот се држат константни. Следниве две варијанти на топлинскиот биланс, за средни вредности на топлинските капацитети, се вообичаени ситуации:

Прв случај: Температурата на медиумот за размена на топлина е просторно независна, протокот е константен.

- Равенки на молските биланси се равенките (59a).
- Равенка на топлинскиот биланс е равенката (69):

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_s - \sum_{i=1}^N F_{i0} \tilde{C}_{P,i} (T - T_{i,0}) + (-\Delta H_r)(-r_A) V}{\sum_{i=1}^N n_i \tilde{C}_{P,i}}, \quad (69)$$

каде што топлината на реакцијата се изразува преку средните вредности на топлинските капацитети:

$$\Delta H_r(T) = \Delta H_r(T_R) + \Delta \tilde{C}_P(T - T_R); \quad \Delta \tilde{C}_P = \frac{1}{(-\nu_A)} \sum_{i=1}^N \nu_i \tilde{C}_{P,i}.$$

– За членот во равенката (69) што дефинира проток на топлина што се разменува, во ситуации кога размената на топлина се случува со медиум кој во просторот предвиден за него струи со големи брзини, се зема дека $T_{a,\text{влез}} \approx T_{a,\text{излез}} = T_a$ и топлинскиот проток се изразува едноставно како:

$$\dot{Q} = UA(T_a - T). \quad (80)$$

Топлинскиот биланс (69), со замената (80) и со занемарување на членот $\dot{W}_s$, ќе изгледа вака:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{UA(T_a - T) - \sum_{i=1}^N F_{i0} \tilde{C}_{P,i}(T - T_{i,0}) + (-\Delta H_r)(-r_A) V}{\sum_{i=1}^N n_i \tilde{C}_{P,i}}. \quad (129)$$

Вџор случај: Температурата на медиумот за размена на топлина е просторно зависна. Протокот и влезната температура на медиумот се одржуваат константни.

Во оваа варијанта, исто така, се применуваат равенките на молските биланси (59a) и топлинскиот биланс (69). Разликата е во дефинирањето на членот што го опишува протокот на топлината што се разменува. Кога медиумот во просторот предвиден за него струи со константен проток и кога влезната температура се избира и одржува константна, но ќе се менува до излезот, за топлинскиот проток ќе се примени изразот (56). Во овој израз излезната температура на медиумот, користејќи ја равенката (55), се изразува преку влезната температура и протокот на медиумот:

$$\dot{Q} = w_a C_{P,a} ((T_{a,\text{влез}} - T)(1 - e^{-\alpha})); \quad \alpha = \frac{UA_{\text{вкупна}}}{w_a C_{P,a}}. \quad (57)$$

Топлинскиот биланс (69), со замената (57) и со занемарување на членот $\dot{W}_s$, ќе изгледа вака:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{w_a C_{P,a} \left((T_{a,\text{влез}} - T)(1 - e^{-\alpha}) \right) - \sum_{i=1}^N F_{i0} \tilde{C}_{P,i} (T - T_{i,0}) + (-\Delta H_r)(-r_A) V}{\sum_{i=1}^N n_i \tilde{C}_{P,i}} \quad (130)$$

Забелешки:

1) Во равенките на топлинските биланси (129) и (130), за реакции во течна фаза кога ΔC_P е мало и може да се занемари, често се користи следнава апроксимација:

$$\Sigma n_i \tilde{C}_{P,i} \cong \Sigma n_{i0} \tilde{C}_{P,i} = n_{A0} \Sigma \theta_i \tilde{C}_{P,i} = n_{A0} \tilde{C}_{P,\text{смеса}}.$$

2) За реакции во течна фаза волуменскиот проток на реакционата смеса се зема константен и, ако податоците за специфичните топлини се однесуваат на единица маса смеса, тогаш за топлински биланс ќе се користи равенката:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_s - \nu \rho_{\text{смеса}} \tilde{C}_{P,\text{смеса}} (T - T_o) + (-\Delta H_r)(-r_A) V}{V \rho_{\text{смеса}} \tilde{C}_{P,\text{смеса}}}. \quad (131)$$

Што се однесува до изразувањето на протокот на топлина што се разменува, ќе се применат веќе покажаните два случаја.

3) За **адијабатиска работа** на реакторот, вклучувајќи го и почетокот на работа, топлинските биланси ќе бидат претставени со редуцирани форми на равенките (69) и (131):

$$\frac{dT}{dt} = \frac{- \sum_{i=1}^N F_{i0} \tilde{C}_{P,i} (T - T_{i,0}) + (-\Delta H_r)(-r_A) V}{\sum_{i=1}^N n_i \tilde{C}_{P,i}}; \quad (132)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{- \nu \rho_{\text{смеса}} \tilde{C}_{P,\text{смеса}} (T - T_o) + (-\Delta H_r)(-r_A) V}{V \rho_{\text{смеса}} \tilde{C}_{P,\text{смеса}}}. \quad (133)$$

4) Во топлинските биланси (69), (129), (130) и (132) најчесто се случува влезната температура на сите учесници да е иста. Ако за нивните влезни молски протоци се користи релацијата со

влезниот молски проток на избраниот реактант како база за пресметки, $F_{io} = F_{Ao}\theta_i$, тогаш членот $\sum_{i=1}^N F_{io}\tilde{C}_{P,i}(T - T_{i,o})$ се заменува со $F_{Ao} \sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i}(T - T_o)$.

6.1.1. Пример за неизотермен нестационарен CSTR

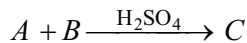
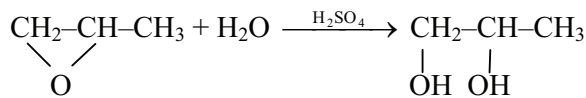
Продукција на пропиленгликол

Продукцијата на пропиленгликол се изведува во CSTR со волумен од $V = 5,375 \text{ m}^3$. Максимално дозволената температура при работа на реакторот се ограничува на $60,85^\circ\text{C} = 334 \text{ K}$ поради ниската точка на вриење на пропиленоксидот. Бидејќи реакцијата е егзотермна, со адијабатска работа на реакторот би се добила највисока температурна разлика, затоа во решенијата што следат да се испитаат сите можни начини на работа на реакторот: адијабатска, со размена на топлина, и изотермна на температура пониска од дозволената.

Што е познато или е ограничување:

1) Волуменот на реакторот е познат и тој е ограничувачки фактор.

2) Реакцијата се одвива во течна фаза во присуство на сулфурна киселина како катализатор (хомогена катализа):



$$(-r_A) = k C_A \text{ kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$$

$$k = 16,96 \cdot 10^{12} \exp(-9058/T) \text{ (h}^{-1}\text{); } T(\text{K})$$

3) Реактантите, раствор на пропиленоксид (во метанол) и вода која содржи 0,1% (w/w) H_2SO_4 , се додаваат како две одвоени струи за кои се познати следниве податоци:

$$F_{Ao} = 181,44 \text{ kmol/h}; \quad F_{Mo} = 9,07 \text{ kmol/h}; \quad F_{Bo} = 2268 \text{ kmol/h}$$

$$M_A = 58,08; \quad M_B = 18; \quad M_M = 32$$

$$\rho_A = 859 \text{ kg/m}^3; \quad \rho_B = 994 \text{ kg/m}^3; \quad \rho_M = 791 \text{ kg/m}^3$$

4) Температурата на струјата на влезот во реакторот е $T_o = 23,9^\circ\text{C} = 297 \text{ K}$, додека температурата на медиумот за ладење се зема константна, $T_a = 29,44^\circ\text{C} = 302,6 \text{ K}$.

5) Топлината на реакцијата и топлинските капацитети на сите учесници во процесот се:

$$\Delta H_r(293) = -20235,89 \text{ kcal/kmol}$$

$$\tilde{C}_{P,A} = 35 \text{ kcal/(kmol}\cdot\text{K)}; \quad \tilde{C}_{P,B} = 18 \text{ kcal/(kmol}\cdot\text{K)}$$

$$\tilde{C}_{P,C} = 46 \text{ kcal/(kmol}\cdot\text{K)}; \quad \tilde{C}_{P,M} = 19,5 \text{ kcal/(kmol}\cdot\text{K)}$$

6) Кога реакторот работи со размена на топлина, се користи змиевник со вкупна површина на топлинска размена која овозможува ефикасно ладење на реакционата смеса. Производот на коефициентот на преносот на топлина и површината на топлинската размена на змиевникот е

$$UA = 31770 \text{ kcal/(h}\cdot\text{K)}.$$

Да се пресметаат и анализираат следниве решенија:

а) Дали со овој реактор, во стационарни услови, може да се изведе операција под адијабатски услови, а температурата да не ја надмине максимално дозволената вредност од 334 K .

б) Ако одговорот под а) е не, да се определи каков излезен ефект ќе се постигне со предвидените услови за размена на топлина.

в) Да се пресмета изотермна работа на реакторот за конверзија како пресметаната под б).

г) Да се пресмета времето на периодот на нестационарен режим на работа на реакторот за сите три начини на работа: адијабатска, изотермна и со размена на топлина. Да се земе дека на почетокот реакторот е наполнет само со вода во количина колку што е неговиот работен волумен, со температура како на влезната струја.

Решение:

а) Адијабатска работа – стационарен режим

Најнапред ќе се анализира адијабатската работа на реакторот во стационарен режим, со цел да се утврди дали е изводлива од аспект на дозволената максимална температура, но и за да се определат границите до кои ќе се пресметува периодот на нестационарна работа.

Бидејќи волуменот на реакторот е познат, тој ќе претставува ограничување за излезниот ефект! Затоа под ова решение ќе се определат стационарните точки и максималната температура. За таа цел се решаваат симултано равенката на молскиот биланс и равенката на топлинскиот биланс за адијабатски CSTR. Со оглед на едноставната кинетика на реакцијата, се определуваме за равенките изразени преку конверзија на реактантот. Тоа се равенките (64) и (75). Во развивање на решението во овој пример ќе ги означиме со други бројки!

Равенката за дизајн:

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X}{(-r_A)}. \quad (1)$$

Топлинскиот биланс:

$$F_{Ao} \sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i} (T - T_o) = (-\Delta H_r(T))(-r_A)V. \quad (2)$$

Следниот чекор е да ги изведеме равенките за промена на конверзијата со температурата од молскиот и од топлинскиот биланс.

Во равенката на молскиот биланс го заменуваме брзинскиот израз:

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X}{k C_A} = \frac{X}{k C_{Ao} (1 - X)}; \quad \frac{V}{F_{Ao}} C_{Ao} = \tau.$$

Оттука се добива првата равенка:

$$X_{MB} = \frac{k \cdot \tau}{1 + k \cdot \tau}. \quad (3)$$

За да се реши равенката (3), потребно е да се пресмета волуменското време, а за тоа е потребно да се пресмета волуменскиот проток на смесата на влезот во реакторот:

$$\tau = \frac{V}{v_o} ; V = 5,375 \text{ m}^3$$

$$v_o = v_{o,A} + v_{o,M} + v_{o,B} = \frac{F_{Ao} M_A}{\rho_A} + \frac{F_{Mo} M_M}{\rho_M} + \frac{F_{Bo} M_B}{\rho_B}$$

$$v_o = \frac{181,44 \cdot 58,08}{859} + \frac{9,07 \cdot 32}{791} + \frac{2268 \cdot 18}{994}$$

$$v_o = 12,27 + 0,36 + 41,07 = 53,7 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$\tau = \frac{5,375}{53,7} = 0,10 \text{ h} .$$

Ги пресметуваме и влезните концентрации:

$$C_{Ao} = \frac{F_{Ao}}{v_o} = \frac{181,44}{53,7} = 3,38 \text{ kmol/m}^3$$

$$C_{Bo} = \frac{F_{Bo}}{v_o} = \frac{2268}{53,7} = 42,234 \text{ kmol/m}^3$$

$$C_{Mo} = \frac{F_{Mo}}{v_o} = \frac{9,07}{53,7} = 0,169 \text{ kmol/m}^3$$

Равенката на топлинскиот биланс (2) се комбинира со равенката на молскиот биланс (1),

$$F_{Ao} \sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i} (T - T_o) = (-\Delta H_r(T)) F_{Ao} X$$

$$T - T_o = \frac{(-\Delta H_r(T))}{\sum \theta_i \tilde{C}_{P,i}} X . \quad (4)$$

Понатаму, во равенката (4) треба да се замени температурната зависност за топлината на реакција и да се развие и пресмета сумата во именителот. Претпоставувајќи константни вредности за топлинските капацитети, се добива следново:

$$\Delta H_r(T) = \Delta H_r(T_R) + \Delta \tilde{C}_P (T - T_R)$$

$$\Delta \tilde{C}_P = \tilde{C}_{P,C} - \tilde{C}_{P,A} - \tilde{C}_{P,B} = 46 - 35 - 18 = -7 \text{ kcal/(kmol}\cdot\text{K)}$$

$$\Delta H_r(T) = -20235,89 - 7(T - 293) \text{ kcal/kmol}$$

$$\Sigma \theta_i \tilde{C}_{P,i} = \theta_A \tilde{C}_{P,A} + \theta_B \tilde{C}_{P,B} + \theta_M \tilde{C}_{P,M}$$

$$\Sigma \theta_i \tilde{C}_{P,i} = 35 + 12,5 \cdot 18 + 0,05 \cdot 19,5 = 261 \text{ kcal/(kmol}\cdot\text{K)}$$

$$\theta_A = 1,0; \quad \theta_B = \frac{F_{Bo}}{F_{Ao}} = \frac{2268}{181,44} = 12,5; \quad \theta_M = \frac{F_{Mo}}{F_{Ao}} = \frac{9,07}{181,44} = 0,05$$

$$T - T_o = \frac{20235,89 + 7(T - 293)}{261} X. \quad (5)$$

На крајот равенката (5) ја пишуваме експлицитно во однос на конверзијата:

$$X_{EB} = \frac{261(T - T_o)}{20235,89 + 7(T - 293)}. \quad (6)$$

Двете равенки што треба да се решат се равенките (3) и (6).

Решението и графичкото претставување со примена на POLYMATH е како што следи:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

<u>Variable</u>	<u>initial value</u>	<u>minimal value</u>	<u>maximal value</u>	<u>final value</u>
t	0	0	80	80
T	297	297	377	377
k	0.9642181	0.9642181	623.50298	623.50298
To	297	297	297	297
tau	0.1	0.1	0.1	0.1
Xmb	0.0879423	0.0879423	0.9842148	0.9842148
Xeb	0	0	1.0026945	1.0026945

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

[1] d(T)/d(t) = 1

Explicit equations as entered by the user

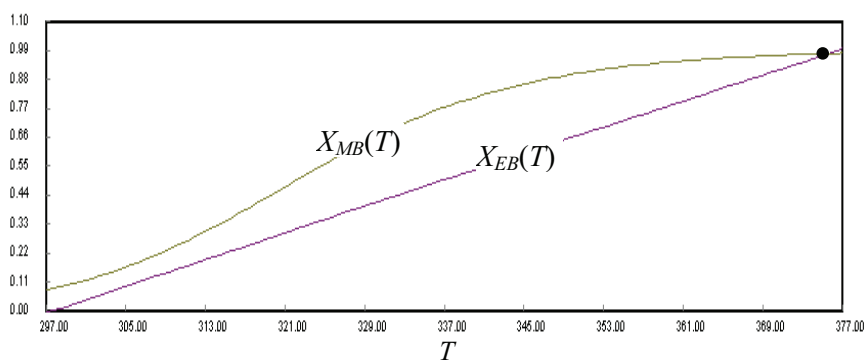
[1] k = 16.96*(10^12)*exp(-9058/T)

[2] To = 297

[3] tau = 0.1

[4] Xmb = k*tau/(1+k*tau)

[5] Xeb = (T-To)*261/(20235.89+7*(T-293))



Како што се гледа од решението, добиена е само една пресечна стационарна точка во подрачјето на висока конверзија, но и висока температура, повисока од максимално дозволената:

$$X = 0,982; T = 375,5 \text{ K} > T_{\max} = 334 \text{ K}.$$

б) Работа со размена на топлина – стационарен режим

Од резултатот добиен за адијабатска работа на реакторот е очигледно дека реакционата смеса треба да се лади. За пресметка на излезниот ефект при работа со размена на топлина, повторно треба да се решат равенката на молскиот биланс (3) и нова равенка на топлинскиот биланс.

Топлинскиот биланс за реактор во стационарен режим на работа и со размена на топлина со медиум кој струи со голема брзина и со константна температура, е даден со равенката (63):

$$0 = \dot{Q} - F_{Ao} \sum \theta_i \tilde{C}_{P,i} (T - T_o) + (-\Delta H_r(T))(-r_A)V. \quad (63)$$

Со комбинирање со молскиот биланс (3) и со замена на топлинскиот проток со изразот (80) се добива равенката:

$$0 = UA(T_a - T) - F_{Ao} \sum \theta_i \tilde{C}_{P,i} (T - T_o) + (-\Delta H_r(T))F_{Ao}X. \quad (7)$$

Податоците што треба да се заменат во равенката (7) се:

$$\Delta H_r(T) = -20235,89 - 7(T - 293) \text{ (kcal/kmol)}$$

$$\sum \theta_i \tilde{C}_{P,i} = 35 + 12,5 \cdot 18 + 0,05 \cdot 19,5 = 261 \text{ kcal/(kmol} \cdot \text{K)}$$

$$UA = 31770 \text{ kcal/(K}\cdot\text{h)}; \quad T_a = 302,6 \text{ K}$$

$$F_{Ao} = 181,44 \text{ kmol/h}; \quad T_o = 297 \text{ K}$$

Равенката за конверзија од топлинскиот биланс (7) ќе гласи вака:

$$X_{EB} = \frac{261(T - T_o) - 31770(T_a - T)/F_{Ao}}{20235,89 + 7(T - 293)} \quad (8)$$

Решението на двете равенки, (3) и (8), дава само едно заедничко решение – една стационарна точка, и точно такво какво што се бараше:

$$X = 0,742; \quad T = 334,2 \text{ K} \approx T_{\max}.$$

Во продолжение се дадени резултатите добиени со примена на POLYMATH во форма на извештај, резултати и графички приказ:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

<u>Variable</u>	<u>initial value</u>	<u>minimal value</u>	<u>maximal value</u>	<u>final value</u>
t	0	0	50	50
T	297	297	347	347
k	0.9642181	0.9642181	78.111114	78.111114
To	297	297	297	297
tau	0.1	0.1	0.1	0.1
Xmb	0.0879423	0.0879423	0.8865069	0.8865069
Ta	302.6	302.6	302.6	302.6
Fao	181.44	181.44	181.44	181.44
Xeb	-0.0483893	-0.0483893	1.0102123	1.0102123

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

[1] $d(T)/d(t) = 1$

Explicit equations as entered by the user

[1] $k = 16.96 \cdot (10^{12}) \cdot \exp(-9058/T)$

[2] $To = 297$

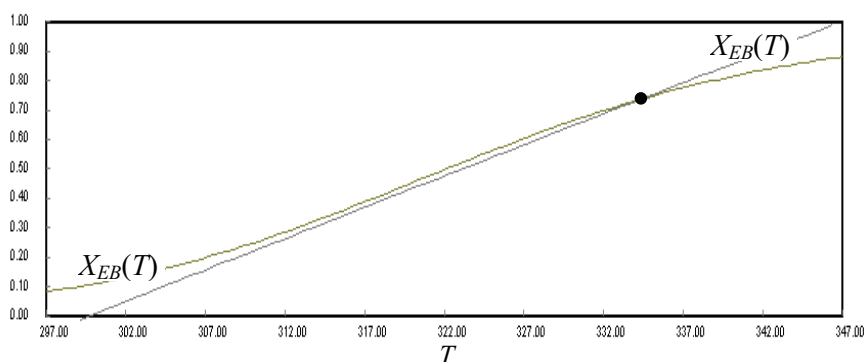
[3] $\tau = 0.1$

[4] $Xmb = k \cdot \tau / (1 + k \cdot \tau)$

[5] $Ta = 302.6$

[6] $Fao = 181.44$

[7] $Xeb = ((261 \cdot (T - To)) - (31770 \cdot (Ta - T)/Fao)) / (20235.89 + 7 \cdot (T - 293))$



в) *Изојтермна работа – стационарен режим*

Ако сакаме ист излезен ефект како во решението под б), но со изотермна работа на реакторот, тоа значи со помош на равенката (1) односно (3) да се пресмета која е таа температура! Но веќе имаме податоци за $X_{MB}(T)$: секоја точка од оваа крива е решение за изотермна работа на одредена температура. Ова значи дека решението под б), односно излезна конверзија од $X = 0,742$ ќе добиеме и кога реакторот би работел изотермно на температура $T = 334,2$ К. За да се обезбеди овој резултат со изотермна работа на реакторот, размената на топлина би морала да се одвива така влезната температура на реакционата смеса од 334 К да се одржува и во реакторот. На крајот, изотермната работа на реакторот со максимално дозволената температура ќе значи дека реактантите треба да се загреат до таа температура пред да влезат во реакторот, а размената на топлина да се дизајнира така оваа температура да се одржува!

г-1) *Нестационарен период на работа на реакторот. Адијабатска работа*

Сега треба да се пресмета времето на периодот на нестационарна работа на реакторот. За таа цел се решаваат равенките на молските биланси на сите учесници во реакцијата. Тоа се равенки како равенката (59а) или како равенката (156) од вториот дел. Бидејќи реакцијата е во течна фаза, се определуваме за равенката (156) од вториот дел. Кон равенките на молските биланси за неизојтермна работа се додава и равенката на топлинскиот биланс.

Забелешка: Секако не ќе можеме да работиме со равенка за дизајн преку конверзијата, бидејќи во проточните системи во нестационарен режим конверзијата нема некое значење едноставно затоа што не можат да се раздвојат моловите што реагираат од моловите што се акумулираат!

Учесниците во реакцијата се пропиленоксид, вода и пропиленгликол, додека метанолот е во улога на растворувач (инерт). Четирите молски биланси и релацијата за брзините се:

$$\nu = \nu_o = \text{const.}$$

$$\tau \frac{dC_i}{dt} = C_{io} - C_i + r_i \tau \quad (156, \text{втор дел})$$

$$\frac{dC_A}{dt} = r_A + \frac{C_{Ao}}{\tau} - \frac{C_A}{\tau} \quad (9)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = r_B + \frac{C_{Bo}}{\tau} - \frac{C_B}{\tau} \quad (10)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = r_C + \frac{C_{Co}}{\tau} - \frac{C_C}{\tau} \quad (11)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = \frac{C_{Mo}}{\tau} - \frac{C_M}{\tau} \quad (12)$$

$$(-r_A) = (-r_B) = r_C = k C_A \quad (13)$$

Влезните концентрации на пропиленоксидот, водата и метанолот се:

$$C_{Ao} = \frac{F_{Ao}}{\nu_o} = \frac{181,44}{53,7} = 3,38 \text{ kmol/m}^3$$

$$C_{Bo} = \frac{F_{Bo}}{\nu_o} = \frac{2268}{53,7} = 42,234 \text{ kmol/m}^3$$

$$C_{Mo} = \frac{F_{Mo}}{\nu_o} = \frac{9,07}{53,7} = 0,169 \text{ kmol/m}^3$$

Влезната концентрација на пропиленгликолот е $C_{Co} = 0$, волуменското време е $\tau = 0,1 \text{ h}$.

Топлинскиот биланс за адијабатска работа е равенката (132):

$$\frac{dT}{dt} = \frac{-\sum_{i=1}^N F_{i0} \tilde{C}_{P,i} (T - T_{i,o}) + (-\Delta H_r)(-r_A) V}{\sum_{i=1}^N n_i \tilde{C}_{P,i}}. \quad (132)$$

Со замените:

$$\sum_{i=1}^N F_{i0} \tilde{C}_{P,i} (T - T_{i,o}) = F_{A0} \sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i} (T - T_o) \text{ и } \sum_{i=1}^N n_i \tilde{C}_{P,i} = V \sum C_i \tilde{C}_{P,i}$$

се добива равенката:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{-F_{A0} \sum \theta_i \tilde{C}_{P,i} (T - T_o) + (-\Delta H_r)(-r_A) V}{V \sum C_i \tilde{C}_{P,i}}, \quad (14)$$

каде што се:

$$\sum \theta_i \tilde{C}_{P,i} = 35 + 12,5 \cdot 18 + 0,05 \cdot 19,5 = 261 \text{ kcal/(kmol} \cdot \text{K)}$$

$$\sum C_i \tilde{C}_{P,i} = C_A \tilde{C}_{P,A} + C_B \tilde{C}_{P,B} + C_C \tilde{C}_{P,C} + C_M \tilde{C}_{P,M}$$

$$\sum C_i \tilde{C}_{P,i} = C_A \cdot 35 + C_B \cdot 18 + C_C \cdot 46 + C_M \cdot 19,5$$

$$\Delta H_r(T) = -20235,89 - 7(T - 293) \text{ kcal/kmol}$$

$$F_{A0} = 181,44 \text{ kmol/h; } T_o = 297 \text{ K; } V = 5,375 \text{ m}^3.$$

Почетниот услов за решавање на равенките (9), (10), (11), (12) и (14) се составот и температурата на она што е во реакторот на почетокот. Во поставувањето на овој проблем е нагласено дека реакторот на почетокот се полни со вода со температура како на влезната струја:

$$t = 0: C_{B,i} = \frac{1000 \text{ kg/m}^3}{18 \text{ kg/kmol}} = 55,55 \text{ kmol/m}^3$$

$$C_{A,i} = C_{C,i} = C_{M,i} = 0 \quad (15)$$

$$T_i = 297 \text{ K.}$$

Системот од диференцијалните равенки се решава со примена на солверот за диференцијални равенки од POLYMATH. Границите за решавање на равенките се од време $t = 0$ до она

време кога режимот на работа ќе се стабилизира, односно кога концентрациите и температурата ќе престанат да се менуваат со времето. Бидејќи стационарната адијабатска работа е веќе пресметана (решение под а)), тоа значи дека за времето ќе се задаваат вредности сè додека не се постигнат следниве услови:

$$X = 0,982; \quad T = 375,5 \text{ K}$$

$$C_A = C_{Ao}(1 - X) = 3,38(1 - 0,982) = 0,060 \text{ kmol/m}^3$$

Иако адијабатската работа нема да биде применета и покрај високата конверзија (зголемувањето на температурата е значително над максимално дозволената), овој дел од проблемот нека се разбере како вежба. Еве ги резултатите:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

<u>Variable</u>	<u>initial value</u>	<u>minimal value</u>	<u>maximal value</u>	<u>final value</u>
t	0	0	1	1
Ca	0	0	2.7220813	0.0588092
Cb	55.55	38.913567	55.55	38.913567
Cc	0	0	3.3210374	3.3210374
Cm	0	0	0.1689923	0.1689923
T	297	297	375.45325	375.45325
tau	0.1	0.1	0.1	0.1
To	297	297	297	297
k	0.9642181	0.9642181	564.74349	564.74349
Fao	181.44	181.44	181.44	181.44
r	0	0	131.03957	33.212092
V	5.375	5.375	5.375	5.375
Cao	3.38	3.38	3.38	3.38
Cbo	42.234	42.234	42.234	42.234
Cmo	0.169	0.169	0.169	0.169
delta	2.026E+04	2.026E+04	2.081E+04	2.081E+04
suma	261	261	261	261
suman	999.9	858.5656	999.9	858.5656

ODE Report (RK45)

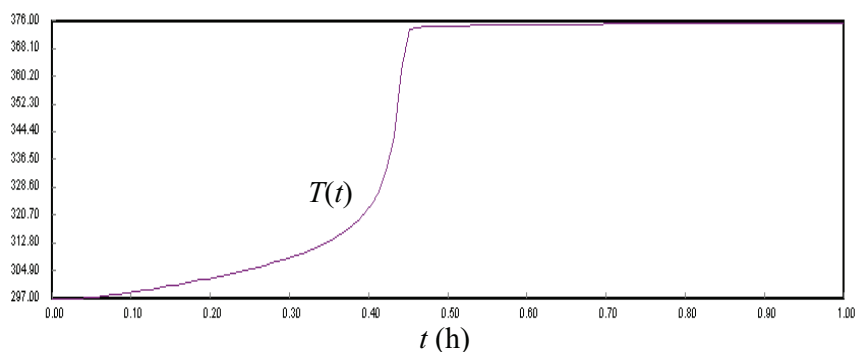
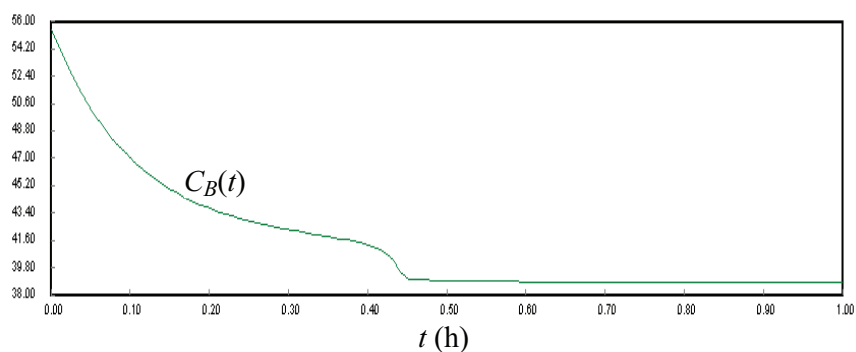
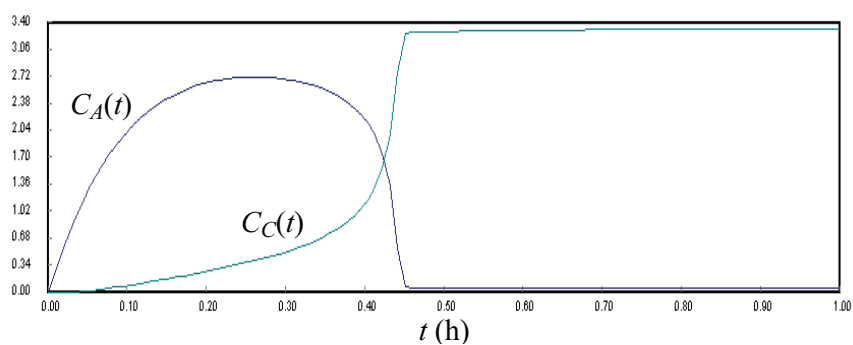
Differential equations as entered by the user

- [1] $d(Ca)/d(t) = -r + (Cao/tau) - (Ca/tau)$
- [2] $d(Cb)/d(t) = -r + (Cbo/tau) - (Cb/tau)$
- [3] $d(Cc)/d(t) = r - (Cc/tau)$
- [4] $d(Cm)/d(t) = (Cmo/tau) - (Cm/tau)$
- [5] $d(T)/d(t) = ((-Fao*suma*(T-To)) + (delta*r*V))/V/suman$

Explicit equations as entered by the user

- [1] $tau = 0.1$
- [2] $To = 297$
- [3] $k = 16.96*(10^{12})*exp(-9058/T)$

- [4] $F_{ao} = 181.44$
- [5] $r = k \cdot C_a$
- [6] $V = 5.375$
- [7] $C_{ao} = 3.38$
- [8] $C_{bo} = 42.234$
- [9] $C_{mo} = 0.169$
- [10] $\text{delta} = 20235.89 + 7 \cdot (T - 293)$
- [11] $\text{suma} = 261$
- [12] $\text{suman} = 35 \cdot C_a + 18 \cdot C_b + 46 \cdot C_c + 19.5 \cdot C_m$



Времето на нестационарниот период на работа на реакторот, во однос на составот или температурата, сеедно, е околу $t = 0,5 \text{ h} = 5 \tau$. По ова време не се менуваат ниту концентрациите ниту температурата. Нивните плато вредности се како веќе пресметаните под а).

**г-2) Несѳационарен период на работата на реакѳорот.
Работата со размена на ѳојлина**

Ова решение ќе се побара со решавање на системот диференцијални равенки на молските биланси (9)–(12) и со нова равенка на топлинскиот биланс. Тоа е равенката (129) применета на условите во овој проблем:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{UA(T_a - T) - \sum_{i=1}^N F_{i0} \tilde{C}_{P,i} (T - T_{i,0}) + (-\Delta H_r)(-r_A) V}{\sum_{i=1}^N n_i \tilde{C}_{P,i}}. \quad (129)$$

Со замените:

$$\sum_{i=1}^N F_{i0} \tilde{C}_{P,i} (T - T_{i,0}) = F_{A0} \sum_{i=1}^N \theta_i \tilde{C}_{P,i} (T - T_o) \text{ и } \sum n_i \tilde{C}_{P,i} = V \Sigma C_i \tilde{C}_{P,i},$$

се добива следната равенка:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{UA(T_a - T) - F_{A0} \sum \theta_i \tilde{C}_{P,i} (T - T_o) + (-\Delta H_r)(-r_A) V}{V \Sigma C_i \tilde{C}_{P,i}}, \quad (16)$$

каде што се:

$$\sum \theta_i \tilde{C}_{P,i} = 35 + 12,5 \cdot 18 + 0,05 \cdot 19,5 = 261 \text{ kcal}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$$

$$\Sigma C_i \tilde{C}_{P,i} = C_A \cdot 35 + C_B \cdot 18 + C_C \cdot 46 + C_M \cdot 19,5$$

$$\Delta H_r(T) = -20235,89 - 7(T - 293) \text{ kcal/kmol}$$

$$F_{A0} = 181,44 \text{ kmol/h}; \quad T_o = 297 \text{ K}; \quad V = 5,375 \text{ m}^3.$$

$$UA = 31770 \text{ kcal}/(\text{K} \cdot \text{h}); \quad T_a = 302,6 \text{ K}.$$

Почетниот услов за решавање на равенките (9), (10), (11), (12) и (16) се составот и температурата на она што е во реакторот на почетокот. Тоа е условот (15):

$$\begin{aligned}
 t = 0: C_{B,i} &= \frac{1000 \text{ kg/m}^3}{18 \text{ kg/kmol}} = 55,55 \text{ kmol/m}^3 \\
 C_{A,i} &= C_{C,i} = C_{M,i} = 0 \\
 T_i &= 297 \text{ K}.
 \end{aligned} \tag{15}$$

Влезните концентрации се исти како за адијабатската работа:

$$\begin{aligned}
 C_{Ao} &= \frac{F_{Ao}}{\nu_o} = \frac{181,44}{53,7} = 3,38 \text{ kmol/m}^3 \\
 C_{Bo} &= \frac{F_{Bo}}{\nu_o} = \frac{2268}{53,7} = 42,234 \text{ kmol/m}^3 \\
 C_{Mo} &= \frac{F_{Mo}}{\nu_o} = \frac{9,07}{53,7} = 0,169 \text{ kmol/m}^3 \\
 C_{Co} &= 0; \tau = 0,1 \text{ h}.
 \end{aligned}$$

Границите за решавање на равенките се од време $t = 0$ до она време кога режимот на работа ќе се стационарира, односно кога концентрациите и температурата ќе престанат да се менуваат со времето. Согласно со решението под б), за времето ќе се задаваат вредности сè додека не се постигнат следниве вредности за концентрацијата и температурата:

$$X = 0,742; \quad T = 334,2 \text{ K}$$

$$C_A = C_{Ao}(1 - X) = 3,38(1 - 0,742) = 0,872 \text{ kmol/m}^3$$

Добиени се следниве резултати:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

<u>Variable</u>	<u>initial value</u>	<u>minimal value</u>	<u>maximal value</u>	<u>final value</u>
t	0	0	4	4
Ca	0	0	2.6828728	0.8705943
Cb	55.55	39.352866	55.55	39.724594
Cc	0	0	2.8830596	2.5094057
Cm	0	0	0.169	0.169
T	297	297	343.88019	334.23528
tau	0.1	0.1	0.1	0.1

To	297	297	297	297
k	0.9642181	0.9642181	62.027676	28.824008
Fao	181.44	181.44	181.44	181.44
r	0	0	37.257243	25.094016
V	5.375	5.375	5.375	5.375
Cao	3.38	3.38	3.38	3.38
Cbo	42.234	42.234	42.234	42.234
Cmo	0.169	0.169	0.169	0.169
delta	2.026E+04	2.026E+04	2.059E+04	2.052E+04
suma	261	261	261	261
suman	999.9	861.69743	999.9	864.24166
Ta	302.6	302.6	302.6	302.6

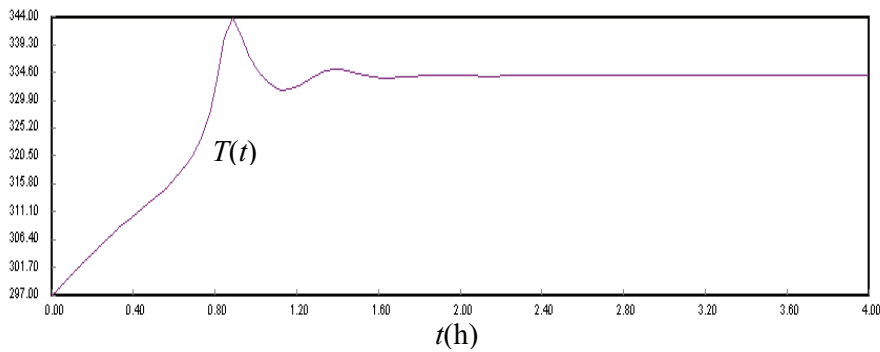
ODE Report (RK45)

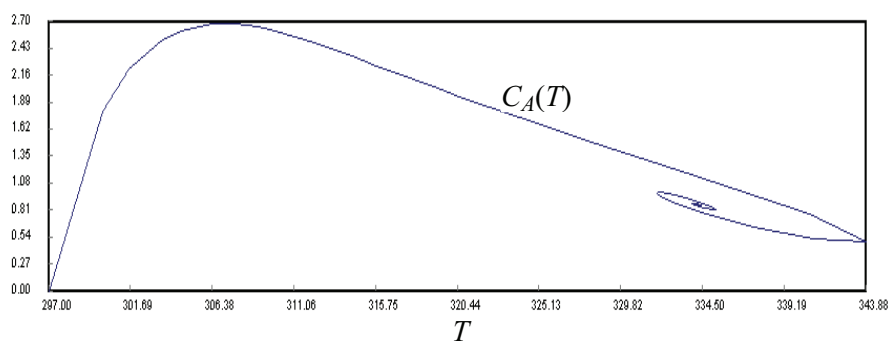
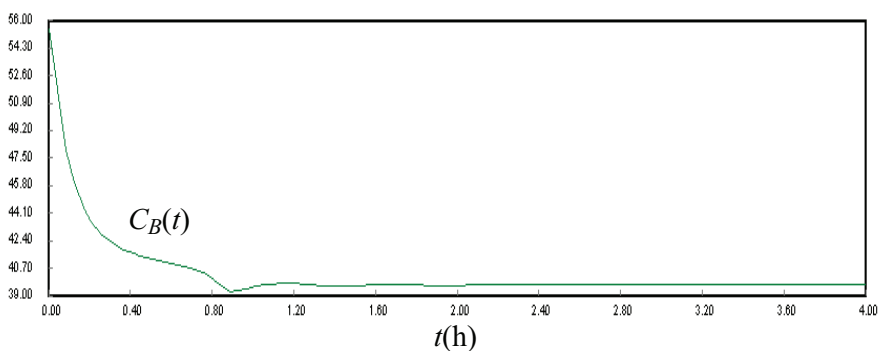
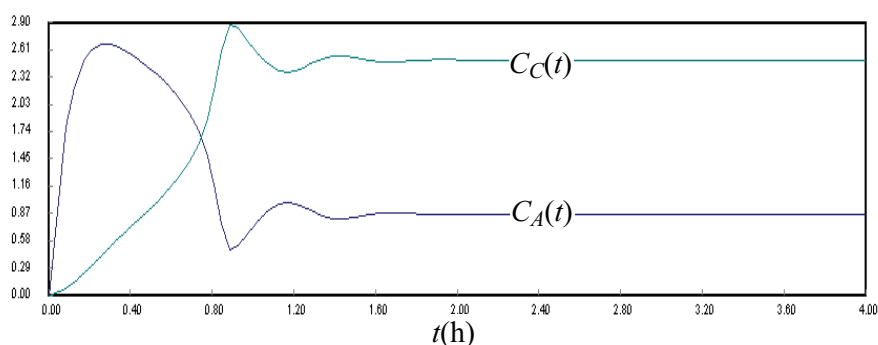
Differential equations as entered by the user

- [1] $d(Ca)/dt = -r + (Cao/\tau) - (Ca/\tau)$
- [2] $d(Cb)/dt = -r + (Cbo/\tau) - (Cb/\tau)$
- [3] $d(Cc)/dt = r - (Cc/\tau)$
- [4] $d(Cm)/dt = (Cmo/\tau) - (Cm/\tau)$
- [5] $d(T)/dt = ((31770 \cdot (Ta - T)) - (Fao \cdot \text{suma} \cdot (T - To)) + (\text{delta} \cdot r \cdot V))/V/\text{suman}$

Explicit equations as entered by the user

- [1] $\tau = 0.1$
- [2] $To = 297$
- [3] $k = 16.96 \cdot (10^{12}) \cdot \exp(-9058/T)$
- [4] $Fao = 181.44$
- [5] $r = k \cdot Ca$
- [6] $V = 5.375$
- [7] $Cao = 3.38$
- [8] $Cbo = 42.234$
- [9] $Cmo = 0.169$
- [10] $\text{delta} = 20235.89 + 7 \cdot (T - 293)$
- [11] $\text{suma} = 261$
- [12] $\text{suman} = 35 \cdot Ca + 18 \cdot Cb + 46 \cdot Cc + 19.5 \cdot Cm$
- [13] $Ta = 302.6$





Како што се гледа од добиените резултати, стационарен режим на работа на реакторот се постигнува со позитивно-негативна варијација или осцилирање на температурата и концентрациите на реактантот (пропиленоксид) и продуктот (пропиленгликол) околу нивните стационарни вредности (како паричка која се врти на својот обем сè додека не падне на едната своја голема површина, додека не се смири!). Стационарните вред-

ности, $C_A = 0,87 \text{ kmol/m}^3$ и $T = 334 \text{ K}$, се постигнуваат за време од најмногу 2 h во однос на сите параметри, но реално тоа е времето од $t = 1,6 \text{ h} = 16\tau$. Интересен е последниот график кој го претставува фазниот (реакционен) план преку температурата и концентрацијата на пропиленоксидот за зададениот сет на иницијални услови. Највисоката температура во транзициониот период на работа на реакторот е нешто повисока од дозволената. Ако се стартува со други иницијални услови, а решенијата се прикажат на истиот овој график, тогаш тој би ги покажувал ограничувањата во поглед на температурата!

г-3) Несџационарен ѓериод на работња на реакџорони. Изотермна работња

За да го добиеме ова решение, ќе биде доволно да се реши равенката (9):

$$\frac{dC_A}{dt} = r_A + \frac{C_{Ao}}{\tau} - \frac{C_A}{\tau}. \quad (9)$$

Со замена на брзинскиот израз, влезната концентрација на реактантот и волуменското време, за температура од $T = 334,2 \text{ K}$, ќе се нагодува времето за кое излезната концентрација ќе ја достигне и ќе ја одржува вредноста:

$$X = 0,742 \Rightarrow C_A = C_{Ao}(1 - X) = 3,38(1 - 0,742) = 0,872 \text{ kmol/m}^3.$$

Оваа концентрација се постигнува по $t = 0,2 \text{ h} = 2\tau$.

Ако се споредат сите резултати, ќе се заклучи следново:

1) Адијабатската работа не би се применила поради големиот пораст на температурата, од 297 K на $375,5 \text{ K}$, но и поради тоа што оваа операциона температура е многу повисока од точката на вриење на пропиленоксидот.

2) Работата на CSTR со размена на топлина со медиум со голем проток и константна температура ($T_a = 302,6 \text{ K}$) најлесно се организира, а се добиваат и добри резултати со една стационарна стабилна точка (конверзија од 74%). Температурата на реакционата смеса расте, но не многу над дозволената ($T = 334,2 \text{ K}$).

3) Периодот на нестационарна работа на реакторот е најкраток за изотермен процес. Меѓутоа, овој начин на работа нај-

тешко се обезбедува, особено за реакции со силен егзотермен ефект, каква што е реакцијата во овој пример. Кога реакторот работи со размена на топлина, времето за постигнување стационарен режим за избраните услови T_a , T_o и UA е најдолго, $t = 1,6$ h. Но овој начин на работа на реакторот е со најголем избор на услови: само мала промена на површината на топлинска размена или на T_a или T_o , или пак на протокот на медиумот, веќе дава големи промени на излезните ефекти вклучувајќи го и времето на нестационарниот период на работа!

6.2. Неизотермен полушаржен реактор

Изотермната работа на полушаржните реактори е разгледувана во поглавјето 8.2, втор дел, каде што се прикажани сите варијанти на молски биланси: преку молски концентрации, преку количини во молови или преку конверзија. За учесниците во реакција кои се додаваат шаржно и за продуктите на реакција кои се формираат и остануваат во системот, молските биланси се како равенките за шаржен реактор:

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{d(C_i V)}{dt} = r_i V, \quad (17)$$

додека за молските биланси на реактантот што се додава континуирано или на продуктот што се одведува континуирано се користи основната равенка на молскиот биланс:

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{d(C_i V)}{dt} = F_{io} - F_i + r_i V. \quad (59a)$$

На десната страна на равенката ќе останува само F_{io} (континуирано додавање реактант) или само F_i (континуирано одведување продукт).

Во равенките (17) и (59a) волуменот на реакционата смеса, во кој било член од равенките, е временски зависен, бидејќи со времето или се зголемува (континуирано додавање на реактант) или се намалува (континуирано одведување продукт). За првиот

случај променливиот волумен се изразува со равенката (174) од вториот дел:

$$V = V(t) = V_o + v_o t. \quad (174, \text{втор дел})$$

Во случајот со намалување на волуменот (реактивна дестилација) изразот ќе зависи од тоа дали моментално ќе се одведува целата количина создаден продукт или не.

За натамошна примена на равенките на молските биланси ќе се определиме за равенката (59а) комбинирана со изразот за $V(T)$ за случај на полушаржен реактор со континуирано додавање на еден од реактантите,

$$\frac{dn_i}{dt} = F_{io} + r_i V(t); \quad V(t) = V_o + v_o t. \quad (134)$$

За да добиеме аналогна равенка преку молски концентрации, во равенката (59а) ќе го развиеме изводот $d(C_i V)/dt$ и ќе го примениме изразот за $V(t)$:

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{d(C_i V)}{dt} = v_o C_i + V(t) \frac{dC_i}{dt} \quad (175), (176), (182), \text{втор дел}$$

$$\frac{dC_i}{dt} = -\frac{v_o C_i}{V(t)} + r_i + \frac{F_{io}}{V(t)}; \quad V(T) = V_o + v_o t. \quad (135)$$

Равенките (134) и (135) соодветно ќе се применат на учесниците во реакцијата што се одвива во полушаржен реактор. Сите промени кои се однесуваат на одредена варијанта на екстрактивна дестилација се внесуваат низ проблеми!

Ако реакцијата во полушаржниот реактор се одвива во неизотермни услови, адијабатски или со размена на топлина, тогаш покрај равенките на молските биланси за сите учесници во реакцијата, равенките (134) или (135), треба да се додаде и равенката на топлинскиот биланс. Основна е равенката (68):

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_s - \sum_{i=1}^N F_{io} \int_{T_{io}}^T C_{P,i}(T) dT + (-\Delta H_r)(-r_A)V}{\sum_{i=1}^N n_i C_{P,i}}. \quad (68)$$

За разлика од почетокот на работа на CSTR, кога оваа равенка се применува во целина, нејзината примена кај полушаржните реактори ќе подразбира редуцирање на членот што ја опишува топлината што се пренесува со масениот проток: во тој член сумата ќе ја градат само континуирано додаваниот реактант и евентуално растворувач, инерт и слично. Истите забелешки се однесуваат и на примена на равенката преку средни вредности за топлинските капацитети, равенката (69).

Што се однесува до равенките (129) и (130), важи истата забелешка, бидејќи овие равенки од равенката (69) се разликуваат само во однос на различното дефинирање на протокот на разменуваната топлина. На пример, реакцијата $A + B \rightarrow C$: реактантот A се додава шаржно, додека реактантот B се додава континуирано како воден раствор. Реакцијата се одвива во неизотермни услови со размена на топлина со медиум со константна температура. Тогаш равенките што ќе ја опишуваат неизотермната работа на полушаржниот реактор се:

Молските биланси согласно со равенките (134) или (135):

$$\begin{aligned} \frac{dn_A}{dt} &= r_A V(t) & \frac{dC_A}{dt} &= -\frac{v_o C_A}{V(t)} + r_A \\ \frac{dn_B}{dt} &= F_{Bo} + r_B V(t) & \frac{dC_B}{dt} &= -\frac{v_o C_B}{V(t)} + r_B + \frac{F_{Bo}}{V(t)} \\ \frac{dn_C}{dt} &= r_C V(t) & \frac{dC_C}{dt} &= -\frac{v_o C_C}{V(t)} + r_C \end{aligned}$$

Кон овие молски биланси се додава и билансот за растворувачот, во овој пример вода. Овој молски биланс може да подразбира шаржно и континуирано додавана вода! Под претпоставка дека и шаржно додадениот реактант A исто така е воден раствор, билансот за водата би гласел вака:

$$\frac{dn_W}{dt} = F_{Wo} \quad \text{или} \quad \frac{dC_W}{dt} = -\frac{v_o C_W}{V(t)} + \frac{F_{Wo}}{V(t)}.$$

Топлинскиот биланс (69) за земениот пример ќе гласи:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{UA(T_a - T) - (F_{Bo}\tilde{C}_{P,B}(T - T_{o,B}) + F_{Wo}\tilde{C}_{P,W}(T - T_{o,W})) + (-\Delta H_r)(-r_A) V}{n_A\tilde{C}_{P,A} + n_B\tilde{C}_{P,B} + n_C\tilde{C}_{P,C} + n_W\tilde{C}_{P,W}},$$

а за исти влезни температури на реактантот и водата:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{UA(T_a - T) - (F_{Bo}\tilde{C}_{P,B} + F_{Wo}\tilde{C}_{P,W})(T - T_o) + (-\Delta H_r)(-r_A) V}{n_A\tilde{C}_{P,A} + n_B\tilde{C}_{P,B} + n_C\tilde{C}_{P,C} + n_W\tilde{C}_{P,W}}. \quad (136)$$

На адекватен начин би се применила и равенката (130):

$$\frac{dT}{dt} = \frac{w_a C_{P,a}(T_{a,\text{влез}} - T)(1 - e^{-\alpha}) - (F_{Bo}\tilde{C}_{P,B} + F_{Wo}\tilde{C}_{P,W})(T - T_o) + (-\Delta H_r)(-r_A) V}{\sum_{i=1}^N n_i \tilde{C}_{P,i}} \quad (137)$$

За адијабатска работа на полушаржен реактор, што не е вообичаено, бидејќи станува збор главно за силно егзотермни реакции (тоа е и една од причините за примена на овие реактори!), соодветната редукција на равенката (69) за разгледуваниот пример би била формата слична со равенката (132):

$$\frac{dT}{dt} = \frac{-\sum_{i=1}^N F_{io}\tilde{C}_{P,i}(T - T_{i,o}) + (-\Delta H_r)(-r_A) V}{\sum_{i=1}^N n_i \tilde{C}_{P,i}} \quad (132)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{-(F_{Bo}\tilde{C}_{P,B} + F_{Wo}\tilde{C}_{P,W})(T - T_o) + (-\Delta H_r)(-r_A) V}{n_A\tilde{C}_{P,A} + n_B\tilde{C}_{P,B} + n_C\tilde{C}_{P,C} + n_W\tilde{C}_{P,W}} \quad (138)$$

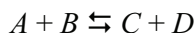
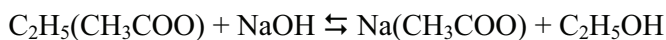
Тоа што е битно да се заклучи во врска со неизотермната работа на полушаржните реактори е дека 1) со решавање на равенките (134) или (135), заедно со топлинскиот биланс како што

се равенките (129), (130) или (132), односно (136), (137) и (138), се добива информација за временската промена на волуменот, составот и температурата на реакционата смеса внатре во реакторот, 2) за решавање на равенките се потребни почетни услови, но и дефиниран влез на континуирано додаваниот реактант и дека 3) начинот на размена на топлина, медиумот за ладење и температурниот режим се со широк простор за избор.

6.2.1. Пример за неизотермен полушаржен реактор

Сапонификација на етилацетатот во неизотермен полушаржен реактор

Сапонификација на етилацетат е реверзибилна реакција од втор ред:



Реакцијата се одвива во течна фаза во полушаржен реактор, во неизотермни неадијабатски услови.

На почетокот во реакторот се додадени $V_o = 0,2 \text{ m}^3$ воден раствор на етилацетат со почетни концентрации на ацетатот и водата од $C_{A,i} = 5 \text{ kmol/m}^3$ и $C_{W,i} = 30,7 \text{ kmol/m}^3$ и со $T_i = 300 \text{ K}$. Водниот раствор на хидроксидот се додава континуирано со температура како на водниот раствор во реакторот, $T_o = T_i = 300 \text{ K}$, и со волуменски проток од $v_o = 0,004 \text{ m}^3/\text{s}$ и концентрација $C_{Bo} = 1 \text{ kmol/m}^3$. Концентрацијата на водата во влезната струја е $C_{W,o} = 55 \text{ kmol/m}^3$.

Бидејќи реакцијата е силно егзотермна, покрај континуираното додавање на хидроксидот, потребно е и дополнително ладење на системот за температурата во реакторот да се одржува под 315 K . За таа цел се користи топлински разменуваач во кој медиумот струи со голема брзина, така што виртуелно неговата температура не се менува и изнесува $T_a = 290 \text{ K}$. Карактеристиките на топлинската размена се дадени преку производот $UA = 3000 \text{ J/(s}\cdot\text{K)} = 3 \text{ kJ/(s}\cdot\text{K)}$.

а) Да се пресмета дали ваква размена на топлина е доволна за да се исполни условот за максимално дозволената темпера-

тура во реакторот. Исто така, да се нацртаат временските промени на температурата и концентрациите на сите учесници во реакцијата, како и кривите за временската промена на актуелната и рамнотежната конверзија на етилацетатот.

б) Да се анализира решение со истиот медиум и разменувач, но со променлива температура T_a (од влезната $T_{a,\text{влез}} = T_{a,1} = 15\text{ }^\circ\text{C} = 288\text{ K}$ до $T_{a,\text{излез}}$), со проток од $w_a = 0,05\text{ kmol/s}$ и со $UA = 3000\text{ J/(s}\cdot\text{K)}$.

Други потребни податоци:

1) Кинетика и рамнотежа:

$$(-r_A) = (-r_B) = r_C = r_D = k \left(C_A C_B - \frac{C_C C_D}{K} \right) \text{ kmol/(m}^3 \cdot \text{s)}$$

$$k = 0,39175 \exp \left[5472,7 \left(\frac{1}{273} - \frac{1}{T} \right) \right] \text{ m}^3 \text{/(kmol}\cdot\text{s)}$$

$$\log K = 3885,44 / T$$

2) Топлина на реакција и топлински капацитети:

$$\Delta H_r = -79076 \text{ kJ/kmol}$$

$$\tilde{C}_{P,A} = 170,7 \text{ kJ/(kmol}\cdot\text{K)}$$

$$\tilde{C}_{P,B} = \tilde{C}_{P,C} = \tilde{C}_{P,D} \cong \tilde{C}_{P,W} = 75,24 \text{ kJ/(kmol}\cdot\text{K)}$$

Решение:

а) За решавање на проблемот треба да се постават молските биланси на сите учесници во реакцијата, молскиот биланс за водата и топлинскиот биланс. Молските биланси ќе ги составиме со примена на равенката (135), додека топлинскиот биланс ќе произлезе од равенката (129) и ќе биде со облик како равенката (136).

Молскиот биланс за шаржно додадениот етилацетат и молските биланси за продуктите се:

$$\frac{dC_A}{dt} = r_A - \frac{v_o C_A}{V(t)} \quad (1)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = r_C - \frac{v_o C_C}{V(t)} \quad (2)$$

$$C_C = C_D; \frac{dC_D}{dt} = r_D - \frac{v_o C_D}{V(t)} \quad (3)$$

Молскиот биланс за континуирано додаваниот натриум-хидроксид е:

$$\frac{dC_B}{dt} = r_B + \frac{\nu_o (C_{Bo} - C_B)}{V(t)}. \quad (4)$$

Молскиот биланс за водата (шаржно се додава со етилацетатот, континуирано се додава со растворот на натриумхидроксид и не учествува во реакција) ќе го составиме со примена на равенката (134):

$$\begin{aligned} \frac{dn_W}{dt} &= F_{W,o} = C_{W,o} \nu_o \\ n_{W,i} &= C_{W,i} V_o = 30,7 \cdot 0,2 = 6,14 \text{ kmol} \end{aligned} \quad (5)$$

Топлинскиот биланс на реакторот, во услови на размена на топлина со медиум со константна температура, е равенката (129),

$$\frac{dT}{dt} = \frac{UA(T_a - T) - \sum_{i=1}^N F_{i,o} \tilde{C}_{P,i} (T - T_{i,o}) + (-\Delta H_r)(-r_A) V}{\sum_{i=1}^N n_i \tilde{C}_{P,i}}. \quad (129)$$

Во членот што ги вклучува влезните протоци ќе се појави само протокот на континуирано додаваниот реактант и водата. Во сумата во именителот ќе бидат вклучени сите учесници во реакцијата и водата. За исти влезни температури на реактантот и водата се добива равенката (136),

$$\frac{dT}{dt} = \frac{UA(T_a - T) - (F_{B,o} \tilde{C}_{P,B} + F_{W,o} \tilde{C}_{P,W})(T - T_o) + (-\Delta H_r)(-r_A) V}{n_A \tilde{C}_{P,A} + n_B \tilde{C}_{P,B} + n_C \tilde{C}_{P,C} + n_D \tilde{C}_{P,D} + n_W \tilde{C}_{P,W}}.$$

Земајќи ги предвид релациите на топлинските капацитети и влезните протоци на натриумхидроксидот и водата, топлинскиот биланс ќе ја добие конечната форма:

$$\theta_B = 1; \quad \theta_W = \frac{F_{W,o}}{F_{B,o}} = \frac{C_{W,o}}{C_{B,o}} = \frac{55}{1} = 55; \quad F_{W,o} = 55 F_{B,o}$$

$$\tilde{C}_{P,B} \cong \tilde{C}_{P,W} = \tilde{C}_P; \quad \tilde{C}_{P,B} = \tilde{C}_{P,C} = \tilde{C}_{P,D} = \tilde{C}_P; \quad \tilde{C}_P = 75,24 \text{ kJ/(kmol}\cdot\text{K)}$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{UA(T_a - T) - F_{B,o} \tilde{C}_P (1 + \theta_W)(T - T_o) + (-\Delta H_r)(-r_A)V}{n_A \tilde{C}_{P,A} + \tilde{C}_P (n_B + n_C + n_D + n_W)} \quad (6)$$

За решавање на системот диференцијални равенки (1)–(6) ќе се користи солверот за диференцијални равенки од POLYMATH. Тоа што треба дополнително да се додаде кон овие равенки е:

- релацијата за променливиот волумен, $V = V_o + v_o t$,
- брзинскиот израз,
- релацијата за брзините,
- релациите молски концентрации–молски,
- степенот на конверзија,
- зависноста на рамнотежната конверзија од времето,
- сите потребни нумерички вредности.

За степенот на конверзија ќе го примениме изразот (181) од вториот дел:

$$X_A \equiv X(t) = \frac{C_{Ao}V_o - C_A V(t)}{C_{Ao}V_o}. \quad (7)$$

До равенката за рамнотежниот степен на конверзија ќе се дојде со примена на условот за рамнотежа,

$$(-r_A) = 0 = k \left(C_A C_B - \frac{C_C C_D}{K} \right),$$

и стехиометриската таблица за полушаржни системи (поглавјето 8.2, втор дел):

$$K = \frac{C_C^* C_D^*}{C_A^* C_B^*} = \frac{(n_C^* V)(n_D^* V)}{(n_A^* V)(n_B^* V)} = \frac{(n_{Ao} X^*)(n_{Ao} X^*)}{[n_{Ao}(1 - X^*)][F_{Bo} t - n_{Ao} X^*]}$$

$$K = \frac{n_{Ao} (X^*)^2}{(1 - X^*)(F_{Bo} t - n_{Ao} X^*)}$$

Од овој израз за рамнотежната константа квадратната равенка за рамнотежната конверзија е очигледна! Експлицитното изразување гласи:

$$X^* = \frac{[K(n_{Ao} + F_{Bo}t)] - \sqrt{[K(n_{Ao} + F_{Bo}t)]^2 - 4n_{Ao}(K-1)KF_{Bo}t}}{2n_{Ao}(K-1)}. \quad (8)$$

Само едно решение на квадратната равенка (8) е реално: тоа со знак минус пред коренот, бидејќи само тоа решение има вредност помалку од 1,0!

Во овој пример нумеричките вредности за n_{Ao} и F_{Bo} се:

$$n_{Ao} = C_{Ao}V_o = 5 \text{ kmol/m}^3 \cdot 0,2 \text{ m}^3 = 1 \text{ kmol}$$

$$F_{Bo} = C_{Bo}v_o = 1,0 \text{ kmol/m}^3 \cdot 0,004 \text{ m}^3/\text{s} = 0,004 \text{ kmol/s}$$

За внесување на изразот (8) во програмата во POLYMATH ќе ги користиме замените:

$$X^* \equiv X_e = \frac{A - \sqrt{B}}{D},$$

$$A = K(n_{Ao} + F_{Bo}t); B = A^2 - C,$$

$$C = 4n_{Ao}(K-1)KF_{Bo}t; D = 2n_{Ao}(K-1).$$

Почетните услови за решавање на равенките се:

$$t = 0: C_{A,i} = 5 \text{ kmol/m}^3; C_{W,i} = 30,7 \text{ kmol/m}^3;$$

$$C_{B,i} = 0; C_{C,i} = C_{D,i} = 0; T_i = T_o = 300 \text{ K}.$$

Ќе ги добиеме следниве резултати во извештајна и графичка форма:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

<u>Variable</u>	<u>initial value</u>	<u>minimal value</u>	<u>maximal value</u>	<u>final value</u>
t	0	0	300	300
Ca	5	2.417E-10	5	2.417E-10
Cb	0	0	0.1428571	0.1428571
Cc	0	0	0.8154522	0.7142857
Cd	0	0	0.8154522	0.7142857
T	300	300	312.88136	310.59545
nW	6.14	6.14	72.14	72.14
K	8.943E+12	2.62E+12	8.943E+12	3.233E+12
k	2.3798927	2.3798927	5.0434535	4.4342669

6. Несітационарна робота в неізоітермних реакційорах

r	0	0	0.0178576	1.524E-10
vo	0.004	0.004	0.004	0.004
Vo	0.2	0.2	0.2	0.2
V	0.2	0.2	1.4	1.4
Cbo	1	1	1	1
Fbo	0.004	0.004	0.004	0.004
UA	3	3	3	3
To	300	300	300	300
Ta	290	290	290	290
Cp	75.24	75.24	75.24	75.24
Cpa	170.7	170.7	170.7	170.7
delta	7.908E+04	7.908E+04	7.908E+04	7.908E+04
na	1	3.384E-10	1	3.384E-10
nb	0	0	0.2	0.2
nc	0	0	1	1
nd	0	0	1	1
Cwo	55	55	55	55
Cao	5	5	5	5
X	0	0	1	1
nao	1	1	1	1
D	1.789E+13	5.239E+12	1.789E+13	6.467E+12
A	8.943E+12	4.224E+12	8.943E+12	7.113E+12
C	0	0	5.018E+25	5.018E+25
B	7.997E+25	1.757E+20	7.997E+25	4.182E+23
Xe	0	0	1	1
suma	632.6736	632.6736	5593.3416	5593.3416

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

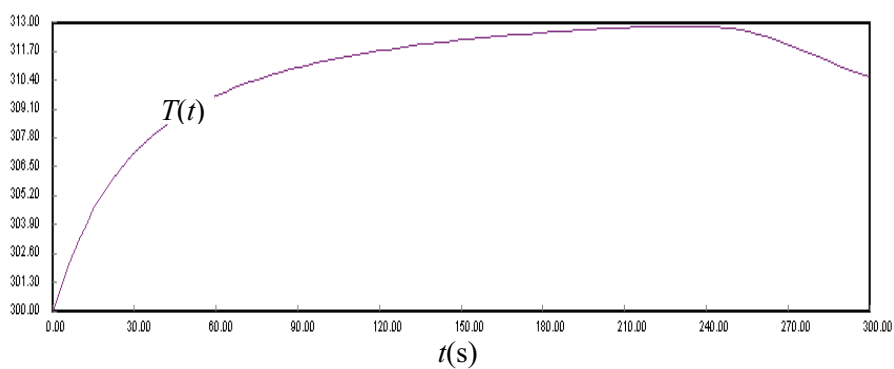
- [1] $d(Ca)/dt = -r \cdot (vo \cdot Ca/V)$
- [2] $d(Cb)/dt = -r + (vo \cdot (Cbo - Cb)/V)$
- [3] $d(Cc)/dt = r \cdot (vo \cdot Cc/V)$
- [4] $d(Cd)/dt = r \cdot (vo \cdot Cd/V)$
- [5] $d(T)/dt = ((UA \cdot (Ta - T)) - (Fbo \cdot (1 + 55) \cdot Cp \cdot (T - To)) + (delta \cdot r \cdot V))/suma$
- [6] $d(nW)/dt = Cwo \cdot vo$

Explicit equations as entered by the user

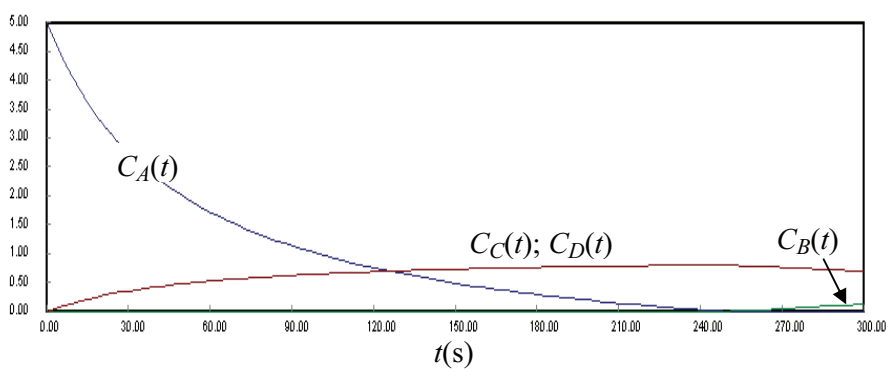
- [1] $K = 10^{(3885.44/T)}$
- [2] $k = 0.39175 \cdot \exp(5472.7 \cdot ((1/273) - (1/T)))$
- [3] $r = k \cdot ((Ca \cdot Cb) - (Cc \cdot Cd/K))$
- [4] $vo = 0.004$
- [5] $Vo = 0.2$
- [6] $V = Vo + (vo \cdot t)$
- [7] $Cbo = 1$
- [8] $Fbo = 0.004$
- [9] $UA = 3$
- [10] $To = 300$
- [11] $Ta = 290$
- [12] $Cp = 75.24$

```

[13] Cpa = 170.7
[14] delta = 79076
[15] na = Ca*V
[16] nb = Cb*V
[17] nc = Cc*V
[18] nd = Cd*V
[19] Cwo = 55
[20] Cao = 5
[21] X = ((Cao*Vo)-(Ca*V))/(Cao*Vo)
[22] nao = 1
[23] D = 2*nao*(K-1)
[24] A = K*(nao+Fbo*t)
[25] C = 4*nao*(K-1)*K*Fbo*t
[26] B = (A^2)-C
[27] Xe = (A-(B^0.5))/D
[28] suma = Cpa*na+Cp*(nb+nc+nd+nW)
    
```

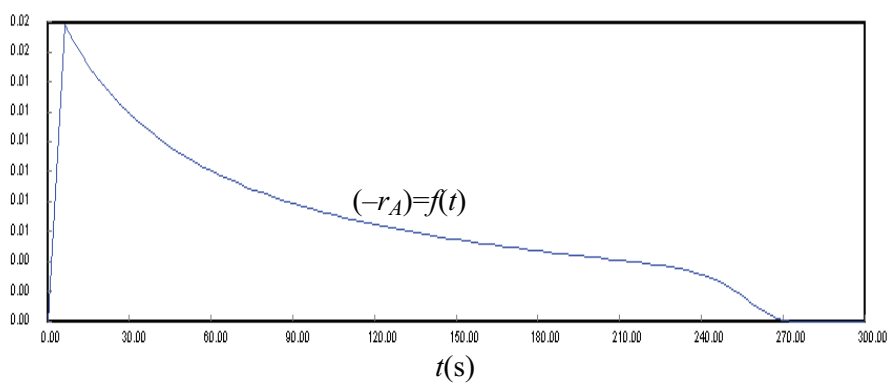


Зависност $T(t)$

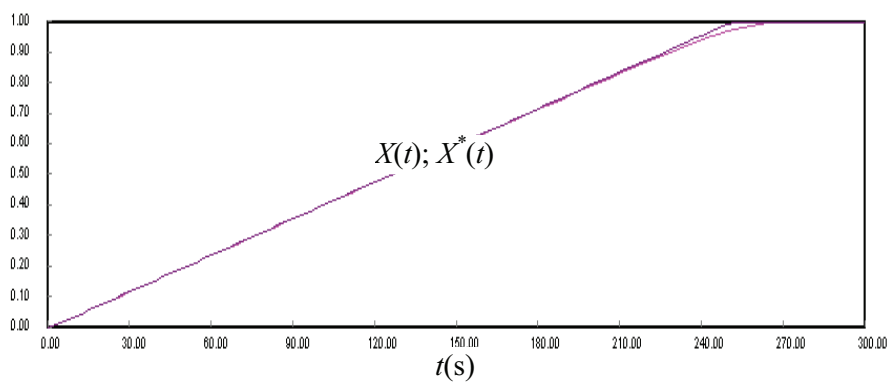


Зависности $C_i(t)$

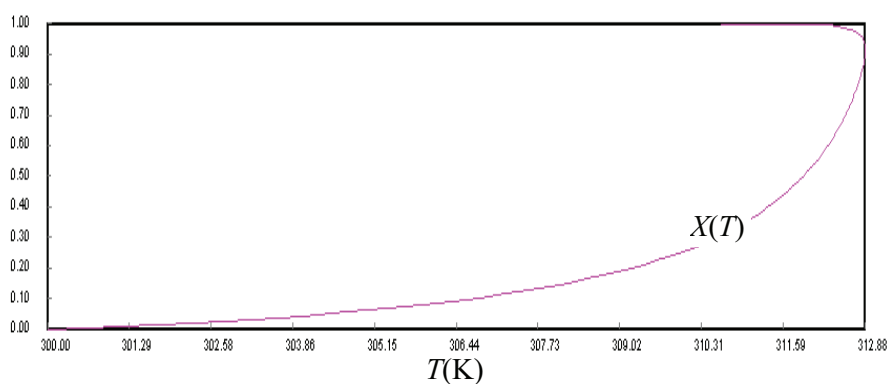
6. Несіаціонарна робота в неізоітермних реакторах



Зависность $(-r_A) = f(t)$



Зависности $X(t)$ и $X^*(t)$



Операциона лінія $X(T)$

Од добиените резултати може да се заклучи следново:

1) Начинот на применетата размена на топлина обезбедува температурата во системот да не се покачи над 315 K.

2) Потрошувачката на реактантот е целосна за време од околу $t = 240$ s, кога се случуваат и максимумите на кривите за температурата и концентрациите на продуктите.

3) Кога концентрацијата на реактантот A ќе добие вредност приближно нула, понатамошното доведување на реактантот B би било непотребно – нема да се случува реакција, а разредувањето во однос на продуктите и линеарното зголемување на волуменот на смесата само би предизвикало проблеми.

4) Брзината на реакцијата има интересна временска промена: по $t = 240$ s (ова е и време на максимумите на кривите $C_C(t)$ и $C_D(t)$ и $T(t)$) брзината нагло опаѓа поради речиси целосната потрошувачка на реактантот.

5) Рамнотежната и актуелната конверзија постојано и заедно (со времето) се туркаат кон вредност 1,0.

6) Операционата линија $X(T)$ го покажува ефектот од размената на топлина со медиум со константни проток и температура: иако топлина се одведува од системот, температурата сепак расте сè до моментот на нагол пад на брзината на реакцијата. Потоа опаѓа, бидејќи топлинскиот проток и понатаму е ист, но не се случува реакција и не се ослободува топлина!

б) Равенките што треба да се решат се исти со извесна промена во топлинскиот биланс.

Појдовна равенка за составување на топлинскиот биланс е равенката (130), односно (137):

$$\frac{dT}{dt} = \frac{w_a C_{P,a} (T_{a,\text{влез}} - T) (1 - e^{-\alpha}) - (F_{Bo} \tilde{C}_{P,B} + F_{Wo} \tilde{C}_{P,W})(T - T_o) + (-\Delta H_r)(-r_A) V}{\sum_{i=1}^N n_i \tilde{C}_{P,i}} \quad (137)$$

Во оваа равенка сумите се заменуваат на ист начин како во варијантата со размена на топлина со медиум со константна температура. Равенката ќе гласи:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{w_a C_{P,a} \left((T_{a,\text{влез}} - T)(1 - e^{-\alpha}) \right) - F_{B,o} \tilde{C}_P (1 + \theta_W)(T - T_o) + (-\Delta H_r)(-r_A)V}{n_A \tilde{C}_{P,A} + \tilde{C}_P (n_B + n_C + n_D + n_W)} \quad (9)$$

со излезна температура на медиумот дефинирана со равенката (55):

$$T_{a,\text{излез}} = T_{a,2} = T + (T_{a,1} - T)e^{-\alpha}$$

и со следниве нумерички вредности:

$$\alpha = UA / w_a C_{P,a}; \quad C_{P,a} = \tilde{C}_P = 75,24 \text{ kJ/(kmol}\cdot\text{K)};$$

$$w_a = 0,05 \text{ kmol/s}; \quad \alpha = 3 / (0,05 \cdot 75,24) = 0,797; \quad T_{a,\text{влез}} = T_{a,1} = 288 \text{ K}.$$

Равенките (1)–(5), заедно со равенката (9) и пресметаната нумеричка вредност за α , се решени со примена на POLYMATH. Различна во програмата за оваа варијанта била само равенката на топлинскиот биланс: равенката (6) се заменува со равенката (9). Добиени се следниве резултати:

$$t = 300 \text{ s}$$

$$T = T_o = 300 \text{ K}; \quad T = T_{\text{max}} = 313,6 \text{ K}; \quad T = T_{\text{крај}} = 311,35 \text{ K};$$

$$T_{a,\text{влез}} = 288 \text{ K}; \quad T_{a,\text{излез}} = T + (T_{a,\text{влез}} - T)e^{-\alpha} = 294,6 \div 300,82 \text{ K};$$

$$C_A \approx 0; \quad C_B = 0,143 \text{ kmol/m}^3; \quad C_C = C_D = 0,714 \text{ kmol/m}^3.$$

Како што се гледа од добиените резултати, промената на концентрациите на учесниците во реакцијата е иста како во варијантата со константна температура на медиумот за ладење. Ова е така бидејќи промената на температурата на реакционата смеса е сосема малку различна, за нецел степен повисока. Максималната температура, исто така сè уште е пониска од максимално дозволената (315 K).

Изборот на протокот и на температурата на медиумот, според тоа, е повеќе од техничка природа, и тоа во смисла со какви процесни ладни технички струи се располага во разгледуваниот процес.

ЛИТЕРАТУРА КОН ТРЕТИОТ ДЕЛ

1. Levenspiel, Octave, *Chemical Reaction Engineering*, 3rd ed., John Wiley&Sons, New York, 1999.
2. Fogler, H. Scott, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 4th ed., Prentice Hall, Upper Sadle River, N. J., 2006 (POLYMATH Software Package, 1999).
3. Missen, R. W., C. A. Mims and B. A., Saville, *Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics*, John Wiley&Sons, New York, 1999 (E-Z SOLVE for CRE and Kinetics – Software Package, 1998).
4. Nauman, E. Bruce, *Chemical Reactor Design, Optimization and Scaleup*, McGraw-Hill, New York, 2002.
5. Coker, A. Kayode, *Modeling of Chemical Kinetics and Reactor Design*, Gulf Professional Publishing, Houston, Texas, 2001.
6. Froment, G. F. and K. B. Bischoff, *Chemical Reactor Analysis and Design*, John Wiley&Sons, New York, 1979 (Paperback, Jan. 16, 1990).
7. Holland, C. D. and R. G. Anthony, *Fundamentals of Chemical Reaction Engineering*, 2nd ed., Prentice Hall Inc., N. J., 1989.
8. Schmidt, L. D., *The Engineering of Chemical Reactions*, Second Ed., Oxford University Press, 2005.
9. Coulson, J. M. and J. F. Richardson, *Chemical Engineering*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford, 1994.
10. Aris Rutherford, *Elementary Chemical Reactor Analysis*, Dover Publications Inc, Mineola, New York, 1999.
11. McCabe, W. L., J. C. Smith and P. Harriot, *Unit Operations of Chemical Engineering*, Seventh Edition, McGraw-Hill, New York, 2004.
12. Belfiore, A. Lourence, *Transport Phenomena for Chemical Reactor Design*, John Wiley&Sons, 2003.

СИМБОЛИ

Симбол	Опис
A	Хемиска компонента (учесник во реакција)
A_i	Хемиска компонента во општа стехиометриска равенка (учесник во реакција); молекулска формула на компонентата i
A	Предекспоненцијален фактор (Arrhenius-ов параметар)
A_1, A_2	Предекспоненцијален фактор на права и повратна реакција (реверзибилни реакции)
$A, A_{\text{вкупна}}$	Површина на топлинска размена (равенка (48), трет дел); вкупна површина на топлинска размена (m^2)
A, A_C	Напречен пресек на цевен реактор (m^2)
a	Стехиометриски коефициент
a_i	Активитет на компонентата i
a_i	Коефициент на термичка експанзија (равенка (34), прв дел); коефициент на полиномна функција на топлинскиот капацитет (равенка (39), прв дел)
a_V	Специфична површина на топлинска размена (m^2/m^3 реактор)
a_W	Специфична површина на топлинска размена (m^2/kg катализатор)
a_Z	Специфична површина на топлинска размена (m^2/m обвивка, цевка)
B	Хемиска компонента (учесник во реакција)
b	Стехиометриски коефициент
b_i	Коефициент во полиномна функција на топлинскиот капацитет (равенка (39), прв дел)

C	Хемиска компонента (учесник во реакција)
c	Стехиометриски коефициент
c_i	Коефициент во полиномна функција на топлинскиот капацитет (равенка (39), прв дел)
C_b, C_{io}	Молска концентрација и молска референтна концентрација (почетна, влезна) на компонентата (учесник во реакција) A_i (i) (mol/dm^3 ; kmol/m^3)
$C_{A,i}$	Иницијална молска концентрација на реактантот A (mol/dm^3 ; kmol/m^3)
$C_{A,s}$	Молска концентрација на реактантот A што се постигнува во CSTR во стационарен режим на работа (mol/dm^3 ; kmol/m^3)
$C_i^*, C_{i,\text{рамн.}}$	Молска концентрација на компонентата A_i (i) (учесник во реакција) во рамнотежа (mol/dm^3 ; kmol/m^3)
C_T	Вкупна молска концентрација (mol/dm^3 ; kmol/m^3)
$C_{P,i}$	Топлински капацитет на компонентата i ($\text{J}/(\text{mol K})$)
$C_P, C_{P,\text{смеса}}$	Топлински капацитет на смеса ($\text{J}/(\text{mol K})$)
$\tilde{C}_{P,i}$	Средна вредност на топлинскиот капацитет на компонентата i ($\text{J}/(\text{mol K})$)
ΔC_P	Промена на топлинскиот капацитет на смеса ($\text{J}/(\text{mol K})$)
D	Хемиска компонента (учесник во реакција)
D	Дијаметар (внатрешен) на цевен реактор (m)
$D_R, D_{\text{цевка}}$	Дијаметар на шаржен реактор; дијаметар на цевка (m)
d	Стехиометриски коефициент
E	Активациона енергија (Arrhenius-ов параметар) (J/mol)
E_1, E_2	Активациона енергија на права и повратна реакција (реверзибилни реакции) (J/mol)
$E, E_{\text{систем}}$	Вкупна енергија на систем (енергетски биланси) (J/mol)

E_i	Специфична молска енергија на компонента од систем (J/mol _i)
F_i, F_{io}	Молски проток и молски проток на влезот во реактор на компонентата A_i (i) (учесник во реакција) (mol _i /s)
F_T, F_{To}	Вкупен молски проток и вкупен молски проток на влезот во реактор (mol/s)
f_i	Фугацитет на компонента i
f	Фрикционен фактор или коефициент на триење
G	Gibbs-ова слободна енергија (J)
ΔG	Промена на Gibbs-ова слободна енергија (J)
$(\Delta G_f^o)_i$	Стандардна Gibbs-ова слободна енергија на формирање на компонента i (J)
ΔG_r^o	Промена на стандардна Gibbs-ова слободна енергија на реакција (J/mol _A)
G	Масена брзина (масен проток по единица цел на пречен пресек на цевка/реактор) (kg/m ² s)
G_i	Брзина на создавање на компонентата i со случување на хемиска реакција (општ молски биланс) (mol _i /s)
g_i	Масен удел на компонента i
H	Висина на цилиндричниот дел на реактор; на обвивка (m)
H	Енталпија (J)
ΔH	Промена на енталпија (J)
$\Delta H_r, \Delta H_r^o$	Топлина на реакција, стандардна топлина на реакција (J/gmol _A)
$\Delta H_{r,T}^o$	Топлина на реакција на температура T и на стандарден притисок (J/mol _A)
$(\Delta H_f^o)_i$	Стандардна топлина на формирање на компонента i (J/mol _i)

H_i, h_i	Специфична молска енталпија на компонентата i (J/mol _{i})
K, K_a	Вистинска рамнотежна константа, $K = \exp(-\Delta G_r^o / RT)$
K_C	Рамнотежна константа на база молски концентрации
K_p	Рамнотежна константа на база парцијални притисоци
K_y, K_x	Рамнотежна константа на база молски удели
k, k_1, k_2	Константа на брзина на реакција, Arrhenius-ови брзински константи
k_P	Константа на брзина на реакција изразена преку парцијални притисоци
L	Должина на цевка; на реактор (m)
M_i	Молекулска маса на компонентата i (g/mol)
$m, m_{\text{смеса}}, m_T$	Маса; количина на смеса; вкупна количина во масени единици (kg)
m_i	Количина на компонентата i во масени единици (kg)
n	Вкупен ред на реакција
n_i, n_{io}	Количина на компонентата i во молски единици (mol); почетна количина на компонентата i во молски единици (mol)
$n_T, n_{\text{вк}}$	Вкупна количина на смеса во молски единици (mol)
n_{To}	Почетна вкупна количина на смеса во молски единици (mol)
N	Број на учесници во реакција; број на компоненти на термодинамички (реакционен) систем
N_R, N_P	Број на реактанти, број на продукти (учесници во реакција)
N	Број на реактори во сериска конфигурација
$P, P_{\text{вк}}$	Притисок, вкупен притисок (atm)

P_o	Притисок: почетен, влезен, стандарден, референтен (atm)
ΔP	Пад на притисокот низ цевен реактор (низ PFR) (atm)
Pr	Поизводност; производност на шаржен реактор на континуирана основа (mol C/s)
p_i	Парцијален притисок на компонентата i (atm)
Q	Топлина што се создава/апсорбира со случување реакција (J)
Q	Топлина како начин на трансфер на енергија; топлина што се разменува помеѓу реакционен систем и околина (J)
$\dot{Q}$	Проток на топлина (J/s)
q	Топлински флукс (J/(m ² s)) или (J/(m ³ s))
R	Радиус (внатрешен радиус на цевка, реактор) (m)
R	Гасна константа
R	Рециркулационен однос
R	Брзина на реакција на екстензивна база или брзина на промена на досег на реакција (mol/s)
R_i	Брзина на реакција на екстензивна база во однос на учесникот i во реакцијата (mol i /s)
Re	Reynolds-ов број
r	Радиус на цевка (радиус на цевен реактор); координатата (m)
r	Брзина на реакција на интензивна база или брзина на промена на досег на реакција во единица волумен реакциона смеса (mol/(m ³ s))
r_i	Брзина на реакција на интензивна база во однос на учесникот i во реакцијата (mol i /(m ³ s))
r_i'	Брзина на реакција на интензивна база во однос на учесникот i во реакцијата ((mol i /g _{катализатор})/s)

$r_A, (-r_A)$	Брзина на реакција на интензивна база во однос на реактантот A : брзина на создавање/формирање, брзина на трошење ($\text{mol } A/(\text{m}^3\text{s})$)
r_1, r_2	Брзина на права (надесно) и повратна (реверзибилна) реакција на интензивна база
$r_{\text{нето}}, r$	Нето-брзина на реакција на интензивна база
$r_{i,j}$	Брзина на реакција на интензивна база во однос на учесникот i во реакцијата j ($\text{mol } i/(\text{m}^3\text{s})$) _{j}
S	Ентропија (J/K)
ΔS	Промена на ентропија (со реакција) (J/(mol K))
ΔS_T^o	Промена на стандардна ентропија (со реакција) (J/(mol K))
$(S_{298}^o)_i$	Стандардна молска ентропија на компонентата i (J/(K mol _{i}))
S	Напречен пресек на кружна цевка, цевен реактор (m^2)
S_V	Волуменска брзина, $S_V = \nu/V$ (s^{-1})
T	Температура (K)
T_R, T_o	Референтна температура, почетна/влезна температура (K)
T_a	Температура на медиум за загревање/ладење (K)
$\Delta T_{\text{sr,ln}}$	Средна логаритамска температурна разлика (K)
$T_{\text{опт}}$	Оптимална температура (точка од локус-линија) (K)
t	Време (s)
t_r	Време на реакција во шаржен реактор (s)
$t_{\text{циклус}}, t_{\text{шаржа}}$	Време на еден циклус (една шаржа) на работа на шаржен реактор (s)
$\bar{t}, t_m$	Средно време на задржување во CSTR (s)
$t_{\text{вкупно}}$	Вкупно време на задржување во цевен реактор (s)
$U, U_{\text{систем}}$	Внатрешна енергија, внатрешна енергија на систем (J)

U_i	Специфична молска внатрешна енергија на компонентата i (J)
U	Општ коефициент на пренос на топлина (J/(m ² s K))
V	Волумен (на реакциона смеса; реактор; друго) (m ³)
V_i	Специфичен молски волумен на компонентата i (енергетски биланси) (m ³ /mol _{i})
V_i	Волумен на i -тиот реактор во повеќереакторски систем (m ³)
V_R	Волумен на реактор (m ³)
W	Работа извршена од системот наспроти околината (J)
W	Работа како начин на трансфер на енергија (енергетски биланси) (J)
$\dot{W}_s$	Работа што ја извршува мешачот во реакторот во единица време (J/s)
W	Маса на катализатор (kg)
w	Аксијална брзина на течење, $w = w(r)$, (m/s)
$\bar{w}$	Средна брзна на течење, $\bar{w} = v / A_C$ // $\bar{w} = v / S$, (m/s)
$w_{\max}$	Максимална брзина при ламинарно течење (m/s)
X, X_A	Степен на конверзија; степен на конверзија во однос на клучниот реактант A
$X^*, X_e, X_{\text{рамнотежно}}$	Рамнотежна конверзија
$X_{\text{локус}}$	Конверзија по локус-линија
x_i	Молски удел на компонентата i
y_i	Молски удел на компонентата i
Z, Z_i	Фактор на компресибилност; фактор на компресибилност на компонентата i
z	Аксијална координата (m)

Грчки симболи

α_i	Ред на реакција во однос на реактантот i
α_i	Степени на концентрациите на учесниците во реверзибилна реакција кои имаат влијание врз брзината на правата реакција
β_i	Ред на реакција во однос на продуктот i
β_i	Степени на концентрациите на учесниците во реверзибилна реакција кои имаат влијание врз брзината на повратната реакција
γ_i	Коефициент на активност на компонентата i
δ	Промена на вкупниот број молекули по 1 мол изреагиран A
Δ	Разлика ($\Delta\xi$, Δn_i , ΔP итн.)
ε	Однос на промената на вкупниот број молекули (или вкупниот молски проток) при целосна конверзија на клучниот реактант A и вкупниот почетен број молекули (или вкупниот молски проток на влезот); однос на промената на волуменот на реакционата смеса (или волуменскиот проток) при целосна конверзија на клучниот реактант A и почетниот волумен (или влезниот волуменски проток)
ϕ_i	Коефициент на фугацитет на компонентата i
μ_i	Хемиски потенцијал на компонентата i
μ_i^o	Стандарден хемиски потенцијал на компонентата i
ν_i	Стехиометриски коефициент на хемиска компонента A_i (учесник во реакција)
$\nu_{i,j}$	Стехиометриски коефициент на A_i во реакција j
$\nu_{i/1}$, $\nu_{i/A}$	Однос на стехиометриски коефициенти, $\nu_{i/1} = \nu_i / (-\nu_{A_1})$; $\nu_{i/A} = \nu_i / (-\nu_A)$
θ_i	Однос на почетни количини во молекули (или влезни молски протоци) на компонентата i и компонентата A (A избрана како база за пресметки)

ρ	Густина; вкупна масена концентрација (kg/m^3)
ρ_i	Густина на компонентата i ; масена концентрација на компонентата i (kg/m^3)
$\rho_{\text{смеса}}$	Густина на смеса (реакциона смеса) (kg/m^3)
τ	Волуменско време (s)
τ_{CSTR}	Волуменско време во CSTR (s)
τ_{PFR}	Волуменско време во PFR (s)
ν, ν_o	Волуменски проток, волуменски проток на влезот во реактор (m^3/s)
ν_i	Парцијален молски волумен (равенка (34), прв дел)
ξ	Досег на реакција: mol во шаржен систем или mol/s во проточен систем
ξ'	Досег на реакција по единица волумен реакционен простор (mol/m^3)
ξ_1, ξ_2	Досег на права (надесно) и повратна (реверзибилна) реакција

Филимена Попоска
ХЕМИСКИ РЕАКТОРИ 1

Лектура
Алена Георгиевска

Компјутерска обработка
Магна Скен - Скопје

Печати
Магна Скен - Скопје

CIP - Каталогизација во публикација
Национална и универзитетска библиотека “Св. Климент Охридски”, Скопје

66.023

ПОПОСКА, Филимена

Хемиски Реактори 1 / Филимена Попоска. - Скопје : Попоска Ф.,
2009. XIV, 1053 стр. : граф. прикази, табели, слики ; 24 см

Библиографија кон деловите. - Содржи и: Символи

ISBN 978-608-65044-1-0 (кн. 1)

ISBN 978-608-65044-0-3 (изд. пов. кн.)

а) Хемиски реактори
COBISS.MK-ID 79069706

ISBN 978-608-65044-0-3 (изд. пов. кн.)
ISBN 978-608-65044-1-0 (кн. 1)