
ХЕМИСКИ РЕАКТОРИ 2

Филимена Попоска

ХЕМИСКИ РЕАКТОРИ 2

Скопје, 2009

ХЕМИСКИ РЕАКТОРИ 2

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 состојавот на почешниот или влезниот материјал преку хемиска реакција . . . Реакторите се со 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 незабележителен или да биде најимпресивниот 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 протекнувањето 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: POLYMAT (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; (е) дека за егзотермните реакции постои оптимална температура на која брзината е максимална; (ж) дека меѓуладење или постепено додавање на свежа ладна струја се операции кои во дадени околности се вистинско решение; (з) што се тоа катализа и катализатори, нивните својства и типови катализа; некои од теориите за механизам на хетерогената катализа; концептот за ограничувачки брзински степен; (и) дека моделите на протекнување 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 клинско 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 тие чиишто 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	173

Втор дел

АНАЛИЗА И ДИЗАЈН НА ИЗОТЕРМНИ РЕАКТОРИ

1. ВОВЕД	181
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

Четврти дел

**Катализа, катализатори
и дизајн на каталитички реактори**

СОДРЖИНА

1. ВОВЕД	7
2. КАТАЛИЗА И КАТАЛИЗАТОРИ	11
2.1. Својства и типови цврсти катализатори	16
2.2. Квалитативен опис на степените што се вклучени во хетерогена површинска каталитичка реакција	26
3. КИНЕТИКА НА ПОВРШИНСКА КАТАЛИЗА	33
3.1. Атсорпција без реакција. Атсорпциони изотерми	34
3.2. Реакција на површината на катализаторот (реакција во атсорбирана фаза)	50
3.2.1. Langmuir-Hinshelwood-ова кинетика	51
3.2.2. Eley-Rideal-ов механизам	55
3.3. Десорпција на продукти	56
3.4. Ограничувачки брзински степен	58
3.5. Израз за вкупна брзина на површинска катализа	60
3.5.1. До брзински израз со комбинација на трите консекутивни степени	61
3.5.2. До брзински израз со примена на концептот за ограничувачки степен	68
3.5.2.1. Атсорпцијата на реактантот е ограничувачкиот брзински степен	70
3.5.2.2. Реакцијата на површината е ограничувачкиот брзински степен	73
3.5.2.3. Десорпцијата на продуктот е ограничувачкиот брзински степен	75
3.5.3. Примена на концептот со ограничувачки брзински степен за изведба на брзински израз со кинетиката L-H-H-W со механизам со два активни центри	78
3.5.4. Примена на концептот со ограничувачки брзински степен за изведба на брзински израз со механизмот на Eley-Rideal	84
3.5.5. Заклучно за приодите кон изведување брзински израз за површинска катализа (кинетиката L-H-H-W)	86

3.6. Зависност на брзината на површинската катализа од температурата	90
3.7. Три примери за тоа како се доаѓа до израз за вкупна брзина на површинската катализа	91
3.8. Методи за добивање и анализа на кинетички експериментални податоци	108

4. ПРОЦЕСИТЕ НА ТРАНСФЕР И ХЕТЕРОГЕНИТЕ РЕАКЦИИ ФЛУИД–ЦВРСТО ВО ПОРОЗНИ КАТАЛИЗАТОРИ	109
4.1. Внатрешна структура на порозен катализатор	113
4.2. Дифузија во пори. Ефективен коефициент на дифузија	115
4.3. Дифузија во пори и реакција. Фактор на ефективност	121
4.3.1. Молски биланс на реактантот A во каталитичка честица со облик на тенка плочка. Модул на Thiele. Фактор на ефективност	123
4.3.2. Молски биланс на реактантот A во сферична каталитичка честица за реакција од прв ред. Фактор на ефективност	133
4.3.3. Нормализирана зависност $\eta = f(\phi)$	136
4.3.4. Редот на реакцијата и факторот на ефективност. Генерализирана форма на модулот на Thiele	139
4.3.5. Критериум за важноста на дифузионите ограничувања	143
4.3.6. Пример за оцена на дифузионите ограничувања	146
4.3.7. Заклучно за ограничувањата од внатрешната дифузија	149
4.4. Температурни градиенти во каталитичка честица. Зависност на факторот на ефективност од температурата	152
4.5. Надворешна дифузија и реакција. Општ фактор на ефективност	159
4.5.1. Општ фактор на ефективност базиран на волуменот на честицата	164
4.5.2. Општ фактор на ефективност базиран на површината флуид/цврсто	168
4.5.3. Општ фактор на ефективност базиран на масата на катализаторот	171
4.5.4. Пример за оцена на ограничувањата од надворешната дифузија и пресметка на општ фактор на ефективност	175
4.6. Заклучно за влијанието на процесите на трансфер врз кинетиката и дизајнот на реакторите	179

5. КАТАЛИТИЧКИ РЕАКТОРИ	181
5.1. Равенки за дизајн на идеални каталитички реактори од резервоарски тип (шаржен и проточен реактор)	181
5.2. Реактори со фиксен слој катализатор (PBR)	187
5.2.1. Псевдохомоген еднодимензионален модел	192
5.2.2. Хетероген еднодимензионален модел кој ги вклучува надворешната и внатрешната дифузија	201
5.3. Примери за дизајн на каталитички реактори	208
5.4. Деактивација на катализаторот и работата на реакторите	270
5.4.1. Деактивација со создавање „кокс“	273
5.4.2. Деактивација поради синтерување	274
5.4.3. Деактивација со труење на катализаторот	275
5.4.4. Алгоритам за дизајн на каталитички реактори со присутна деактивација на катализаторот	277
5.4.5. Реактор со флуидизиран слој моделиран како CSTR. Крекување на гасно масло	279
5.4.6. Реактор со подвижен слој катализатор (Moving Bed Reactor)	286
5.4.6.1. Еден пример за реактор со подвижен слој катализатор. Споредба со PBR	288
5.4.7. Реактор со циркулирачки флуидизиран слој (Straight-Through Transport Reactor)	298
5.4.7.1. Пример за реактор со циркулирачки флуидизиран слој	300
ЛИТЕРАТУРА КОН ЧЕТВРТИОТ ДЕЛ	309

1. ВОВЕД

Во првиот, вториот и третиот дел од оваа монографија брзината на реакцијата во *хомогениите системи* е дефинирана како промена на бројот на молекули на одреден учесник во реакцијата во единица време и единица волумен (како реакционен простор), а е изразувана како функција од температурата, составот на реакционата смеса (и притисокот). Притоа се претпоставува дека реакционата смеса е микрохомогена (состојба микрофлуид), така што целокупната брзина на процесот по правило е еднаква на брзината на хемиската реакција. Изразот за брзина на реакцијата е употребен за пресметување на големината на реакторот во кој таа реакција се случува под одредени услови: се поставуваат и решаваат молските биланси заедно со топлинскиот биланс.

Според дефиниција, *реакции во хетерогени системи* се оние за чие случување е неопходно присуство на најмалку две фази. Притоа до реакција може да дојде или само во едната фаза или во различните фази, или пак на граничната површина помеѓу фазите. Во секој од овие случаи реактантите мораат да дојдат барем до граничната површина помеѓу фазите за да можат да стапат во реакција. Брзината со која реактантите доаѓаат односно се пренесуваат до местото на реакцијата може значително да влијае на целокупната (или само вкупната) брзина на процесот. Затоа хемиските процеси во хетерогените системи во принцип претставуваат комбинација од хемиската/хемиските реакции и феномените на преносот на маса и топлина, па нивната вкупна брзина зависи како од брзината на реакцијата/реакциите така и од брзините на феномените на преносот. Според тоа, може да се смета дека целокупниот процес се случува во повеќе степени од кои секој дава одреден отпор и може битно да влијае на вкупната брзина.

За квантитативна анализа на процесите во хетерогени системи потребно е да се знаат и да се корелираат брзините на сите хемиски и физички степени кои се присутни во ваквите системи. За да биде оваа анализа изводлива, обично процесот се расчленува на одделни, елементарни степени, па се врши посебна анализа на секој од нив. Притоа се тргнува од претпоставката, која најчесто е оправдана, дека не е неопходно сите степени истовремено да се земаат превид, бидејќи не влијаат еднакво на вкупната брзина на процесот. Обично (1) посебно се разгледуваат случаите во кои првенствено хемиските степени на процесот (хемиската реакција, хемисорпцијата) ја одредуваат вкупната брзина, кога се смета дека процесот се случува во *кинетичката област*, и (2) посебно случаите во кои првенствено физичките степени на процесот (преносот на реактантите и продуктите во/од реакционата зона, преносот на топлината итн.) ја одредуваат вкупната брзина, кога се смета дека процесот се случува во *дифузионата област*. Овој приод го олеснува наоѓањето на оптималните услови за изведување на процесот, бидејќи укажува на факторите кои имаат најголемо влијание врз текот на процесот, односно на неговата вкупна брзина. Но мора и да се напоми дека овој приод е апроксимација на реалните процеси и дека можноста сите различни степени истовремено да влијаат на вкупната брзина е дотолку поголема доколку процесот се изведува во поголем обем.

Бројот на различни типови процеси кои се случуваат во хетерогени системи е многу голем! Затоа теоријата на хемиските реактори се ограничува на случаите кои се најчести во технолошките процеси. Како корисна се покажала *поделбата на хетерогениите двофазни системи* во три поголеми групи:

1) Системи *флуид (F)–цврста суспензија (S)* – ги опфаќаат хетерогените некатализирани процеси во кои еден од реактантите е во цврста фаза, а другите се во гасна (*G*) или течна фаза (*L*), односно системите *S/G* и *S/L*.

2) Системи *флуид–флуид (F/F)* – ги опфаќаат хетерогените некатализирани процеси во кои реактантите и продуктите се во гасна или течна фаза, односно системите *G/L* и *L/L*.

3) Хетерогени катализирани процеси (S/F) – кога катализаторот е цврстата фаза, додека реактантите и продуктите се во гасна/парна или течна фаза, односно системите S/G и S/L .

Во овој дел ќе бидат прикажани само системите од третата група, односно **хетерогениите каталитички процеси**. Најнапред накусо ќе бидат претставени катализата и катализаторите, а потоа за анализа на процесот и за дизајн на реакторите ќе биде избрана хетерогена катализа во системи со порозни каталитички честици. Ќе биде претставена **кинетиката на хетерогениите каталитички реакции** (механизам и брзински израз) и ќе биде покажано како се пресметуваат конверзијата или потребната количина катализатор во **реакторите за хетерогени каталитички процеси** во избрани системи со порозни каталитички честици. Во понатамошниот текст ќе ги нарекуваме накусо **каталитички реактори**, а вниманието главно ќе биде свртено кон цевниот каталитички реактор со фиксен слој катализатор (Packed Bed Reactor – PBR). Ќе станува збор и за проточниот каталитички реактор со мешање (CSTR со флуидизиран слој катализатор) и за шаржниот реактор за хетерогени каталитички реакции, а на крајот ќе биде даден сосема кус осврт на реакторите со подвижен слој катализатор.

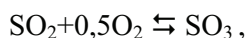
2. КАТАЛИЗА И КАТАЛИЗАТОРИ

Многу реакции се одвиваат побрзо во присуство на супстанција која не е ниту реактант ниту продукт во вообичаената смисла на зборот реакција. Од друга страна, присуството на ваква супстанција во мултиреакционите односно комплексни системи може битно да влијае на селективноста. Оваа супстанција се нарекува *катализатор*, додека процесот чија брзина се зголемила во нејзино присуство се нарекува *катализа*.

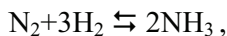
Без да бидат именувани како катализатор и катализа, тие супстанции со магична моќ и процесите што се случуваат во нивно присуство биле применувани многу одамна. За почеток на барањето на поврзаноста помеѓу додатокот на „страната“ супстанција и нејзиниот ефект врз текот на хемиската реакција се зема средината на деветнаесеттиот век. Почетокот на минатиот век се карактеризира со спектакуларен развој на нови процеси токму преку откривањето и примената на катализаторите.

Еве неколку примери за индустриски важни каталитички реакции кои се во основата на големотонажни процеси:

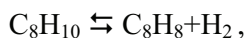
- производство на сулфурна киселина: оксидација на SO_2 во SO_3 во присуство на катализаторот V_2O_5 :



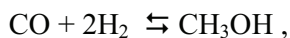
- синтеза на амонијак во присуство на активирано железо:



- производство на стирен (дехидрогенација на етилбензен) во присуство на K_2CO_3 и железен оксид:



- синтеза на метанол во присуство на оксид на Cu и Zn :



- реформинг на тежок бензин во присуство на Pt-катализатор,
- каталитички крекувања,
- хидрогенација на растителни масла во присуство на Ni-катализаторот на Raney,
- ензимски реакции, итн.

Следниве неколку точки се со намера на квалитативен начин природата и концептот на катализата и катализаторите да ги направат појасни:

1) Примарната карактеристика на катализаторот е дека ја зголемува брзината на реакцијата во однос на истата изведена како некатализирана реакција.

2) Катализаторот не се појавува во стехиометриското опишување на реакцијата, иако, директно или индиректно, се појавува во механизмот и во брзинскиот израз. Катализаторот, во стехиометриска смисла, не е реактант или продукт на реакцијата.

3) Количината на катализаторот не се менува додека трае реакцијата, иако може да се случат некои промени на неговите својства (облик, деактивација и сл.).

4) Катализаторот нема влијание врз хемиската природа на продуктите на реакцијата. Ова особено е важно кога се работи за комплексни реакции (се случуваат повеќе реакции истовремено и се создаваат повеќе продукти): катализаторот влијае само на селективноста на таа комплексна реакција (селективно ја забрзува реакцијата која води до саканиот продукт).

5) Согласно со точката 4 катализаторот не влијае на термодинамичкиот афинитет на дадената реакција. Ова значи дека влијае на брзината на реакцијата, но не и на тенденцијата таа реакција да се случува. Не влијае ниту на промената на слободната енергија ниту на рамнотежната константа.

6) Бидејќи катализаторот го забрзува достигнувањето рамнотежа, тоа значи дека мора да ги забрзува и правата и повратната реакција. На пример, металите се добри катализатори и за хидрогенација и за дехидрогенација!

7) Иако е коректно да се каже дека катализаторот не е вклучен во стехиометријата и термодинамиката на реакцијата, тој е вклучен во механизмот на реакцијата. Се случува забрзување на реакцијата затоа што катализаторот го обезбедува полесниот пат по кој од реактанти се доаѓа до продукти: генерално, овој пат подразбира формирање интермедијати помеѓу катализаторот и реактантот или реактантите, следено со создавање на продукт или продукти и регенерација на катализаторот. Полесниот пат е придружен со пониска енергетска бариера, односно со пониска активациона енергија.

8) Катализата е специјален тип на затворен секвенцијален реакционен механизам. Во таа смисла, катализаторот е супстанција која е вклучена во степените на реакциониот механизам, но се регенерира по формирањето на продуктот или продуктите и станува подготвена за учество во нареден каталитички циклус.

За да се издвои типот на катализа што е предмет на овој дел, упатно е да се разграничат различните типови катализа.

Врз основа на природата на супстанцијата одговорна за каталитичката активност, катализата може да биде:

1) **Молекуларна катализа.** Изразот молекуларна катализа се користи за да се опишат каталитички процеси во кои катализаторот го претставуваат идентични молекули, атоми, јони. Примери кога како катализатори се јавуваат молекули се ензимите (биохемиски реакции), органско-металните катализатори – метални комплекси (полимеризациона катализа, производство на изобутилалдехид, производство на лекови, хемија на храна), молекулата на јод (декомпозиција на диетилетер) и др. Атомот на хлор е одговорен за деструкција на озонот во стратосферата; јоните на јод го катализираат распаѓањето на водороден пероксид во воден раствор, додека цијанидните јони ја забрзуваат димеризацијата на бензалдехид. Естерификацијата и хидролизата се примери за молекуларна катализа од типот киселинска/базна. Молекуларната катализа најчесто е и хомогена катализа (реакции во гасна или во течна фаза), но исто така може да се примени и во хетерогени системи (полимеризациона катализа, ензимска катализа, алкилација во петрохемиската индустрија и други). Кинетиката на молекуларната катализа (механизам и брзински

израз) зависи од тоа дали таа е хомогена или хетерогена. Но во секој случај катализаторот претставува идентични молекули/јони/атоми, кои се вклучени во реакционите степени на каталитичката реакција. Тие се каталитичките или активните места каде што се случува реакцијата. И бидејќи сите тие се идентични, секој степен во механизмот е елементарен, бимолекуларен или мономолекуларен. Изразот за вкупната брзина на процесот се изведува од кинетичките изрази за поединечните степени, од кои секој е со елементарна кинетика како кај хомогените реакции. Сите степени во хомогената молекуларна катализа го вклучуваат катализаторот: сите тие се хемиски!

2) Површинска катализа. Зборот површинска сам по себе упатува на цврста фаза, а тоа е катализаторот. Реакцијата се одвива на површината на цврстата фаза, а одговорни за каталитичката активност се површинските атоми (метали) или молекули (метални оксиди или други активни супстанции). Тоа се активните места. Затоа цврстата фаза треба да е со облик што ќе даде колку што е можно повеќе активни места на површината по единица волумен на катализаторот. Како резултат на својствата на површината, овие активни места на катализаторот, за разлика од молекуларната катализа, се со различни својства, па според тоа и со различна реактивност. Но реакциониот механизам на површинската катализа обично не е познат во доволно детали за да може да се направи разлика во реактивноста на активните места. Затоа за поставување на механизмот на каталитичката површинска реакција најчесто се користи симплифициран приод, а тоа е претпоставката дека сите активни места се од ист тип. Изразот за вкупната брзина на површинската катализа, со оглед на комплексниот механизам, се добива преку претпоставени (моделни) механизми и експериментални мерења.

3) Ензимска катализа. Ензимите се протеини, полимери на аминокиселините, кои катализираат реакции во живи системи – биохемиски и биолошки реакции. Ензимските системи можат да бидат колоидни, што значи помеѓу хомогени и хетерогени. Ензимската катализа обично претставува молекуларна катализа. Но процес во ензимски имобилизирани системи претставува површинска катализа. Поради специфичностите на ензимските

процеси во однос на хемиските каталитички процеси, тие се обработуваат посебно.

4) Автокатализа. Кај некои реакции еден од продуктите дејствува како катализатор: брзината на реакцијата на почетокот расте со порастот на концентрацијата на продуктот катализатор, евентуално поминува низ максимум и потоа опаѓа со потрошувачката на реактантот. Ова е автокатализа и нејзиното кинетичко однесување на почетокот честопати се опишува како „абнормална“ кинетика. Во брзинскиот израз за автокаталитичките реакции, последично, се појавува и концентрацијата на продуктот катализатор со позитивен експонент. Карактеристичната кинетика на автокаталитичките реакции има важна улога при изборот на реакторот. Примери за автокаталитички реакции се реакциите на декомпозиција во гасна или во течна фаза (на пример декомпозиција на етилјодид), хидролизата на естери, некои биохемиски реакции и други. Автокатализата е најчесто хомогена катализа. Каталитичкото дејство на еден од продуктите на реакцијата привидно е во контрадикција со тврдењето: „Катализаторот не се појавува во стехиометрското опишување на реакцијата, иако, директно или индиректно, се појавува во механизмот и во брзинскиот израз. Катализаторот, во стехиометриска смисла, не е реактант или продукт на реакцијата“. Меѓутоа, каталитичката активност на продуктот (зголемување на брзината на реакцијата) е последица на неговото формирање, а не обратно!

Врз основа на бројот на фазите во системот, се разликуваат два типа катализа:

1) Хомогена катализа. Кај хомогената катализа реактантите и катализаторот се во иста фаза. Хомогена катализа се реакциите на декомпозиција на многу супстанции во гасна фаза (на пример декомпозицијата на диетилен и ацеталдехид во присуство на јод), потоа реакциите во течна фаза, од кои естерификацијата катализирана со минерални киселини е класичен пример за киселинско-базна катализа, додека органско-металните катализатори растворливи во различни течности се примери за многу хомогени каталитички системи. Хомогената катализа е молекуларна катализа, но обратното не е неопходно точно. Изразот за вкупната брзина на реакцијата кај хомогената молеку-

ларна катализа вклучува само хемиски брзински степени. Околу 20% од сите каталитички комерцијални процеси се системи со хомогена катализа.

2) Хетерогена катализа. Во овој тип катализа катализаторот и реактантите се во различни фази. Има многу примери за реакции во гасна фаза катализирани од цврст катализатор. Класичен пример е оксидацијата на SO_2 во присуство на цврстиот V_2O_5 . Во хетерогена катализа спаѓаат и реакциите во две течни фази, на пример кополимеризацијата на стирен и бутадиен, кога јаглеродородите ја формираат едната фаза, додека водниот раствор на органски пероксид како катализатор е другата фаза. Хетерогената катализа може да биде молекуларна (катализаторот го претставуваат исти молекули – активни места, на пример метален комплекс, а катализата се одвива со интеракцијата помеѓу нив и цврстата фаза, на пример полимерот) или површинска. Површинската катализа е хетерогена, но обратното не е неопходно точно. Но важната импликација на хетерогената катализа е дека сите степени во комплексниот механизам не се хемиски, па изразот за вкупната брзина за хетерогена катализа може да ги вклучува и ефектите од брзините на физичките степени (брзини на пренос на продуктите и реактантите). Приближно 80% од комерцијалните каталитички процеси вклучуваат хетерогена катализа.

Во поглавјата што следат се разгледува само хетерогената (површинска) катализа. Во понатамошниот текст ќе се користи само терминот *хетерогена катализа*.

2.1. Својства и типови на цврсти катализатори

Структурата, изведбата и својствата на цврстите катализатори можат да бидат многу различни. Со цел да се направи избор на цврст катализатор за кој ќе биде анализирана и поставена кинетиката (механизам и брзински израз) на хетерогената каталитичка реакција, најнапред ќе бидат накусо претставени својствата и типовите на цврстите катализатори.

Веќе е кажано дека хетерогената каталитичка реакција се одвива на површината на цврстата фаза и дека одговорни за каталитичката активност се површинските активни места, поради што цврстата фаза треба да е со структура или изведба што ќе обезбедува голема меѓуфазна површина.

Комбинирајќи ги својствата и структурата или изведбата на цврстите катализатори, тие можат да се класифицираат според структурата и односот на активната компонента наспроти носачот на катализаторот, од една страна, и според типот или класата на реакцијата, од друга страна.

Според првата класификација се разликуваат следниве типови цврсти катализатори:

1) Порозни катализатори. Овој тип катализатори подразбира структура на цврстата фаза со многу фини пори чија-што површина е несразмерно поголема од надворешната површина. На пример, порозниот Si-Al-катализатор, што се применува за крекување, е со волумен на порите од $0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$, со среден радиус на порите од 4 nm и дава вкупна површина на пори од $300 \text{ m}^2/\text{g}$ катализатор. Големата површина на порите обезбедува високи брзини на каталитичката реакција во внатрешноста на цврстиот катализатор. Примери за порозни катализатори се: Ni- катализатор на Raney што се применува за хидрогенација на растителни и животински масла, Pt-Al₂O₃-катализатор што се применува во реформинг-процесот на тежок бензин, активирано железо во процесот на синтеза на амонијак и други. Порозната структура на овие катализатори се постигнува со примена на одредени процеси при нивната подготовка.

2) Молекуларни сита. Цврстите катализатори со мали и со одредена големина пори (молекуларна димензија), кои во својата внатрешност пропуштаат само мали молекули на реактантот/реактантите, а спречуваат во нив да навлезат поголеми молекули, се познати како молекуларни сита. Материјали со ваков тип пори можат да се произведат од природни супстанции какви што се некои глини и зеолити, но можно е целосно да се произведат и по синтетички пат. Молекуларните сита се типичен пример за катализатори со селективна моќ: пропуштајќи ги само молекулите на реактантите со одредена големина до каталитич-

ки активната површина, тие овозможуваат забрзување и висок досег на ориентирана реакција во која тие учествуваат. Тоа е реакцијата која води до саканиот продукт, што значи дека катализаторот молекуларно сито ја зголемува селективноста во однос на саканата реакција. Овие катализатори, според тоа, се применуваат во комплексни реакциони системи кога под одредени услови со истите реактанти се случуваат истовремено повеќе реакции. Типичен пример за примена на молекуларните сита се каталитичките крекувања на јаглеводородите од нафта.

Порозните катализатори и катализаторите молекуларни сита се во облик на честици со различна форма, големина и порозност. Зависно од типот на реакторот и процесот за кој се користи порозниот катализатор, честите на катализаторот ќе претставуваат фиксен слој, флуидизиран слој или ќе се движат заедно со флуидната фаза на реакционата смеса (како фино хомогенизирана суспензија). Консеквентно, димензиите на честите од катализаторот ќе се движат помеѓу прашина и големина од редот на (cm).

3) Монолитни катѡализајѡри. Кога цврстиот катализатор е многу активен, при неговата изведба нема потреба од креирање дополнителна површина преку порозна градба. Материјалите со ваква каталитичка активност се изработуваат како монолитни: површината за каталитичката реакција е само нивната надворешна површина. Овој тип катализатори се применуваат тогаш кога е особено важно да се намали падот на притисокот низ реакторот и кога процесот се одвива со одведување топлина. Типичен пример за монолитни катализатори се платинскиот катализатор за оксидација на амонијак со градба како свила, како и каталитичките конвертори за оксидација на полутанти во автомобилите (катализаторот е во облик на сита од тенки жици или како саќе за пчелин мед).

4) Поделбата на цврстите катализатори според односот активна компонента/носач на катализатор подразбира *катѡализајѡри со носач* и *катѡализајѡри без носач* на активната компонента.

Катѡализајѡриѡе со носач подразбираат дека мала количина активна компонента (катализатор) е диспергирана во по-

малку активна супстанција наречена носач на катализатор, која е обично со порозна структура. Активната компонента најчесто е чист метал или метална легура. Примери за овие катализатори се: Pt-Al₂O₃-катализатор што се користи во реформинг-процесот на тежок бензин, V₂O₅-SiO₂-катализатор за оксидација на SO₂ во SO₃ и други.

Најголемото учество во **катализаторите без носач** е претставено од активната компонента, додека остатокот се однесува на мали количини на промоторите со кои се зголемува нивната активност. Примери на овој тип катализатори се активирани железни во процесот на синтеза на амонијак, платински катализатор во процесот на оксидација на амонијак, Si-Al-катализатор во производството на бутадиен и други.

На ова место треба да се нагласи дека катализаторите не ја задржуваат својата активност на исто ниво за бесконечен период. Тие се предмет на **деактивација**, што подразбира намалување на активната компонента со времето на употреба во соодветниот каталитички процес. Деактивацијата на катализаторот може да биде резултат на (1) **отровување**, што подразбира промена на структурата на површината на катализаторот; (2) **застарување**, што подразбира формирање депозити од нежелни продукти врз активните места; (3) создавање **кокс** врз активните места (каталитички крекувања). Деактивацијата на катализаторите може да биде многу брза (на пример флуид-каталитичкото крекување) или може да биде многу бавна (автомобилските каталитички конвертори).

За да се направи **класификација на цврстите катализатори според нивната реактивност**, потребно е најнапред да се разбере што ја забрзува (катализира) реакцијата, односно што се случува на цврстата површина на катализаторот.

Ако одговорна за забрзување на реакцијата е површината на цврстиот катализатор, односно активните места на површината на катализаторот (надворешна површина и внатрешна површина – површина на пори), тогаш, за воопшто да се случи таа хетерогена каталитичка реакција, најмалку еден, а најчесто сите реактанти мораат да се најдат на таа површина. Тогаш се

припојуваат/поврзуваат/атсорбираат на неа. Каков е типот на овој процес кај хетерогените каталитички реакции?

Кога поврзувањето на реактантот или реактантите на цврстата површина е *физичка адсорпција*, привлечните сили помеѓу реактантните молекули или атоми и цврстата површина се слаби (Van der Waals-ови сили). Процесот е егзотермен со ниска вредност на топлината на адсорпција (1–15 kcal/mol) и со голема осетливост на температурата. Физички адсорбираната количина значително опаѓа со порастот на температурата и над некоја критична температура количината адсорбирани реактантни молекули или атоми е многу мала.

Типот на адсорпција која е одговорна за катализирање (забрзување) на реакцијата е *хемисорпција*. Ова значи дека молекулите или атомите на реактантите се поврзуваат со цврстата површина преку ковалентна хемиска врска од ист тип каква што е врквата помеѓу атомите во молекулите. Според тоа, активните места на цврстата површина на катализаторот мораат да обезбедат одредени структурни барања за да ги привлечат и хемиски адсорбираат реактантните молекули или атоми. Оттука произлегуваат неколку теории со кои се објаснуваат феномените на површината на катализаторот. Хемисорпцијата, односно формирањето површински комплекси помеѓу реактантните молекули или атоми и катализаторот, вклучува трансфер на електрони што имплицира дека електронската природа на катализаторот е несомнено важна. Хемиски адсорбираните молекули или атоми, односно површинските комплекси, стануваат многу реактивни. На пример, дехидрогенацијата на *n*-бутен до бутadiен и водород се изведува на висока температура во присуство на катализаторот Cr-Al-оксид. Хемиски адсорбираната молекула на бутенот врз активните места на катализаторот е реактивниот површински комплекс. Овој комплекс понатаму се трансформира во продуктите на реакцијата преку формирање на интермедијарни површински комплекси и адсорбирани продукти. Или, при синтеза на метанол од CO и H₂ во присуство на метален катализатор (Pd), реактивен површински комплекс е хемиски адсорбираниот CO. Но паладиумот е способен да ја раскине водородната врска и хемиски да адсорбира атомарен водород. Дури потоа, по одреден механизам, се случува синте-

зата на адсорбираните реактанти до метанол. И во двата примера крајните продукти се добиваат низ повеќе степени кои, покрај хемисорпцијата на реактантите (површински комплекс реактант – активно место), ги подразбираат и адсорбираните интермедијарни површински комплекси и продуктите во адсорбирана состојба. Со правилен избор на катализатор треба да се обезбеди јачината на хемисорпцијата на секој учесник во сложениот механизам да биде таква да го овозможува затворениот секвенцијален реакционен механизам. Хемисорпцијата е егзотермен процес, но со топлини на адсорпција од редот на топлината на хемиските реакции 10–100 kcal/mol. Бидејќи каталитичките реакции ја подразбираат хемисорпцијата, тоа значи дека реакцијата треба да биде изведена во температурен интервал во кој хемисорпцијата на реактантите е значителна.

Бидејќи хемисорпцијата е неопходен степен во каталитичките реакции, јасно е дека количината на адсорбирани реактантни молекули или атоми ќе зависи од расположливата за реакција површина на катализаторот и консеквентно од бројот на активните места, па затоа, за одржување на високите брзини на каталитичката реакција, ќе биде потребна голема меѓуфазна површина. Зависно од активноста на катализаторот, таа голема меѓуфазна површина во одредени ситуации ќе биде круцијална!

За дефинирање на активните места на површината на цврстиот катализатор, а со оглед на квалитативниот до тука опис на катализата и катализаторите, како и описот на неопходната хемисорпција, најчесто се користи Taylor-овиот приод, кој се смета за исклучителен придонес во теоријата на катализата. Според овој приод реакцијата не е катализирана по целата цврста површина, туку само на одредени места кои Taylor ги нарекол *активни места или центри*. Овие места ги опишува како незаситени атоми во цврст катализатор, кои се резултат на нерегуларности на површината, дислокации, атомска структура на зрното (кристалот) на активната компонента, пукнатини надолж границите на зрната и сл. Други истражувачи укажуваат и на дополнителни својства на цврстата површина како важни за активноста на катализаторот. Сето ова укажува на различна реактивност на активните места, односно нивна различна способност за хемисорпција или создавање површински комплекси.

Но упростената претпоставка дека за ист катализатор активните места се од ист тип, и покрај фактот дека ситуацијата е многу покомплексна, обично се користи при креирање на моделите за механизмот на каталитичките реакции. Затоа активните места на катализаторот наједноставно треба да се разберат како места каде што се формираат (1) реактивните површински комплекси (хемиски адсорбирани реактантни молекули или атоми) и (2) интермедијатите (адсорбирани интермедијарни површински комплекси), кои се доволно долго стабилни за да реагираат понатаму. На активните места на катализаторот се и создадените продукти. Тие се адсорбирани со врска чија јачина ја обезбедува нивната готовност да го напуштат активното место.

Од овој сосема кус квалитативен опис на активните места, а со цел понатаму да се опише кинетиката на хетерогената површинска катализа (механизам и брзински израз), ***активното место или центар ќе го дефинираме како точка на каталитичката површина која може да формира хемиска ковалентна врска со адсорбираната молекула или атом.***

Конечно, според типот или класата на реакцијата, катализаторите се класифицираат на следниве групи: *метални катализатори, метални оксиди, кисели или со киселина претвирани катализатори, молекуларни сииа, метални хлориди, метални фосфати*. Треба да се нагласи дека за некои каталитички реакции е потребна комбинација од два типа активни места односно катализатори. Овој тип мешани катализатори се со двојна функција, па се нарекуваат *бифункционални катализатори* и, со оглед на нивната изведба, може да се сместат во која било од четирите групи од првата класификација.

Еве како изгледа поврзаноста на класите реакции и катализаторите кои се применуваат за секоја класа:

1) Реакции на хидрогенација и дехидрогенација. Ова се реакции кои вклучуваат водород како реактант или продукт. Како мошне активни катализатори се покажале *металиите* со една вакантна *d*-орбитала по атом. Значи, активните места се атомите на металот! Овој услов обезбедува доволно силна ковалентна врска помеѓу катализаторот и реактантите или продуктите или и едните и другите, но не толку за да ги задржи, кој

било од нив, целосно во адсорбирана состојба. Кога тоа би се случувало, реакцијата или не би се одвивала до создавање продукти или продуктите би останувале адсорбирани на катализаторот. Металите катализатори што ги исполнуваат овие барања се Co, Ni, Pt, но и Rh, Ru, Os, Pd, Ir. Покрај металите, за оваа класа реакции како активни се покажале и *металните оксиди* на Cr, Mo, Cu, Zn, како и некои *фосфати* и *сулфиди*. Реакциите на дехидрогенација се фаворизирани на високи температури (над 600°C), додека реакциите на хидрогенација на пониски температури. Примери: 1) реакциите во кои се создаваат повеќе двојни C-C врски, како што е дехидрогенација на бутен до бутadiен, се одвиваат во присуство на Cr₂O₃ или Ca-Ni-фосфат; 2) за реакциите на дехидрогенација на нафтени и за циклизација и ароматизација на нормални парафини се користат комбинирани Pt-Al₂O₃ катализатори (ова е реформинг-процес на тежок бензин); 3) за дехидрогенација на алкохоли до алдехиди предност имаат оксидите на бакар; 4) за синтеза на метанол (хидрогенација) се користи комбинација од оксидите на Zn-Cr-Cu; 5) реформингот на метан до водород и јаглеродни оксиди се изведува во присуство на Ni како катализатор; 6) за хидродесулфуризација на деривати од нафта се користат оксидите на Co и Mo или Ni-сулфид; 7) синтезата на јаглеводороди (Fischer-Tropsch-ов процес) се изведува во присуство на Co или претходно третиран железен оксид; и многу други примери.

2) Реакции на хидратација и дехидратација. Катализаторите за оваа класа реакции треба да ги исполнуваат барањето за силен афинитет спрема водата: за хидратација да адсорбираат реактантни молекули на вода, додека за дехидратација водата да се појави како адсорбиран продукт. За хидратација на етилен до етанол (синтеза на етилалкохол) или пак за дехидратација на алкохоли до олефини како катализатори се користат Al₂O₃, фосфорна киселина или нејзините соли на инертен носач, или пак гелови од SiO₂-Al₂O₃, некои глини. Според тоа, катализаторите за оваа класа реакции се *кисели катализатори*. Ако пак киселиот катализатор се замени со метален, тогаш на алкохолите би им се случувала дехидрогенација до соодветен оксид (на пример, етанолот би се разложил до етиленоксид и водород!).

3) Реакции на алкилација и деалкилација/крекување. За реакциите од оваа класа се користат *кисели катализатори* (синтетички или природни зеолити, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, претходно киселински третиран монтморилонит или друга глина, AlCl_3 и комбинации со киселини – HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4). На пример, за процесот алкилација со кој се добива повеќе бензин во рафинериите се користи AlCl_3 заедно со мали количини HCl ; истиот катализатор се користи за алкилација на бензен со етилен, при што се формира стирен; во каталитичките крекувања на нафтени фракции се користат синтетички или природни зеолити; крекувањето на кумен (пропилбензен) до бензен и пропилен, итн. Од примерите се гледа дека оваа класа реакции се особено важни во петрохемиската индустрија. *Киселиите катализатори* дејствуваат како Lewis-ова киселина (акцептор на електрони) или Bronsted-ова киселина (донор на протони). Во нивно присуство јаглеводородите формираат реактивни карбониум-јони (интермедијати), кои потоа ја продолжуваат реакцијата. Ако се направи комбинација *кисел + метален катализатор* (бифункционален), на пример во случајот на кумен, тогаш предоминантна би била дехидрогенацијата на кумен до метилстирен и водород, бидејќи клучна улога ќе игра металниот активен центар.

4) Реакции на изомеризација. Катализатори за оваа класа реакции се киселински третиран Al_2O_3 или некој од другите *кисели катализатори*. Типичен пример е процесот изомеризација во рафинериите кој се користи за да се добие производ со разгранета структура која се одликува со повисок октански број. Изомеризационите реакции се вклучени и во реформинг-процесот на тежок бензин, но се интересни и во петрохемијата (на пример, балансот помеѓу изомерите на ксилен). Се покажува дека комбиниран *метален + кисел* катализатор (бифункционален) е подобар избор. Така киселите активни места на Al_2O_3 се одговорни за изомеризација на јаглеводородот во неговата незаситена форма, додека металните атоми на површината се одговорни како за претходната дехидрогенација на заситениот јаглеводород така и за, по изомеризација, завршниот степен на хидрогенацијата на формираниот незаситени изомер.

5) Реакции на халоѓенирање и дехалоѓенирање. Иако овие реакции се изведуваат и без присуство на катализатор,

сепак, кога е потребно да се обезбеди адекватна селективност спрема саканиот продукт или реакцијата да се изведе при пониска температура, се користи катализатор. Типични катализатори се *хлориди* или *флуориди* на Cu, Ag, Zn, Hg, додека типичен претставник на овие реакции е хлорирањето на метан. Реакционата шема е комплексна, бидејќи халогенацијата може да оди до тетра-хлорметан! Оттука потребата од селективен катализатор.

6) Реакции на оксидација. Катализатори за реакциите на оксидација се *металиите* и *металниите оксиди*: Ag, Cu, Pt, Fe, Ni и нивните оксиди, како и V_2O_5 и MnO_2 . На пример, за оксидација на етилен до етиленоксид се користи Ag-катализатор, додека за оксидација на SO_2 во SO_3 се користи V_2O_5 . За реакциите со кои се добиваат алдехиди (оксигенолиза на врската C-H во алкохолите) предност имаат бакарот и среброто, односно нивните оксиди. За оксидација на амонијак до азотмоксид се користи Pt-катализатор.

Како квантитативен показател за **активноста на катализаторот** (од која било класификација) се користи **фреквенцијата на искористеност на активното место** (turnover frequency). Нумеричката вредност на овој показател го дава бројот на реактантни молекули или атоми кои реагирале, односно колку што сукцесивно окупирале едно исто активно место во една секунда. Вредноста на оваа фреквентност се движи во широка рамка (0,0001 – 100 моллекули/(активно место $\times$ s)) зависно од типот на катализаторот, класата и условите под кои се изведува реакцијата. Ако пак сакаме да ја определиме **реактивноста на катализаторот**, тогаш тоа е нумеричка вредност што се добива од производот на фреквентноста и бројот на активни места по единица маса или волумен катализатор. Вториот множител е карактеристика на катализаторот. Според тоа, реактивноста е бројот на молекули или атоми кои би реагирале по единица маса или волумен катализатор во една секунда под услов за реакција да биле употребени сите активни места на катализаторот.

2.2. Квалитативен опис на степените што се вклучени во хетерогена површинска каталитичка реакција

Веќе на неколку места беше нагласено дека во овој дел ќе бидат разгледувани само каталитичките реакции во присуство на цврст порозен катализатор. Притоа порозната структура може да се однесува на целиот катализатор (на пример киселите катализатори, зеолитите, активираното железо и други) или пак на порозниот носач (на пример Pt врз Al_2O_3 , V_2O_5 врз SiO_2 и други). Во двата случаја катализаторот е во форма на честици со различен облик и големина. Тие се сместуваат во реакторот во вид на слој кој може да биде фиксен или флуидизиран или движечки. Каков ќе биде слојот на катализаторските честици е во доменот на типот на реакторот и начинот на обезбедување контакт помеѓу цврстата фаза и флуидната фаза на реактантите и продуктите. Тоа, пак, што е потребно за воопшто да се дизајнира или анализира работата на реакторот за хетероген катализиран процес, или едноставно каталитичкиот реактор, е математичката форма за брзината на реакцијата што се одвива на површината на цврстиот катализатор. Таа математичка форма е брзински израз кој ќе биде одраз на механизмот на каталитичката реакција. Принципите што ги знаеме за кинетиката на хомогените реакции се валидни и за хетерогените реакции! Разликата е дека во вториов случај концентрациите и температурата вклучени во брзинските изрази мораат да се однесуваат точно на местото каде што се случува реакцијата. Веќе знаеме дека реакцијата на површината на катализаторот се случува само ако ѝ претходи транспорт на реактантните молекули или атоми до активните места што се распределени по таа цврста површина (надворешната површина на каталитичките честици, а особено површината на сидовите на порите внатре во честичите) и формирање површински комплекси (хемисорпција). Според тоа, условите околу реакционото, односно активното место или центар не кореспондираат со условите околу каталитичката честица. Локалните услови тешко дека можат да се мерат, но тоа што може да се направи е да се заменат со услови што можат да се мерат, а тоа се условите во струјата на реакционата смеса. Ова е веќе методологијата со која се стасува до

брзински израз или кинетичка равенка која ќе кореспондира со вкупната брзина на каталитичката реакција, односно која ќе ги вклучува сите степени во сложениот механизам. Целта е, на ова место, сите тие степени да се опишат квалитативно. За тоа како се доаѓа до употребливата математичка форма на брзинскиот израз ќе стане збор во поглавјата што следат.

Во моментот ќе се определиме за цевен каталитички реактор со фиксен слој од каталитички честици. Понатаму, претпоставувајќи дека секоја честичка во слојот обезбедува исти услови за реакција, се концентрираме на една честичка од слојот и следиме што се случува со реактантните молекули или атоми кои се наоѓаат во нејзина близина: 1) Тие патуваат, односно се пренесуваат од струјата на реакционата смеса до надворешната површина на каталитичката честичка. Ова е трансфер на реактантите од струјата на реакционата смеса низ граничниот слој околу каталитичката честичка до нејзината надворешна површина. Да претпоставиме дека се нашле над отворот на некоја од порите. 2) Следно е дека влегуваат во пората и се движат низ неа. Ова сега е трансфер на реактантите низ флуидната фаза во порите на каталитичката честичка. 3) Што се случува на нивниот пат низ порите? Користејќи го Taylor-овиот природ, според кој реакцијата не е катализирана по целата цврста површина, туку само на одредени места, а тоа се *активните места*, или *центри*, следува дека, кога реактантните молекули или атоми ќе се најдат во близина на такви места, тие ќе се атсорбираат на нив со хемиска ковалентна врска: ќе се создаваат површинските комплекси реактант/активно место. За реакции што вклучуваат повеќе од еден реактант можни се две ситуации: различните реактанти да се атсорбираат истовремено или, на пример, еден реактант да се атсорбира, а другиот да дејствува од флуидната фаза во порите. 4) Површинските комплекси се реактивни, па ќе се случува хемиска реакција на површината помеѓу атсорбираните молекули или атоми. Можна е и реакција помеѓу атсорбирани и слободни реактантни молекули! Ќе се создаваат продукти кои ќе бидат во атсорбирана состојба, но се можни и продукти кои веднаш ќе се најдат слободни во флуидната фаза во пората. До тука го следевме патот на реактантите. Понатаму, треба да се следи патот на продуктите за да се затвори кругот со

појдовните реактантни молекули или атоми. 5) Создадените продукти што се во адсорбирана состојба се со таква врска која овозможува нивна десорпција. 6) Ослободените (десорбирани) молекули на продуктот/продуктите патуваат низ пората до отворот на површината на честицата. Ова е трансфер на продуктите низ флуидната фаза во порите на каталитичката честица. 7) Кога продуктите ќе стигнат до работ од пората, на надворешната површина на каталитичката честица, поминуваат низ граничниот слој на флуидот и се вклучуваат во струјата на реакционата смеса. Ова е трансфер на продуктите низ граничниот слој. Трансферот на реактантите и продуктите низ граничниот слој и низ порите е спонтан пренос на маса, за којшто погонска сила се концентрациските разлики кои се создаваат поради случувањето на реакцијата.

Квалитативниот опис на целокупниот каталитички процес по кој се одвива хетерогена каталитичка реакција како затворен круг од различни степени е **сложениот реакционен механизам**. Тоа е затворена секвенција од седум индивидуални степени.

Во табелата 1 се претставени степените вклучени во општ случај на хетерогена каталитичка реакција во порозен катализатор, додека шематскиот приказ даден на сликата 1 се однесува на каталитичка изомеризација $A \rightarrow B$.

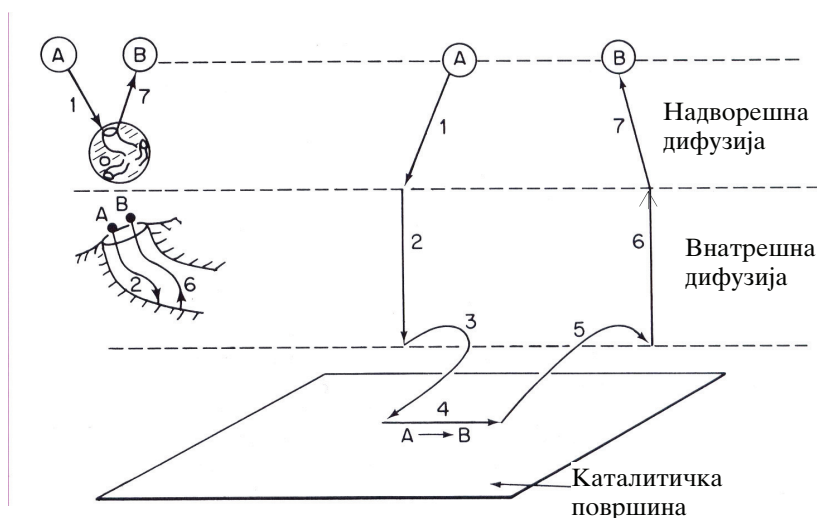
Избраниот пример прикажан на сликата 1 вклучува само два учесника во каталитичката реакција: еден реактант и еден продукт. Согласно пак со прикажаното во табелата 1 се случуваат точно тие 7 степени: два степенa со трансфер на реактантот A (надворешна и внатрешна дифузија), три степени со случувањата на каталитичката површина (адсорпција, реакција, десорпција) и два степенa со трансфер на продуктот B (внатрешна и надворешна дифузија). Но постојат многу варијанти на примена на табелата 1. На пример, ако реакцијата вклучува два реактанта, секој од нив може, но не мора, да ги помине 7-те степени! Потребно е за секоја анализирана каталитичка реакција внимателно да се состави секвенција од степените вклучени во таа реакција, бидејќи тоа е патот по кој се откриваат факторите кои имаат најголемо влијание врз текот на реакцијата и по кој се доаѓа до изразот за вкупната брзина на процесот.

Табела 1

Системи вклучени во хетерогена каталитичка реакција

-
- | |
|--|
| 1. Трансфер на реактантот/реактантите од струјата на реакционата смеса до надворешната површина на каталитичката честица (пренос на маса низ граничниот слој флуид околу каталитичката честица, или <i>надворешна дифузија</i>). |
| 2. Трансфер на реактантот/реактантите низ флуидната фаза во порите на каталитичката честица: од влезот во порите до непосредна близина на активните места на внатрешната каталитичка површина образувана од порите (пренос на маса со дифузија, или <i>внатрешна дифузија</i> , односно дифузија во пори). |
| 3. <i>Абсорпција</i> на реактантот/реактантите врз активните места распределени на внатрешната површина (создавање површински комплекси реактант/активно место со хемисорпција). |
| 4. Реакција на површината на катализаторот (<i>реакција во абсорбирана состојба</i>). |
| 5. <i>Десорпција</i> на создадените продукти од активните места на површината. |
| 6. Трансфер на продуктите низ флуидната фаза во порите: од активното место на внатрешната површина на порите до нејзиниот излез на надворешната површина на честицата (<i>внатрешна дифузија</i>). |
| 7. Трансфер на продуктите од надворешната површина на каталитичката честица кон струјата на реакционата смеса (<i>надворешна дифузија</i>). |
-

Забелешки: 1) Кај порозните катализатори внатрешната површина образувана од порите во каталитичката честица е несразмерно поголема од нејзината надворешна површина. Како резултат на тоа, бројот на активните места на надворешната површина е занемарлив во однос на оние распределени по внатрешната површина. Природно е во вакви околности да се занемари случувањето на 3., 4. и 5. степен на надворешната површина на каталитичките честици и површинската реакција да се лоцира само во внатрешноста на честицата! 2) Кај монолитните катализатори степените кои се однесуваат на внатрешната дифузија се исклучуваат!



Сл 1. Шематски приказ на степените вклучени во хетерогена каталитичка изомеризација $A \rightarrow B$.

Заклучок за механизмот на хетерогената каталитичка реакција, согласно со табелата 1, е дека степените вклучени во затворената секвенција можат да се поделат на две групи:

а) дифузиони степенени (или физички, односно степени на пренос на маса): првиот, вториот, шестиот и седмиот степен, и

б) реакциони степенени (или хемиски степени): третиот, четвртиот и петтиот степен.

Заедно со оваа поделба на физички и хемиски степени, неопходно е на ова место да се нагласи дека првиот, третиот, четвртиот, петтиот и седмиот степен се стриктно консекутивни. Тоа значи дека може тие да се разгледуваат поединечно и да се комбинираат по аналогија на серија од електрични отпорници. Но не може вториот и шестиот степен целосно да се издвојат како посебни. Ова е така бидејќи растојанието што го поминуваат реактантните/продуктните молекули до/од активното место и отпорот што го совладуваат притоа не се исти за секоја молекула: активните места се распределени по целата површина на сидовите на порите! Ова има важна консеквенција во расчленувањето на сложениот механизам на каталитичката реакција заради квантитативно корелирање на брзините на сите степени

во вкупната брзина. А секој степен од секоја група се одликува и математички се опишува со своја брзина. Влијанието на брзините на поединечните степени врз вкупната брзина на хетерогената каталитичка реакција ќе биде одредено, но не мора да биде еднакво: 1) Кога дифузионите степени се многу брзи, тоа значи дека концентрациите на реактантите и продуктите во флуидната фаза во порите во близина на активните места не се битно различни од концентрациите во струјата на реакционата смеса. Тогаш дифузионите степени немаат влијание врз вкупната брзина, па таа е одредена од брзините на хемиските степени. 2) Кога брзините на реакционите степени во споредба со дифузионите се многу големи, вкупната брзина е контролирана од брзините на дифузионите степени. Притоа брзината на преносот на маса низ порите во порозните катализатори (внатрешна дифузија) може битно да влијае на вкупната брзина на процесот, додека влијанието на брзината на преносот на маса низ граничниот слој може да се избегне преку контрола на условите во струјата на реакционата смеса. Разгледувањето на поединечните степени на кои е расчленет механизмот на каталитичката реакција на овој начин, упатува на често и оправдано користениот приод за квантитативна анализа на процесите во хетерогените системи, а тоа е приодот со контролирачки или лимитирачки степен.

Прикажаниот квалитативен опис на механизмот на хетерогената каталитичка реакција и на степените вклучени во неа треба да е добра основа за квантитативна анализа на секој степен поединечно и потоа за корелирање на брзините на сите степени во израз за вкупната брзина на процесот. Впрочем, тоа што на инженерот му е потребно за дизајн на реактор во кој ќе се случува некоја хетерогена каталитичка реакција, е брзински израз, односно математичка форма со која се опишува кинетичкото однесување на реактантот/реактантите во присуство на катализаторот. Бидејќи се работи за сложен механизам, тоа е всушност форма на изразот за вкупната брзина на процесот. Кога брзинскиот израз не е познат, тогаш треба да се изведе преку обработка и анализа на експериментални кинетички податоци. И за разлика од хомогените реакции, каде што брзинскиот израз се синтетизира од експерименталните податоци преку алгебарска форма со степенувани концентрации, кај ка-

каталитичките реакции брзинскиот израз е посложен и е многу тешко да се формулира директно од експерименталните податоци. Во овој случај кинетичката процедура обично го подразбира следниов редослед: *се претпоставува механизам* на реакцијата (согласно со табелата 1), потоа се изведува формата на изразот за вкупната брзина според претпоставениот механизам и, на крајот, експерименталните податоци се обработуваат со изведениот брзински израз. Процедурата се повторува со неколку претпоставки за различни механизми. *За изведба на брзинскиот израз најчесто се користат концепти со ограничувачки член.* Имајќи резултати од повеќе обиди, од една страна се добива формата на брзинскиот израз (онаа за која се добиени најдобри сложувања со експерименталните податоци), а од друга страна се открива реакциониот механизам кој е конзистентен со изразот за вкупната брзина.

Природно е за изведување на изразот за вкупната брзина на каталитичката реакција кинетичката процедура да започне со анализа и математичка формулација на индивидуалните степени кои се случуваат на површината на катализаторот. Тоа се реакциите или хемиските степени: адсорпција, реакција на површина и десорпција. Ваква кинетичка анализа подразбира дека мора концентрациите и температурата што ќе бидат вклучени во брзинскиот израз да се однесуваат на флуидната фаза (реакционата смеса) во близина на местото каде што се случува реакцијата! Според тоа, за воопшто да биде изводлива оваа анализа, мора да се претпостави дека каталитичкиот процес е контролиран од реакциите степени или дека дифузиите степени се многу брзи, така што ни на каков начин не влијаат на вкупната брзина. Со други зборови, мора да се претпостави дека концентрациите и температурата во флуидната фаза во близина на местото каде што се случува реакцијата не се разликуваат битно од нивните вредности во струјата на флуидната фаза (проточни системи) или во флуидната фаза околу каталитичките честички (шаржни системи). Во поглавјата што следат прво ќе бидат изведени изразите за вкупната брзина на каталитичката реакција без ефектите од дифузијата (процеси контролирани од степените на површинската реакција), а потоа во изразот за вкупната брзина ќе бидат вклучени и дифузиите степени.

3. КИНЕТИКА НА ПОВРШИНСКА КАТАЛИЗА

Терминот *површинска катализа* од кинетички аспект ги подразбира реакционите или хемиските степени, а тие се случуваат на површината на катализаторот (надворешна и внатрешна): адсорпција на реактанти, реакција на површина со реактанти во адсорбирана состојба и десорпција на продукти. Секој индивидуален степен во површинската катализа се разгледува посебно и бидејќи тие се строго консекутивни, потоа можат да се комбинираат.

Со цел да се изведе израз за вкупната брзина на реакцијата кој ќе ги вклучува ефектите само од брзинските степени што се случуваат на површината на катализаторот, најнапред се анализира адсорпцијата на реактантите. Ова е хемиски степен во механизмот на каталитичката реакција, бидејќи врската на површинскиот комплекс реактант–активно место е хемиска! Бидејќи хемисорпцијата може да се изведе под услови без да биде проследена со реакција, за овој индивидуален степен во реакциониот механизам на површинската катализа ќе се примени математичко третирање на нерепактивна адсорпција, а потоа следи природната анализа на трите симултани површински степени: адсорпција, реакција и десорпција.

Претпоставките кои ќе се однесуваат на анализата на сите степени кои се случуваат на површината на катализаторот и претставуваат основа за наједноставно објаснување на кинетиката на површинската катализа и моделите за неа (механизам и израз за вкупната брзина) се:

- Површината на катализаторот содржи фиксен број активни места.
- Активните места се опишуваат со Taylor-овиот концепт.
- Сите активни места се идентични, односно сите активни места се енергетски идентични (за бифункционален катализатор оваа претпоставка важи за двете активни компоненти).

- Реактивноста на активните места зависи само од температурата.
- Концентрациите на учесниците во реакцијата и температурата на флуидната фаза во близина на активните места не се разликуваат битно од оние во струјата на флуидната фаза.
- За порозните катализатори односот на бројот на активни места на внатрешната (сидовите на порите) и надворешната површина на катализаторските честички е несразмерно голем.
- За сите индивидуални брзински степени се применува законот за дејство на маса, односно тие се разгледуваат како елементарни и реверзибилни.

3.1. Атсорпција без реакција. Атсорпциони изотерми

Површински катализираната реакција вклучува хемиски врски, што значи дека атсорпцијата на реактантите е хемисорпција. Атсорбираниот реактант понатаму е способен за реакција и за формирање продукти. Овој индивидуален хемиски степен во механизмот на каталитичката реакција математички се третира како нереактивен. Но ова веќе го знаеме. Тоа што е потребно е формата за изразување на брзината на хемисорпција на реактантите. Поаѓајќи од претпоставката дека за секој индивидуален степен се применува законот за дејство на маса, како и од претпоставката за карактерот на активните места – нивната енергетска униформност, произлегува дека за опишување на рамнотежата на хемиската атсорпција теоријата на Langmuir ќе биде оправдана. Податоците за рамнотежна атсорпција обично се претставуваат како *атсорпциони изотерми*. Во графичка форма или како изрази, атсорпционите изотерми ја даваат зависноста помеѓу рамнотежната количина на атсорбираната супстанција (реактант во хемисорпцијата) врз цврстата површина и парцијалниот притисок или концентрацијата на таа супстанција во флуидната фаза при константна температура.

Потребните ознаки и концепти за математичко формулирање на хемиска атсорпција се следните:

$A, B, C, \dots$ – Супстанција што се адсорбира/десорбира (во хетерогената катализа тоа ќе бидат учесниците во реакција, а тоа можат да бидат атоми, молекули или друга комбинација на атоми зависно од околностите и разгледуваната реакција).

$C_A, C_B, C_C, \dots$ – Молска концентрација на $A, B, C, \dots$ во флуидната фаза (течна или гасна/парна) во близина на каталитичката површина, на пример во mol/dm^3 .

$p_A, p_B, p_C, \dots$ – Парцијални притисоци на $A, B, C, \dots$ во флуидната фаза (гасна/парна) во близина на каталитичката површина, на пример во atm .

S – Ознака за едно активно место или центар.

$A \cdot S, B \cdot S, \dots$ – Ознака за еден атом/молекула/друго на $A, B, C, \dots$ адсорбирани на еден активен центар S .

$C_{A \cdot S}, C_{B \cdot S}, \dots$ – Молска концентрација на активните места на површината на катализаторот што се окупирани или на кои е адсорбирана супстанцијата $A, B, C, \dots$ по единица маса на катализаторот, на пример во $\text{mol/g}_{\text{катализатор}}$.

C_t – Вкупна молска концентрација на активни места на површината на катализаторот по единица маса на катализаторот, на пример во $\text{mol/g}_{\text{катализатор}}$.

C_v – Молска концентрација на слободни активни места на површината на катализаторот по единица маса на катализаторот, на пример во $\text{mol/g}_{\text{катализатор}}$.

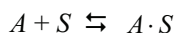
Забелешки:

1) Молските концентрации $C_t, C_v, C_{A \cdot S}$ итн. се изразуваат преку Avogadro-виот број. Тие се бројот на активни центри (вкупен, слободни или окупирани со A, B, C итн.) по единица маса катализатор поделени со Avogadro-виот број:

$$\frac{\text{mol}}{\text{g}_{\text{катализатор}}} = \frac{\text{број на активни центри/g}_{\text{катализатор}}}{6,023 \cdot 10^{23}}$$

2) Биланс на активни центри: $C_t = C_v + C_{A \cdot S} + C_{B \cdot S} + \dots$

3) Претставување на адсорпцијата, на пример на A врз активното место S (стехиометрија на елементарен реверзибилен процес!):



Анализата на експерименталните резултати за хемиската адсорпција на некоја супстанција врз некој катализатор (адсорпција на реактант или реактанти врз активните места на катализаторот или првиот од индивидуалните степени од механизмот на површинската катализа) и изведбата на математичката форма на брзината на адсорпцијата се базираат на претпоставка за нејзиниот модел (на пример моделот според теоријата на Langmuir). Ако адсорпционата изотерма пресметана со моделот се сложува со експерименталните резултати, тогаш можеме да прифатиме дека тој модел ја опишува реалната физичка ситуација во системот. Кога тоа не е случај, причината се бара во непредвидувањето на една или повеќе битни карактеристики за адсорпциониот систем. На пример, за адсорпцијата на водород врз бакарен катализатор во форма на прав се добиени експериментални податоци кои претставуваат речиси идеална форма на растечка крива со плато, која ја претставува зависноста на рамнотежната количина адсорбиран водород од неговиот притисок. Меѓутоа, резултатите од обработка на експерименталните податоци со модел кој претпоставува адсорпција на молекуларен водород (модел со еден активен центар, една молекула водород се адсорбира на еден активен центар) и потоа со модел кој претпоставува адсорпција на атомарен водород (модел со два активни центри, адсорпција на дисоциран водород, односно два атома водород се адсорбираат на два активни центри) се сосема различни. Се покажало дека експерименталните резултати добро се сложуваат со адсорпционата изотерма пресметана со моделот адсорпција на атомарен водород. Или пак друг пример: јаглеродмоноксид се адсорбира како една молекула на еден активен центар кога катализатор е никел, но се дисоцира па се адсорбира како атоми на јаглерод и кислород врз два активни центри кога катализатор е железо. Во двете варијанти на адсорпција на јаглеродмоноксид (два различни катализатори) експерименталните резултати се обработуваат со два различни модели на адсорпција.

Најнапред ќе биде покажано како математички се интерпретира адсорпцијата со моделот со еден активен центар, а потоа адсорпцијата со моделот со два активни центри.

1) Модел со еден активен центар. Нека A е супстанција што треба хемиски да се адсорбира врз активните центри на површината на катализаторот. Оваа супстанција во хетерогената катализа е, на пример, реактантот A кој во близина на површината на катализаторот е во молекуларна форма. Моделот со еден активен центар значи дека една молекула A ќе се адсорбира на еден активен центар. Адсорпцијата на A врз активниот центар S се претставува со равенката



Брзинскиот израз за адсорпција на A се составува согласно со равенката (1) и со претпоставката дека таа одразува стехиометрија на *елементарен реверзибилен процес*. Таа го покажува следново: брзината на правата реакција е пропорционална 1) на концентрацијата на A (колку повеќе молекули на A се во близина на површината на катализаторот толку поголем број од нив ќе атакува на активните центри и, како резултат на тоа, бројот на молекули што ќе се поврзат со активните центри ќе биде поголем) и 2) на концентрацијата на слободни активни центри (молекулите на A се адсорбираат само на слободните активни места, но не и на оние места кои веќе се окупирани со молекули на A ; кога е тоа случај, тие се одбиваат). Според тоа, брзината на градење хемиска врска на A со активните центри, или брзината на адсорпција, е директно пропорционална на производот од концентрацијата на A и концентрацијата на слободните активни места. Концентрацијата на A може да се изрази како молска концентрација, но и како парцијален притисок, што пак зависи од тоа дали A е во течна или во гасна/парна фаза. Можеме да ги запишеме двете варијанти:

$$\text{брзина на адсорпција} = k_A C_A C_v$$

или

$$\text{брзина на адсорпција} = k_A p_A C_v.$$

Брзинската константа k_A е Arrhenius-ова зависност од температурата. Нејзините единици зависат од начинот на изразување на брзината и концентрациите.

Брзината на повратната реакција согласно со равенката (1) е процес од прв ред. Или, десорпцијата на A е директно пропорционална на концентрацијата на активните места окупирани со A :

$$\text{брзина на десорпција} = k_{A,d}C_{A,S}.$$

Брзинската константа $k_{A,d}$ исто така е Arrhenius-ова зависност од температурата, додека нејзините единици зависат од начинот на изразување на брзината и концентрацијата.

Бидејќи адсорпцијата е реверзибилен процес, согласно со равенката (1) *нето-брзината на адсорпција на A* ќе претставува разлика помеѓу брзината на правата реакција (брзина на поврзување, или адсорпција на A со активните центри) и брзината на повратната реакција (брзина на одлепување, или десорпција на A од активните центри). Ќе ја обележиме со $r_{a,A}$ и ќе ја изразиме како:

$$r_{a,A} = k_A C_A C_v - k_{A,d} C_{A,S}$$

или

$$r_{a,A} = k_A p_A C_v - k_{A,d} C_{A,S}.$$

Односот на брзинските константи претставува *адсорпционата рамнотежна константа*:

$$K_A = \frac{k_A}{k_{A,d}}. \quad (3)$$

Константата K_A зависи од температурата на начин кој го диктираат брзинските константи, т.е. како за егзотермен процес: рамнотежната адсорпциона константа опаѓа со порастот на температурата. Единиците на константата ќе зависат од начинот на изразување на концентрациите.

Со комбинација на равенките (2) и изразот (3) се добива вообичаената форма за нето-брзина на реверзибилни процеси (преку брзинската константа за правата реакција и рамнотежната константа):

$$r_{a,A} = k_A \left(C_A C_v - \frac{C_{A \cdot S}}{K_A} \right)$$

или

$$r_{a,A} = k_A \left(p_A C_v - \frac{C_{A \cdot S}}{K_A} \right). \quad (4)$$

Брзинскӣе изрази (2) или (4) се бараната **ма̄ѝема̄ѝичка форма** за изразување на брзината на еден од индивидуалните степени од механизмот на површинската катализа, на **хемиска̄-ѝа а̄ѝсорп̄ѝија со моделот на еден активен центар**.

За тоа како овие изрази се комбинираат со брзините на другите индивидуални степени, со цел да се добие израз за вкупната брзина на хетерогената каталитичка реакција, ќе стане збор во поглавјето 3.5.

Тоа што тука треба да се направи е да се покаже како ќе се примени изведениот брзински израз за хемиска атсорпција на единствената супстанција A (моделот со еден активен центар) за обработка на експериментални рамнотежни податоци. За реверзибилните процеси воопшто рамнотежната состојба е постигната кога нето-брзината на тој процес е нула. Оттука, за математичко изразување на рамнотежната атсорпција на A , брзинските изрази (4) се изедначуваат со нула и се решаваат во однос на концентрацијата на атсорбираната A . Се добива следново:

$$r_{a,A} = 0 = k_A \left(C_A C_v - \frac{C_{A \cdot S}}{K_A} \right),$$

$$C_{A \cdot S} = K_A C_A C_v$$

или

$$r_{a,A} = 0 = k_A \left(p_A C_v - \frac{C_{A \cdot S}}{K_A} \right),$$

$$C_{A \cdot S} = K_A p_A C_v. \quad (5)$$

Во изразите (5) $C_{A \cdot S}$ е рамнотежна молска концентрација на активни места покриени со A , односно рамнотежна молска концентрација на атсорбираната A , додека C_A или p_A се молска

концентраџија или парџијален притисок на A во флуидната фаза во состојба на рамнотежа. Рамнотежната атсорпциона константа K_A е со единици C_A^{-1} во случајот со молска концентраџија на A во флуидната фаза, додека нејзините единици ќе бидат p_A^{-1} во случајот со парџијален притисок на A . Изразите (5) не се директно применливи за пресметување на молската концентраџија на атсорбираната A , бидејќи ја содржат немерливата молска концентраџија на слободни активни центри. За да се исклучи C_v од изразите (5), се применува билансот на активни центри, а бидејќи A е единствената супстанџија што се атсорбира, билансот ќе изгледа вака:

$$C_t = C_v + C_{A.S} . \quad (6)$$

Сега се комбинираат равенките (5) и (6) и се решаваат во однос на $C_{A.S}$:

$$C_{A.S} = \frac{C_t K_A C_A}{1 + K_A C_A}$$

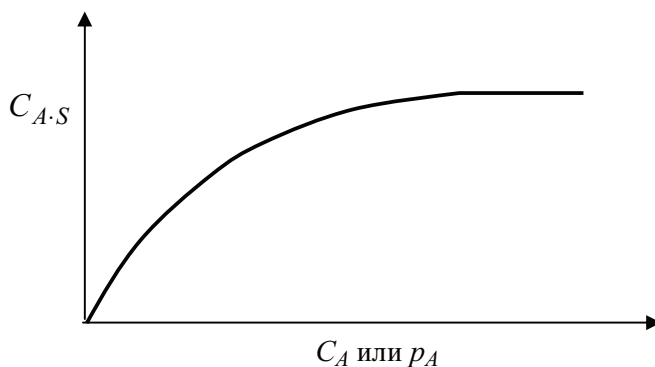
или (7)

$$C_{A.S} = \frac{C_t K_A p_A}{1 + K_A p_A} .$$

Равенкиџе (7) се зависности $C_{A.S} = f(C_A)$ или $C_{A.S} = f(p_A)$ на избрана температура, односно претставуваат равенки на **ати-сорџициони изотиџерми**. Овие равенки се изведени со **моделот со еден активен центар** и се познати како **Langmuir-ови изотиџерми** (всушност моделот со еден активен центар е моделот на Langmuir!). Графичко претставување на овие изотерми е дадено на сликата 2.

Обликот на Langmuir-овата изотерма покажува дека при константна температура атсорбираната количина на A расте со порастот на концентраџијата на A во флуидната фаза, C_A или p_A , но достигнува ограничена вредност на доволно високи вредности за C_A или p_A . Платото на изотермата претставува заситување на површината со A ! Со оглед на претпоставката за еднослојно

покривање (согласно со моделот на Langmuir), вредноста на $C_{A \cdot S}$ во платото на изотермата може да се апроксимира како вкупна молска концентрација на активни центри.



Сл. 2. Langmuir-ова адсорпциона изотерма

Кога се изведуваат експерименти за адсорпциона рамнотежа, температурата се одржува константна и се мерат количина на адсорбираната супстанција, во овој случај A , и нејзината молска концентрација или парцијален притисок во флуидната фаза. Вкупната молска концентрација на активните места или е позната (како карактеристика на катализаторот) или пак се пресметува заедно со рамнотежната адсорпциона константа при обработка на експерименталните податоци. Ова значи дека експерименталните податоци $C_{A \cdot S} = f(C_A)$ или $C_{A \cdot S} = f(p_A)$ се обработуваат со моделната равенка за адсорпциона рамнотежа. Кога се тоа равенките (7), тие се претставуваат во линеарна форма:

$$\frac{C_A}{C_{A \cdot S}} = \frac{1}{C_t K_A} + \frac{1}{C_t} C_A$$

или

$$(8)$$

$$\frac{p_A}{C_{A \cdot S}} = \frac{1}{C_t K_A} + \frac{1}{C_t} p_A.$$

Ако се добие права линија на графикот $C_A / C_{A,S}$ како функција од C_A или права линија на графикот $p_A / C_{A,S}$ како функција од p_A , тоа ќе значи дека експерименталните рамнотежни податоци за адсорпцијата на A се во согласност со моделот со еден активен центар (равенките (7)), дека моделот е адекватен и дека тие ја претставуваат Langmuir-овата изотерма. Тогаш вкупната молска концентрација на активни центри се пресметува од наклонот на правата, додека адсорпционата рамнотежна константа од отсечокот на правата за $C_A = 0$ или $p_A = 0$.

Ако експерименталните рамнотежни податоци за адсорпцијата на A не даваат права линија согласно со равенките (8), тоа значи дека моделот со еден активен центар не е адекватен. Ќе се претпостави нов модел за адсорпција и постапката ќе се повторува.

Моделот на Langmuir, како што видовме, претпоставува еднослојно покривање со една иста супстанција врз ист тип активен центар, и тоа една единка на супстанцијата (молекула, атом) врз еден активен центар. Ова е и модел на еден активен центар. Но се покажало дека моделот на Langmuir може да се прошири односно примени и на други ситуации. Ќе разгледаме две од нив: ситуација кога молекулата што се адсорбира се дисоцира на фрагменти – атоми, па секој од нив се адсорбира на по еден активен центар (дисоцијативна адсорпција) и конкуритивна адсорпција (адсорпција на две или повеќе супстанции врз исти активни центри). Овие два типа адсорпција бараат повеќе од еден активен центар.

2) Модел со два активни центри. Тоа се ситуации кога, за да се случи адсорпција, се потребни два соседни слободни активни центри. Ако дисоцијативната адсорпција подразбира дисоцијација во повеќе од два фрагменти или кога повеќе од две супстанции се натпреваруваат за исти активни центри, моделите за адсорпција се изведуваат по истата методологија што ќе биде прикажана за моделот со два активни центри.

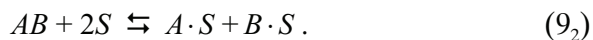
Дисоцијативна адсорпција: Адсорпцијата на атомарен водород врз бакарен катализатор и адсорпцијата на јаглород-моноксид врз железен катализатор се примери за дисоцијативна

атсорпција на двоатомна молекула. Молекулата на водород дисоцира при атсорпцијата: двата атоми водород се атсорбираат на две соседни слободни активни места. Во случајот со јаглеродмоноксид, исто така двоатомна молекула, се случува атсорпција врз две соседни активни места, по едно за атомот на јаглерод и атомот на кислород.

Дисоцијацијата и атсорпцијата на двоатомната молекула A_2 се претставува со равенката



додека дисоцијацијата и атсорпцијата на двоатомната молекула AB со равенката



Како и во случајот со молекуларна атсорпција или моделот со еден активен центар, и во овој случај со дисоцијативна атсорпција е потребно да се изведе брзински израз. Равенките (9) се третираат како стехиометрија на *елементарна реверзibilна реакција*, од што следува дека: (1) брзината на правата реакција или дисоцијативната атсорпција е директно пропорционална на производот од концентрацијата на A_2 или AB и на квадратот од концентрацијата на слободни активни центри (дисоцијативната атсорпција бара две соседни слободни места, а веројатноста тоа да е случај е пропорционална на квадратот од концентрацијата на слободните места); (2) брзината на повратната реакција или десорпцијата на атсорбираните атоми на два соседни активни центри ќе биде директно пропорционална на квадратот од концентрацијата на активните места окупирани со A или на производот од концентрациите на активните места окупирани со A и B ; (3) нето-брзината на дисоцијативна атсорпција, согласно (1) и (2), се изразува како разлика помеѓу брзината на правата реакција (дисоцијативна атсорпција на A_2 или AB со два соседни активни центри) и брзината на повратната реакција (брзината на десорпција на атсорбираните атоми од две соседни окупирани места).

За *неџо-брзина на дисоџијативна аџсорџиџа* ќе ги составиме следниве два изрази (преку молските концентрации во флуидната фаза):

$$r_{a,A_2} = k_A C_{A_2} C_v^2 - k_{A,d} C_{A,S}^2 \quad (10_1)$$

и

$$r_{a,AB} = k_A C_{AB} C_v^2 - k_{A,d} C_{A,S} C_{B,S}. \quad (10_2)$$

Односот на брзинските константи ја претставува атсорпционата рамнотежна константа K_A . И кај дисоџијативна атсорпџија брзинските константи растат со порастот на температурата согласно со Arrhenius-овата зависност, додека рамнотежната константа опаѓа.

Изразите (10) преку брзинската константа за правата реакџија и рамнотежната атсорпџиона константа ќе изгледаат вака:

$$r_{a,A_2} = k_A \left(C_{A_2} C_v^2 - \frac{C_{A,S}^2}{K_A} \right) \quad (11_1)$$

и

$$r_{a,AB} = k_A \left(C_{AB} C_v^2 - \frac{C_{A,S} C_{B,S}}{K_A} \right). \quad (11_2)$$

За експлицитно изразување на рамнотежната концентраџија на окупирани активни места, брзинските изрази (11) се изедначуваат со нула и се решаваат во однос на таа концентраџија.

За молекула со два исџи аџџоми, A_2 , се добива:

$$r_{a,A_2} = 0 = k_A \left(C_{A_2} C_v^2 - \frac{C_{A,S}^2}{K_A} \right),$$

$$C_{A,S} = C_v \sqrt{K_A C_{A_2}}. \quad (12_1)$$

Билансот на активни центри за овој случај на дисоџијативна атсорпџија ќе ги содржи само концентраџиите на слободните места и местата окупирани со атомите A :

$$C_t = C_v + C_{A,S} \Rightarrow C_v = C_t - C_{A,S}.$$

Се комбинира со равенката (12₁) и се добива:

$$C_{A.S} = \frac{C_t \sqrt{K_A C_{A_2}}}{1 + \sqrt{K_A C_{A_2}}}. \quad (13_1)$$

Зависноста на рамнотежната количина адсорбирани дисоцирани молекули A_2 , претставена преку молската концентрација на активни места покриени со атомите A , $C_{A.S}$, од молската концентрација на A_2 на некоја избрана температура, е **изоџермајта за дисоцијативна адсорпција**. Тоа е значењето на равенката (13₁) која е изведена со моделот со два активни центри и треба да се потврди со експериментални податоци. Постапката е иста како што е опишано за моделот со еден активен центар!

За молекула со два различни атоми, AB , имаме:

$$r_{a,AB} = 0 = k_A \left(C_{AB} C_v^2 - \frac{C_{A.S} C_{B.S}}{K_A} \right),$$

$$C_{A.S} C_{B.S} = K_A C_{AB} C_v^2.$$

За $C_{A.S} = C_{B.S}$ се добива:

$$C_{A.S} = C_{B.S} = C_v \sqrt{K_A C_{AB}}. \quad (12_2)$$

Билансот на активни центри, за случајот на дисоцијативна адсорпција на молекула составена од два различни атоми, ќе ги содржи концентрациите на слободните места, како и на местата окупирани со атомите A и B :

$$C_t = C_v + C_{A.S} + C_{B.S},$$

$$C_{A.S} = C_{B.S} \Rightarrow C_v = C_t - 2C_{A.S}.$$

Се комбинира со равенката (12₂) и се добива:

$$C_{A.S} = C_{B.S} = \frac{C_t \sqrt{K_A C_{AB}}}{1 + 2\sqrt{K_A C_{AB}}}. \quad (13_2)$$

Равенката (13₂) исто така претставува **изоџерма за дисоцијативна апсорпција** изведена со моделот со два активни центри. Се потврдува по експериментален пат со постапка како што е опишано за моделот со еден активен центар.

Изотермите (13₁) и (13₂) можат да се третираат како Langmuir-ови изотерми, бидејќи и во проширената примена на Langmuir-овата теорија е задржана претпоставката за униформна површина и еднослојно покривање, при што на еден активен центар се адсорбира само една молекула или атом.

За адсорпциони системи со гасна или парна фаза, во изотермите претставени со изразите (13) молските концентрации во флуидната фаза се заменуваат со парцијални притисоци:

За молекула со два исти атоми, A₂, се добива:

$$C_{A \cdot S} = \frac{C_t \sqrt{K_A P_{A_2}}}{1 + \sqrt{K_A P_{A_2}}} \quad (13_{11})$$

За молекула со два различни атоми, AB, се добива:

$$C_{A \cdot S} = C_{B \cdot S} = \frac{C_t \sqrt{K_A P_{AB}}}{1 + 2\sqrt{K_A P_{AB}}} \quad (13_{22})$$

Компетитивна апсорпција: Кога површинската реакција вклучува два реактанта, тогаш е потребно да се анализира симултаната компетитивна адсорпција на двата реактанта. На пример, реактантите A и B ќе се натпреваруваат за исти слободни активни центри. Компетитивната адсорпција се претставува со равенките:



За да се изведат равенките за нето-брзината на адсорпцијата на секој реактант, а потоа изразите за рамнотежните ат-

сорпции, треба да се нагласи дека и понатаму важат принципите на Langmuir, односно ако A атакува на активен центар веќе окупиран од B , нема да го исфрли, туку ќе се рефлектира. Истото се однесува и на B . Значи, моделот за конкуритивна атсорпција на два различни реактанти е модел на два активни центри, но под услов реактантите да се атсорбираат како молекули. Сега се враќаме на равенките (14). Тие се третираат како стехиометрија на елементарна реверзибилна реакција, од што следува: 1) Брзината на правата реакција, или брзината на атсорпција, е пропорционална на производот од концентрацијата на A односно B и концентрацијата на слободни активни центри. Атсорпцијата и на A и на B е кинетика од прв ред и во однос на нивните концентрации и во однос на концентрацијата на слободни активни центри, а тоа е случај кога атсорпцијата е молекуларна. 2) Брзината на повратната реакција, или десорпцијата на атсорбираните A и B , е кинетика од прв ред, односно е директно пропорционална на концентрацијата на активните места окупирани со A и B . 3) Нето-брзината на конкуритивната атсорпција е разликата помеѓу брзините на атсорпцијата на A и B и брзините на десорпцијата.

За *нето-брзината на конкуритивната атсорпција* се составуваат следниве изрази:

– за A :

$$r_{a,A} = k_A C_A C_v - k_{A,d} C_{A \cdot S}, \quad (15_1)$$

– за B :

$$r_{a,B} = k_B C_B C_v - k_{B,d} C_{B \cdot S}. \quad (15_2)$$

Односите на брзинските константи ги претставуваат атсорпционите рамнотежни константи, K_A и K_B :

$$K_A = \frac{k_A}{k_{A,d}}; \quad K_B = \frac{k_B}{k_{B,d}}. \quad (16)$$

Брзинските константи растат со порастот на температурата согласно со Arrhenius-овата зависност, додека рамнотежните константи опаѓаат.

Изразите (15) преку рамнотежните адсорпциони константи (16) ќе изгледаат вака:

– за A :

$$r_{a,A} = k_A \left(C_A C_v - \frac{C_{A \cdot S}}{K_A} \right), \quad (17_1)$$

– за B :

$$r_{a,B} = k_B \left(C_B C_v - \frac{C_{B \cdot S}}{K_B} \right). \quad (17_2)$$

Рамнотежната концентрација на окупираните активни места со A и B ќе се добие со изедначување на брзинските изрази (17) со нула и со примена на билансот на активни центри:

– за A :

$$r_{a,A} = 0 = k_A \left(C_A C_v - \frac{C_{A \cdot S}}{K_A} \right),$$

$$C_{A \cdot S} = K_A C_A C_v, \quad (18_1)$$

– за B :

$$r_{a,B} = 0 = k_B \left(C_B C_v - \frac{C_{B \cdot S}}{K_B} \right),$$

$$C_{B \cdot S} = K_B C_B C_v. \quad (18_2)$$

Биланс на активни центри:

$$C_t = C_v + C_{A \cdot S} + C_{B \cdot S} \Rightarrow C_v = C_t - C_{A \cdot S} - C_{B \cdot S}. \quad (19)$$

Со комбинирање на изразите (18) и билансот (19) се добиваат две алгебарски равенки со две непознати, тоа се рамнотежните концентрации на адсорбираните A и B . Со решавање на тие две равенки се добиваат изразите:

– за A :

$$C_{A \cdot S} = \frac{C_t K_A C_A}{1 + K_A C_A + K_B C_B}, \quad (20_1)$$

– за B :

$$C_{B,S} = \frac{C_t K_B C_B}{1 + K_A C_A + K_B C_B}. \quad (20_2)$$

Изразите (20) се **изотерми за компретитивна молекуларна адсорпција на A и B** и ја покажуваат зависноста на рамнотежните концентрации на адсорбиран A , $C_{A,S}$, и адсорбиран B , $C_{B,S}$, од молските концентрации на A и B во флуидната фаза на некоја избрана температура. Овие изрази се моделите со кои ќе се обработуваат експериментални податоци за рамнотежна компетитивна адсорпција на два вида (два различни реактанти) врз исти активни центри. Изотермите (20), слично како изотермите (13), се третираат како Langmuir-ови изотерми.

Ако молските концентрации на A и B во флуидната фаза се заменат со нивните парцијални притисоци (за системи со гасна или парна фаза), изотермите (20) ќе изгледаат вака:

– за A :

$$C_{A,S} = \frac{C_t K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B}, \quad (20_{11})$$

– за B :

$$C_{B,S} = \frac{C_t K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B}. \quad (20_{22})$$

Забелешки: 1) Брзинските изрази и изразите за адсорпционите изотерми беа изведени со примена на Langmuir-овата теорија, и тоа со моделите со еден и со два активни центри. Ова не значи дека истата теорија не може понатаму да се проширува: на пример, компетитивна адсорпција на две различни молекули кои при адсорпцијата се дисоцираат! Но секогаш ќе мора да се претпоставува униформност на површината и еднослојно покривање. Во некои процеси со хетерогена каталитичка реакција се применуваат и друг вид математички форми или модели за адсорпционите изотерми кои вклучуваат неуниформност на каталитичката површина, повеќеслојното покривање, итн. Меѓутоа, сите тие примарно се однесуваат на адсорпција на единствена суп-

станција. Затоа Langmuir-овите изотерми ќе бидат првиот модел што ќе се избира за изведување на изразите за вкупната брзина на хетерогените каталитички реакции. **2)** Разгледуваните адсорпциони системи подразбираа хемиска врска помеѓу молекулата или атомот и активното место. Бидејќи хемисорпцијата е процес врз кој температурата има доминантно влијание, за определување на адсорпционите параметри (C_s , адсорпционите рамнотежни константи) таа се изведува под услови кога адсорбираната супстанција не реагира понатаму. Тоа се обично ниски температури. За определување на параметрите се користат изразите за адсорпционите изотерми како што се изведените (7), (13) и (20). **3)** Ако хемисорпцијата е дел од површинската каталитичка реакција, тоа значи дека се изведува во услови кога адсорбираниот реактант е реактивниот површински комплекс кој понатаму реагира во адсорбирана состојба. Брзината на хемисорпција, без разлика дали адсорбираниот реактант понатаму ќе реагира или нема да реагира, се изразува на ист начин! Затоа изразите за нето-брзина на адсорпција како што се (4), (11) и (17) ќе се употребат за математичко третирање на брзината на овој индивидуален степен во механизмот на површинската катализа. Тие или од тој тип изрази (согласно со моделот за адсорпција) ќе се комбинираат со изразите за брзините на другите два индивидуални степени (реакција на површина и десорпција на продукти).

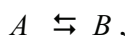
3.2. Реакција на површината на катализаторот (реакција во адсорбирана фаза)

Централен во површинската катализа е реакциониот степен кој вклучува еден или повеќе од еден хемиски адсорбиран реактант. Тоа се површинските комплекси реактант/активно место, кои се способни да реагираат понатаму на различни начини. Ако се следат разгледуваните случаи на адсорпција и ако за реакцијата на површината е потребно да се адсорбирани сите реактанти (кога се повеќе од еден), тогаш механизмот и брзинскиот израз, или едноставно кинетиката на површинската реакција, се познати како *Langmuir-Hinshelwood-ова кинетика*.

Кога за површинската реакција не е неопходно сите реактанти да се атсорбирани, тогаш механизмот на површинската реакција е познат како *Eley-Rideal-ов механизам*.

3.2.1. Langmuir-Hinshelwood-ова кинетика

Кога реакцијата на површината на катализаторот вклучува само еден хемиски атсорбиран реактант на едно активно место, кој е способен понатаму да реагира и формира продукт, тогаш површинската реакција е со **механизам на еден активен центар, односно унимолекуларна**. На пример, атсорбираната молекула A може да се трансформира во изомерна форма (или да ѝ се случи декомпозиција) директно на местото каде што се атсорбирала. Ако се определиме за изомеризација, стехиометријата на реакцијата е:



додека атсорпцијата на A се изразува со равенката:



Изомеризацијата во атсорбирана состојба се изразува со равенката:



Бидејќи во претпоставките за изведување на изразот за вкупната брзина на површинската катализа за сите индивидуални брзински степени се применува законот за дејство на маса, односно тие се разгледуваат како елементарни и реверзибилни, тогаш оваа претпоставка се применува и за реакцијата на површина. За **нето-брзина на реакцијата на површината, односно на реакцијата во атсорбирана состојба** (21) се составува изразот

$$r_S = k_S C_{A \cdot S} - k'_S C_{B \cdot S},$$

$$r_S = k_S \left(C_{A \cdot S} - \frac{C_{B \cdot S}}{K_S} \right). \quad (22)$$

Во брзинскиот израз (22) k_S и k'_S се брзински константи за правата и повратната реакција, додека K_S е рамнотежна константа на површинска реакција,

$$K_S = \frac{k_S}{k'_S} = \frac{C_{B \cdot S}}{C_{A \cdot S}}. \quad (23)$$

Ознаката S потекнува од surface (површина).

За составување на израз за вкупна брзина на површинската катализа покрај изразот за нето-брзина на атсорпијата (како изразите (4), (11) или (17)) ќе се примени и изразот (22).

Кога реакцијата на површина вклучува два активни центри, тогаш површинската реакција е со **механизам на два активни центри**. Можни се неколку ситуации за механизмот на два активни центри. Три од нив се:

1) Стехиометријата на реакцијата е: $A \rightleftharpoons B$.

Атсорпцијата на реактантот A се изразува со равенката:



За да реагира, на атсорбираниот A му е потребен уште еден слободен активен центар со чија интеракција дава атсорбиран продукт B и слободен активен центар. Ваква реакција на површина се одвива со механизам на два активни центри и се изразува со равенката:

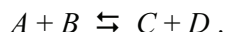


За **нето-брзина на реакцијата во атсорбирана состојба** (24), разгледувана како елементарна и реверзибилна, се составува равенката,

$$\begin{aligned} r_S &= k_S C_{A \cdot S} C_v - k'_S C_{B \cdot S} C_v, \\ r_S &= k_S \left(C_{A \cdot S} C_v - \frac{C_{B \cdot S} C_v}{K_S} \right). \end{aligned} \quad (25)$$

Во брзинскиот израз (25) k_S и k'_S се брзински константи за правата и повратната реакција, додека K_S е рамнотежна константа на површинска реакција (изразот (23)). Во изразот за вкупна брзина на површинската катализа, кога овој механизам на површинската реакција е случај, се применува изразот (25).

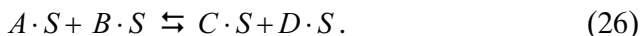
2) Стехиометријата на реакцијата, на пример, е:



За да се случува оваа реакција, двата реактанта треба да бидат адсорбирани на два соседни активни центри. Во таква состојба тие се способни понатаму да реагираат и да формираат продукти. Ако реактантите се во молекуларна форма, станува збор за конкурентивна или симултана адсорпција со моделот на два активни центри. Адсорпцијата на реактантите се изразува со равенките (14):



Реакцијата на површина помеѓу адсорбираните A и B се одвива со механизам на два активни центри и се изразува со равенката:



За *нето-брзина на реакцијата во адсорбирана состојба* (26), разгледувана како елементарна и реверзибилна, се составува равенката

$$r_S = k_S C_{A \cdot S} C_{B \cdot S} - k'_S C_{C \cdot S} C_{D \cdot S},$$

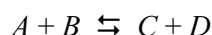
$$r_S = k_S \left(C_{A \cdot S} C_{B \cdot S} - \frac{C_{C \cdot S} C_{D \cdot S}}{K_S} \right). \quad (27)$$

Во брзинскиот израз (27) k_S и k'_S се брзински константи за правата и повратната реакција, додека K_S е рамнотежна константа на површинска реакција со механизам со два активни центри и се изразува вака:

$$K_S = \frac{k_S}{k'_S} = \frac{C_{C \cdot S} C_{D \cdot S}}{C_{A \cdot S} C_{B \cdot S}}. \quad (28)$$

Во изразот за вкупна брзина на површинската катализа, кога овој механизам на површинската реакција е случај, се применува изразот (27).

3) Кога катализаторот е бифункционален (активни центри од два типа, S и S'), а стехиометријата на реакцијата е

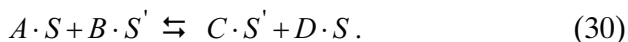


и кога за случување на оваа реакција двата реактанта треба да бидат адсорбирани на два соседни различни активни центри, тогаш реакцијата на површина се одвива со механизмот на два активни центри и се опишува на следниов начин:

Адсорпција на реактантите:



Реакција на површина:



За реакцијата (30), разгледувана како елементарна и реверзибилна, **нето-брзината на реакцијата во адсорбирана состојба** е:

$$\begin{aligned} r_S &= k_S C_{A \cdot S} C_{B \cdot S'} - k'_S C_{C \cdot S'} C_{D \cdot S}, \\ r_S &= k_S \left(C_{A \cdot S} C_{B \cdot S'} - \frac{C_{C \cdot S'} C_{D \cdot S}}{K_S} \right). \end{aligned} \quad (31)$$

Изразот за нето-брзина на површинската реакција која се одвива со механизам со еден активен центар, (22), и изразите за нето-брзина на површинските реакции кои се одвиваат со механизам на два активни центри, (25), (27) и (31), се **Langmuir-Hinshelwood-ова кинетика**. Оваа кинетика подразбира адсорбирани сите, реактанти и продукти!

3.2.2. Eley-Rideal-ов механизам

Кога еден од реактантите е во гасна/парна фаза и реагира директно со површински комплекс реактант–активно место (со другиот веќе адсорбиран реактант), значи дека помеѓу реактантите не постои конкуренција за активните места на површината на катализаторот. Ако со површинската реакција се формира само еден продукт, тој продукт ќе биде во адсорбирана состојба на местото на адсорбираниот реактант или веднаш ќе премине во флуидната фаза. Ако се формираат два продукта, едниот е во адсорбирана состојба, а другиот веднаш ќе се најде во флуидната фаза. Могат се различни комбинации, но за површинска реакција која се одвива според **Eley-Rideal-овиот механизам** важно е дека не е неопходно сите реактанти да се адсорбирани! На пример, за да се случува реакција со стехиометрија



со Eley-Rideal-овиот механизам, потребно е да биде адсорбиран само реактантот A . Кога реактантот B ќе се најде во близина на површинскиот комплекс $A \cdot S$, директно ќе реагира со него давајќи еден продукт во адсорбирана состојба, $C \cdot S$, и еден слободен продукт, D . Адсорпцијата на реактантот A се изразува со равенката (1):



додека реакцијата на површина помеѓу адсорбираниот A и слободниот B се изразува со равенката:



За **нето-брзина на реакцијата според Eley-Rideal-овиот механизам** (32), разгледувана како елементарна и реверзибилна, се составува равенката

$$\begin{aligned} r_S &= k_S C_{A \cdot S} C_B - k'_S C_{C \cdot S} C_D, \\ r_S &= k_S \left(C_{A \cdot S} C_B - \frac{C_{C \cdot S} C_D}{K_S} \right), \end{aligned} \quad (33)$$

или преку парцијалните притисоци на B и D :

$$r_S = k_S \left(C_{A \cdot S} p_B - \frac{C_{C \cdot S} p_D}{K_S} \right). \quad (33_1)$$

Во брзинските изрази (33) и (33₁) k_S и k'_S се брзински константи за правата и повратната реакција, додека K_S е рамнотежна константа за површинска реакција со Eley-Rideal-овиот механизам и се изразува вака:

$$K_S = \frac{k_S}{k'_S} = \frac{C_{C \cdot S} p_D}{C_{A \cdot S} p_B}. \quad (34)$$

Во изразот за вкупна брзина на површинската катализа, кога овој механизам на површинската реакција е случај, се применува еден од изразите (33).

Забелешка: Иако во изразите за нето-брзина на површинската реакција според сите прикажани механизми, (22), (25), (27), (31) и (33), за брзинските и рамнотежните константи се користат исти ознаки, k_S и K_S , сите тие ќе имаат своја функција од температурата и свои димензии!

3.3. Десорпција на продукти

Продуктите создадени со случувањето на површинска реакција, а кои се во адсорбирана состојба на активното место на кое се формирале (во секоја од прикажаните ситуации во поглавјата 3.1 и 3.2), потоа следователно се десорбираат и преминуваат во флуидната фаза. На овој начин се ослободуваат активните места и стануваат подготвени за адсорпција на нови реактантни молекули/атоми и сл.

Нека е, на пример, C создадениот продукт. Во адсорбирана состојба се обележува со $C \cdot S$, а неговата десорпција се изразува со равенката:



За да се изведе равенка за нето-брзина на десорпција на C , равенката (35) се третира како стехиометрија на *елементарна реверзибилна реакција*, од што следува дека брзината на правата реакција, т.е. брзината на десорпција, е правопропорционална на концентрацијата на адсорбирани C (кинетика од прв ред), додека повратната реакција, адсорпцијата на C , е пропорционална на производот на неговата концентрација во флуидната фаза и концентрацијата на слободни активни центри. **Нејто-брзината на десорпција на C** е разликата помеѓу брзините на десорпција и адсорпција:

$$r_{d,C} = k_C C_{C,S} - k_{C,a} C_C C_v. \quad (36)$$

Односот на брзинските константи во равенката (36) ја претставува **рамнотежната константа за десорпција**, $K_{d,C}$:

$$K_{d,C} = \frac{k_C}{k_{C,a}} = \frac{C_C C_v}{C_{C,S}}. \quad (37)$$

Изразот за нето-брзина на десорпција (36) преку рамнотежната константа за десорпција (37) ќе изгледа вака:

$$r_{d,C} = k_C \left(C_{C,S} - \frac{C_C C_v}{K_{d,C}} \right), \quad (38)$$

или преку парцијалниот притисок на C :

$$r_{d,C} = k_C \left(C_{C,S} - \frac{p_C C_v}{K_{d,C}} \right). \quad (38_1)$$

Од изразот (36) или од изразите (38) може да се забележи дека нето-брзината на десорпција на C е еднаква на негативната вредност на нето-брзината на адсорпција на C :

$$r_{d,C} = -r_{a,C},$$

од што следува дека рамнотежната константа за десорпција на C е реципрочна вредност на рамнотежната константа за адсорпција на C :

$$K_{d,C} = \frac{1}{K_C}.$$

При составување на изразите за вкупна брзина на површинската катализа рамнотежната константа на десорпција многу често се заменува со реципрочната вредност на рамнотежната константа за адсорпција на разгледуваниот продукт.

Брзинските константи за десорпција растат со порастот на температурата согласно со Arrhenius-овата зависност. Рамнотежната константа за адсорпција, како што знаеме, опаѓа со порастот на температурата, додека рамнотежната константа за десорпција расте со порастот на температурата!

Забелешка: Кога површинската реакција вклучува формирање на повеќе од еден продукт и кога сите продукти се во адсорбирана состојба, индивидуалниот степен десорпција на продукти се опишува со толку равенки од типот (36) или (38) колку што изнесува бројот на продуктите. На пример, ако површинската реакција е механизам на два активни центри од типот претставен со равенката (26), изразите за нето-брзина на десорпција се изведуваат за двата продукта, C и D !

3.4. Ограничувачки брзински степен

Во поглавјата 3.1, 3.2 и 3.3 беа разгледани посебно трите средишни индивидуални степени од сложениот механизам на хетерогената каталитичка реакција: адсорпција на реактантите, површинска реакција во адсорбирана состојба и десорпција на формираните продукти. Беа изведени брзинските изрази за секој степен посебно, користејќи ја претпоставката дека сите се елементарни и реверзибилни. Под претпоставка пак дека концентрациите на учесниците во реакција во флуидната фаза во близина на каталитичката површина (во порите!) се еднакви на концентрациите во струјата на флуидната фаза околу каталитичките честици, се определевме за каталитички процес во кој дифузионите степени немаат влијание или дека хемиските степени ја контролираат вкупната брзина на хетерогената каталитичка реакција. Кога ова е случај, станува збор за површинска катализа:

трите хемиски степени се строго консекутивни (се случуваат сериски) и за изведување на изразот за вкупната брзина на површинската катализа тие можат да се комбинираат аналогно на електрично коло со серија отпорници. Ваков приод за изведба на изразот за вкупна брзина на површинската катализа резултира во брзински израз кој ќе ги вклучува влијанијата на сите три индивидуални степени, но ќе биде многу комплициран и ќе ја бара неминовната претпоставка за стационарност на условите на површината. Тука треба само да се нагласи дека овој *приод со ригорозна комбинација на три консекутивни брзински степенени* е изводлив само кога каталитичките реакции се со линеарна кинетика, т.е. кога адсорпцијата, реакцијата на површина и десорпцијата се механизми со еден активен центар.

Ако хетерогената каталитичка реакција (површинската катализа во овој случај) се изведува во стационарни услови, брзините на трите степени меѓусебно се еднакви, па можеме да ја напишеме следнава релација на брзини, на пример во однос на реактантот A :

$$(-r_A)' = r_a = r_s = r_d.$$

Но еден од овие индивидуални консекутивни степени може да ја контролира вкупната брзина! Тој степен во серијата е „*бавен*“ во однос на другите два „*брзи*“, па се третира како *ограничувачки брзински степен*. Ова значи дека, ако се создадат услови овој бавен степен да се забрза, и целокупната реакција би се одвивала со поголема брзина! Аналогно на електрично коло со серија отпорници со различна вредност: ако се намали вредноста на најголемиот отпор, ќе се зголеми протокот на струјата за иста енергија (волтажа). *Приодот* за изведување израз за брзина на целокупната реакција, или израз за вкупна брзина, *преку концепцијата за ограничувачки брзински степен*, по правило треба да се примени како прв. Секако, претпоставката за тоа кој брзински степен ќе биде ограничувачки е најважното прашање! Ако не е познат коректен механизам на површинската катализа, секој степен може да биде ограничувачки! Затоа најнапред се претпоставува механизам (неколку), потоа за секој механизам се составуваат неколку модели на изразот за вкупна брзина во смисла дека секој степен поединечно може да е ограничувачки, а

на крајот моделите се проверуваат со експериментални кинетички податоци. Но дури и кога претпоставениот механизам и избраниот ограничувачки брзински степен добро корелираат со експерименталните кинетички податоци, тоа не мора да значи дека тој механизам е коректен! За потврда на механизмот ќе бидат неопходни спектроскопски мерења.

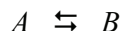
Во поглавјето што следи се претставени два приода со кои се доаѓа до израз за вкупната брзина на површинската катализа. Сепак, тоа што треба да го знае инженерот кој треба да дизајнира каталитички реактор или да го анализира процесот во постојниот реактор, е брзински израз што ќе биде валиден во интервалот на промена на концентрации, температура и притисок под кои се случува реакцијата во реакторот.

3.5. Израз за вкупна брзина на површинска катализа

Примената на Langmuir-овите изотерми за различни реактанти и продукти согласно со Taylor-овата теорија (дека реакцијата е катализирана само на одредени места на површината, на активните места или центри) за поставување на механизмот на хетерогена каталитичка реакција, при што во адсорбирана состојба се сите учесници во реакцијата, е идеја на Hinshelwood. Затоа овој приод кон површинската катализа се именува како **приод на Langmuir-Hinshelwood**. Поставувањето на механизмот и потоа изведувањето на брзинските изрази според овој приод подоцна е популаризирано од Hougen и Watson. Затоа кинетиката (механизам и брзински изрази) на овие реакции во литературата се препознава како **Langmuir-Hinshelwood-ова кинетика** или како **кинетика L-H-H-W**. Овој приод подразбира: 1) Поставување секвенција од брзински степени со кои се опишува површинската катализа, т.е. нејзиниот механизам. Притоа може адсорпцијата да се одвива со различни механизми, молекуларен или атомарен, реакцијата да биде со механизам со еден или повеќе активни центри, десорпцијата на продуктите да биде претставена со еден или повеќе степени и слично. 2) За секој индивидуален степен се пишуваат изрази за нето-брзина, претпоставувајќи дека сите се

елементарни и реверзибилни. 3) Третиот чекор е изведување или синтетизирање на изразот за вкупната брзина на површинската катализа и ќе зависи од тоа дали ќе се примени *ригорозна комбинација на триите консекутивни степенени* или пак ќе се примени *концепциите за ограничувачки брзински степен*. Која од варијантите ќе се користи зависи пред сè од комплексноста на механизмот на каталитичката реакција. Со примерот што следи ќе бидат покажани двете варијанти.

За анализа се избира едноставната реакција со еден реактант и еден продукт, на пример некоја изомеризација,



и се претпоставува дека се изведува во стационарни услови.

3.5.1. До брзински израз со комбинација на трите консекутивни степени

Механизмот на површинската катализа ја подразбира следнава секвенција од брзински степени: хемисорпција на реактантот A , реакција на површината (атсорбираниот реактант формира продукт исто така во атсорбирана состојба) и десорпција на продуктот B .

Хемисорпцијата на единствениот реактант се претпоставува дека е молекуларна, па според тоа е со механизам на еден активен центар. Се претставува со равенката (1):



Секој степен во претпоставениот механизам е елементарен, па нето-брзината на атсорпцијата на реактантот е дадена со равенката (2) односно (4):

$$r_{a,A} = k_A C_A C_v - k_{A,d} C_{A \cdot S}, \quad (2)$$

$$r_{a,A} = k_A \left(C_A C_v - \frac{C_{A \cdot S}}{K_A} \right). \quad (4)$$

За реакцијата на површинаа се претпоставува дека се одвива со механизмот на еден активен центар, односно дека таа е унимолекуларна: адсорбираната молекула A се трансформира во изомерна форма директно на местото каде што се адсорбирала со кинетика од прв ред и се изразува со равенката (21):



додека нето-брзината се изразува со равенката (22):

$$\begin{aligned} r_S &= k_S C_{A \cdot S} - k'_S C_{B \cdot S} \\ r_S &= k_S \left(C_{A \cdot S} - \frac{C_{B \cdot S}}{K_S} \right). \end{aligned} \quad (22)$$

Десорпцијата на единствениот производ се изразува со равенката (35), но со ознака B :



додека нето-брзината на десорпција на B со равенка како што се равенките (36) или (38):

$$r_{d,B} = k_B C_{B \cdot S} - k_{B,a} C_B C_v, \quad (36)$$

$$r_{d,B} = k_B \left(C_{B \cdot S} - \frac{C_B C_v}{K_{d,B}} \right); \quad K_{d,B} = \frac{k_B}{k_{B,a}}. \quad (38)$$

Бидејќи постои релација помеѓу брзината на адсорпција и десорпција на B , $r_{d,B} = -r_{a,B}$, равенката (38) можеме да ја напишеме и на следниов начин:

$$\begin{aligned} r_{d,B} = -r_{a,B} &= -(k_{B,a} C_B C_v - k_B C_{B \cdot S}) \\ r_{d,B} &= k_{B,a} \left(\frac{C_{B \cdot S}}{K_B} - C_B C_v \right); \quad K_B = \frac{k_{B,a}}{k_B}. \end{aligned} \quad (39)$$

Врската помеѓу рамнотежните константи за десорпција и адсорпција на B , согласно со равенките (38) и (39), е:

$$K_{d,B} = \frac{1}{K_B}$$

и оваа релација може да се примени во конечната форма на изразот за вкупна брзина.

Со оглед на серискиот карактер на брзинските степени во механизмот на целокупната површинска реакција (збирот на стехиометриските равенки (1), (21) и (35) е исто што и стехиометриската равенка на изомеризацијата), може да се покаже дека производот на рамнотежните константи во трите степени е еднаков на вистинската рамнотежна константа:

$$K = \frac{C_B}{C_A} = K_A K_S K_{d,B} = \frac{K_A K_S}{K_B}. \quad (40)$$

Откако е претпоставен механизам и се напишани изрази за нето-брзините на индивидуалните степени, останува да се проследи третиот чекор, а тоа е ригорозната комбинација на трите брзински степени.

Комбинација на равенките (4), (22) и (38) треба да овозможи елиминирање на немерливите концентрации содржани во брзинските изрази: $C_{A,S}$, $C_{B,S}$ и C_v . Но комбинацијата на овие равенки треба да резултира во израз за вкупна брзина на површинската катализа. За тоа ќе бидат потребни уште две равенки, а тоа се: 1) равенката за еднаквоста на брзините на секој индивидуален степен (стационарни услови) и 2) равенката за билансот на активни центри.

Еднаквоста на брзините на трите индивидуални степени вклучени во реакцијата на површината значи дека и вкупната брзина е еднаква на секоја од нив! Оваа равенка, во однос на реактантот A , ќе гласи вака:

$$(-r_A)' \equiv (-r_A) = r_{a,A} = r_S = r_{d,B}, \quad (41)$$

каде што $(-r_A)'$ означува брзина на реакција, на пример во молекули изреагирани A во единица време и во однос на единица маса катализатор. Заради поедноставно пишување, понатаму вкупната брзина ќе ја обележуваме без суперскриптот $(\prime)$!

Равенката за биланс на активни центри ги вклучува вкупната концентрација на активните центри и концентрациите на слободните и окупирани центри. Во разгледуваниот пример некои активни центри се окупирани со реактантот, а други со продуктот. Равенката ќе ја запишеме вака:

$$C_t = C_v + C_{A.S} + C_{B.S}. \quad (42)$$

Методот што ќе се примени за решавање на системот равенки (4), (22), (38), (41) и (42), со цел да се елиминираат немерливите $C_{A.S}$, $C_{B.S}$ и C_v и да се добие израз за вкупната брзина на реакцијата на површината на катализаторот, е прашање на избор. Но и многу внимателна сукцесивна елиминација на $C_{A.S}$, $C_{B.S}$ и C_v од една во друга равенка во системот ќе го даде саканиот резултат. Упатно е во конечниот облик на бараното решение да се употребат и релацијата за вистинската рамнотежна константа (40) и релацијата помеѓу изразите за рамнотежните константи за адсорпција и десорпција на продуктот.

Сега, на едно место, го запишуваме системот равенки што треба да се реши,

$$r_{a,A} = k_A \left(C_A C_v - \frac{C_{A.S}}{K_A} \right) \quad (4)$$

$$r_S = k_S \left(C_{A.S} - \frac{C_{B.S}}{K_S} \right) \quad (22)$$

$$r_{d,B} = k_B \left(C_{B.S} - \frac{C_B C_v}{K_{d,B}} \right) \quad (38)$$

$$(-r_A)' \equiv (-r_A) = r_{a,A} = r_S = r_{d,B} \quad (41)$$

$$C_t = C_v + C_{A.S} + C_{B.S} \quad (42)$$

и решението на овој систем алгебарски равенки, односно изведбата на изразот за вкупната брзина, ќе се добие во облик:

$$\begin{aligned}
 (-r_A) &= \\
 &= \frac{C_t \left(C_A - \frac{C_B}{K} \right)}{\left[\left(\frac{1}{k_S K_A} + \frac{1}{k_A} + \frac{1}{k_B K_B K} \right) + \left(\frac{1}{k_S K_A} + \frac{1+K_S}{k_B K_B K} \right) K_A C_A + \left(\frac{1}{k_S K_A} + \frac{1+K_S}{k_A K_S} \right) K_B C_B \right]}
 \end{aligned}
 \quad (43)$$

Добиениот брзински израз (43), за која било унимолекуларна со механизам на еден активен центар каталитичка реакција, покажува три битни карактеристики: 1) брзината на хетерогената реакција е пропорционална на израз како за хомогена реверзибилна реакција од прв ред во двете насоки, но обратнопропорционална на компликуваниот израз што го претставува именителот на брзинскиот израз (43), 2) брзината на реакцијата е изразена преку мерливите концентрации на реактантот и продуктот во флуидната фаза, C_A и C_B , и 3) изразот ги вклучува ефектите од сите три индивидуални степени преку трите брзински константи, k_A, k_S, k_B , и трите рамнотежни константи, K_A, K_S, K_B . Во изразот, исто така, се вклучени и вкупната концентрација на активните места, C_t , и вистинската рамнотежна константа, $K = K_A K_S / K_B$. Ова значи дека, ако овој изведен брзински израз треба да се потврдува со експериментални кинетички податоци, ќе треба да се симулираат и пресметаат $3+3+1=7$ параметри. Ако вкупната концентрација на активните места која е карактеристика на катализаторот е позната, тогаш треба да се симулираат 6 параметри (брзинските и рамнотежните константи)! Како што се гледа, дури и за едноставните реакции (кинетика од прв ред) вака комплициран брзински израз е сосема неприпрактичен. Евентуалното групирање на константите би можело да го смали бројот на параметри што би се утврдвале од експериментални кинетички податоци. На пример, ако се рекомбинира изразот (43), а константите се групираат како што следи:

$$k \equiv \frac{C_t}{\left(\frac{1}{k_S K_A} + \frac{1}{k_A} + \frac{1}{k_B K_B K} \right)},$$

$$K'_A \equiv \frac{K_A \left(\frac{1}{k_S K_A} + \frac{1+K_S}{k_B K_B K} \right)}{\left(\frac{1}{k_S K_A} + \frac{1}{k_A} + \frac{1}{k_B K_B K} \right)} \quad \text{и} \quad K'_B \equiv \frac{K_B \left(\frac{1}{k_S K_A} + \frac{1+K_S}{k_A K_S} \right)}{\left(\frac{1}{k_S K_A} + \frac{1}{k_A} + \frac{1}{k_B K_B K} \right)},$$

брзинскиот израз (43) ќе изгледа вака:

$$(-r_A) = \frac{k \left(C_A - \frac{C_B}{K} \right)}{[1 + K'_A C_A + K'_B C_B]}. \quad (44)$$

Како што се гледа, бројот на параметри со кои ќе се тестира брзинскиот израз се редуцира на три: k , K'_A и K'_B !

Сепак, брзинскиот израз (43) е многу корисен за вовед во природот со концептот за ограничувачки степен, како и да се разбере дека таа варијанта за изведување брзински израз е попрактична. На пример, да претпоставиме дека ограничувачки брзински степен е реакцијата во адсорбирана состојба. Тоа значи дека овој степен е „бавен“ во однос на адсорпцијата на реактантот и десорпцијата на продуктот. Тие, во однос на површинската реакција, се „брзи“. Но брзините на сите степени се еднакви, од што следува дека квалификацијата бавен степен/брзи степени се однесува на вредностите на брзинските константи. Во избраниот пример вредноста на брзинската константа k_S е многу мала во споредба со вредностите на константите k_A и k_B . Реципрочните вредности на константите ќе се однесуваат обратно и, по аналогија на струјното коло со електрични отпори, тие ќе ги претставуваат отпорите на индивидуалните степени врз вкупната брзина на каталитичката реакција:

$$k_S \ll k_A, k_B \Rightarrow \frac{1}{k_S} \gg \frac{1}{k_A}, \frac{1}{k_B} \Rightarrow \frac{1}{k_A}, \frac{1}{k_B} \rightarrow 0.$$

Овие релации се заменуваат во изразот (43),

$$(-r_A) = \frac{C_t \left(C_A - \frac{C_B}{K} \right)}{\left[\left(\frac{1}{k_S K_A} + 0 + 0 \right) + \left(\frac{1}{k_S K_A} + 0 \right) K_A C_A + \left(\frac{1}{k_S K_A} + 0 \right) K_B C_B \right]}.$$

По средување се добива изразот:

$$(-r_A) = \frac{k_S K_A C_t \left(C_A - \frac{C_B}{K} \right)}{[1 + K_A C_A + K_B C_B]}. \quad (45)$$

Како што се гледа, изразот (45) е многу поедноставен од изразот (43)! И уште една варијанта: на пример, адсорпцијата на реактантот да е ограничувачкиот степен:

$$k_A \ll k_S, k_B \Rightarrow \frac{1}{k_A} \gg \frac{1}{k_S}, \frac{1}{k_B} \Rightarrow \frac{1}{k_S}, \frac{1}{k_B} \rightarrow 0,$$

тогаш

$$(-r_A) = \frac{C_t \left(C_A - \frac{C_B}{K} \right)}{\left[\left(0 + \frac{1}{k_A} + 0 \right) + (0 + 0) K_A C_A + \left(0 + \frac{1 + K_S}{k_A K_S} \right) K_B C_B \right]}$$

$$(-r_A) = \frac{k_A C_t \left(C_A - \frac{C_B}{K} \right)}{\left[1 + \left(1 + \frac{1}{K_S} \right) K_B C_B \right]}. \quad (46)$$

Редуцирањето на изразот (43) до изразите (45) или (46) упатува на идејата дека дури и тогаш кога е изводлив брзински израз со сите константи, проверката на експерименталните податоци треба да започне со поедноставни форми на брзински изрази. Тоа значи дека до изразите (45) или (46) треба да се дојде со примена на концептот за ограничувачки степен, и тоа од

самиот старт на изведбата на брзинскиот израз. Според тоа, имаме барем две причини да ги избегнуваме изразите од типот (43): првата причина е дека изразот е многу комплексен и со многу параметри, и втората причина е дека е просто невозможно да се изведе таков брзински израз за покомплицираните механизми на површинската катализа.

3.5.2. До брзински израз со примена на концептот за ограничувачки степен

Во втората варијанта за изведување брзински израз за разгледуваната изомеризација ќе го користиме приодот со ограничувачки степен, притоа заборавајќи дека го имаме изразот (43)!

Овој приод, исто така, подразбира дека најнапред треба да се претпостави механизам, односно да се состави секвенција на брзински степени. Потоа се пишуваат брзинските изрази за индивидуалните степени претпоставувајќи дека сите се елементарни и реверзибилни. Во третиот чекор се претпоставува кој од индивидуалните степени е ограничувачки брзински степен и таа претпоставка се следи.

Механизмот на разгледуваната изомеризација е веќе опишан при изведба на брзинскиот израз (43). Тоа е секвенцијата од хемисорпцијата на реактантот A , реакцијата на површината и десорпцијата на продуктот B :



Соодветните изрази за брзина на индивидуалните степени се:

– брзина на хемисорпцијата на реактантот:

$$r_{a,A} = k_A \left(C_A C_v - \frac{C_{AS}}{K_A} \right), \quad (4)$$

– брзина на реакцијата на површината:

$$r_S = k_S \left(C_{A,S} - \frac{C_{B,S}}{K_S} \right), \quad (22)$$

– брзина на десорпцијата на продуктот:

$$r_{d,B} = k_B \left(C_{B,S} - \frac{C_B C_v}{K_{d,B}} \right); \quad K_{d,B} = \frac{1}{K_B};$$

$$r_{d,B} = k_B (C_{B,S} - K_B C_B C_v). \quad (38)$$

Кон равенките (4), (22) и (38) ги додаваме равенките за еднаквост на брзините (стационарни услови) и равенката за билансот на активни центри:

$$(-r_A)' \equiv (-r_A) = r_{a,A} = r_S = r_{d,B}, \quad (41)$$

$$C_t = C_v + C_{A,S} + C_{B,S}. \quad (42)$$

Откако се запишани сите потребни равенки, за да се состави или формулира брзинскиот израз за целокупната реакција на површината на катализаторот, треба да се претпостави кој од трите степени е ограничувачкиот брзински степен. Бидејќи разгледуваме општ случај, за претпоставениот механизам сите три степени поединечно можат да бидат ограничувачки. Затоа, на ова место, ќе составиме три изрази за вкупната брзина, земајќи ги еден по еден сите степени како ограничувачки. Во ситуација на конкретен пример за каталитичка реакција сите формулирани брзински изрази би се тествирале со експериментални кинетички податоци. Како коректен механизам и ограничувачки брзински степен ќе се земат оние за кои пресметаните брзини ќе се сложуваат најдобро со експерименталните.

Еве какви изрази ќе се формулираат за вкупната брзина на површински катализираната изомеризација:

3.5.2.1. Атсорпцијата на реактантот е ограничувачкиот брзински степен

Под оваа претпоставка брзинскиот израз за атсорпцијата на реактантот ќе биде равенката со која ќе се опишува брзината на целокупната реакција на површината. Тоа е изразот (4):

$$(-r_A) = r_{a,A} = k_A \left(C_A C_v - \frac{C_{A,S}}{K_A} \right). \quad (4)$$

Во оваа форма брзинскиот израз не е употреблив за понатамошни пресметки (дизајн на реакторот, анализа на процесот во постојниот реактор и слично), бидејќи содржи немерливи величини, $C_{A,S}$ и C_v . За тие да се заменат со мерливи величини, се комбинираат равенките (41) и (42) и се користи релацијата со која се опишува ограничувачкиот брзински степен.

Ако атсорпцијата е ограничувачкиот брзински степен, за равенката (41) да е валидна тоа значи дека брзинската константа k_A е многу помала од брзинските константи во изразите за брзините на реакцијата во атсорбирана состојба и на десорпцијата на продуктот, односно дека реципрочната вредност $1/k_A$ е многу поголема од реципрочните вредности на другите две брзински константи:

$$k_A \ll k_S, k_B \Rightarrow \frac{1}{k_A} \gg \frac{1}{k_S}, \frac{1}{k_B} \Rightarrow \frac{1}{k_S}, \frac{1}{k_B} \rightarrow 0.$$

Оваа релација имплицира дека:

$$\frac{r_{a,A}}{k_A} \gg \frac{r_S}{k_S}, \frac{r_{d,B}}{k_B} \Rightarrow \frac{r_S}{k_S} \rightarrow 0; \frac{r_{d,B}}{k_B} \rightarrow 0. \quad (47)$$

Но искажувањата (47) не значат дека брзината на реакцијата во атсорбирана состојба и на десорпцијата на продуктот се нула, односно дека тие се во рамнотежа! Тоа би било во несообразност со равенката (41)! Според тоа, искажувањата (47) значат дека големите вредности на брзинските константи k_S и k_B се ком-

пензираат со малите вредности на погонските сили во изразите за нивните брзини (22) и (38)! Тоа што е во заградите во изразите (4), (22) и (38) се третира како погонска сила за соодветен степен.

Сега релациите (47) ги применуваме во брзинските изрази (22) и (38):

Од изразот за брзината на реакција во атсорбирана состојба (22) се добива врската помеѓу концентрациите на атсорбираниот реактант и продукт:

$$\frac{r_S}{k_S} = \left(C_{A \cdot S} - \frac{C_{B \cdot S}}{K_S} \right); \quad \frac{r_S}{k_S} \rightarrow 0 \Rightarrow \left(C_{A \cdot S} - \frac{C_{B \cdot S}}{K_S} \right) \rightarrow 0;$$

$$C_{A \cdot S} = \frac{C_{B \cdot S}}{K_S}. \quad (48)$$

Од изразот за брзината на десорпција на продуктот (38) се добива релацијата помеѓу концентрациите на атсорбираниот продукт и слободните активни места:

$$\frac{r_{d,B}}{k_B} = (C_{B \cdot S} - K_B C_B C_v); \quad \frac{r_{d,B}}{k_B} \rightarrow 0 \Rightarrow (C_{B \cdot S} - K_B C_B C_v) \rightarrow 0;$$

$$C_{B \cdot S} = K_B C_B C_v. \quad (49)$$

За да може концентрацијата на атсорбираниот реактант, израз (48), да се претстави само преку концентрациите во флуидната фаза, се комбинираат изразите (48) и (49):

$$C_{A \cdot S} = \frac{K_B C_B C_v}{K_S}. \quad (50)$$

Ако изразот (50) се замени во равенката (4), ќе се добие следново:

$$(-r_A) = r_{a,A} = k_A \left(C_A C_v - \frac{K_B C_B C_v}{K_A K_S} \right). \quad (51)$$

Со равенката (51) се случуваат две работи: 1) Комбинацијата на рамнотежните константи во заградата, согласно со релацијата (40), е вистинската рамнотежна константа за реакцијата

$A \rightleftharpoons B$, што може да се покаже ако брзината дадена со оваа равенка се изедначи со нула! 2) Во оваа равенка сè уште фигурира немерливата концентрација на слободни активни центри! Првата работа е да се внесе вистинската рамнотежна константа, а второто е C_v да се замени со мерливи величини. За таа цел ја користиме равенката за билансот на активните центри (42) заедно со изразите (49) и (50):

$$C_t = C_v + C_{A \cdot S} + C_{B \cdot S} = C_v + \frac{K_B C_B C_v}{K_S} + K_B C_B C_v;$$

$$C_v = \frac{C_t}{\left(1 + \frac{K_B C_B}{K_S} + K_B C_B\right)}. \quad (52)$$

Конечно, комбинирајќи ја равенката (51) со изразите (40) и (52), се добива бараната форма за вкупна брзина на површинската реакција контролирана од адсорпцијата на реактантот:

$$(-r_A) = \frac{k_A C_t \left(C_A - \frac{C_B}{K}\right)}{\left(1 + \frac{K_B C_B}{K_S} + K_B C_B\right)}, \quad (53)$$

што е исто со изразот (46)!

Дали адсорпцијата на реактантот е ограничувачкиот брзински степен се проверува преку обработка на експериментални кинетички податоци со брзинскиот израз (53). Со таа процедура се пресметуваат константите или параметрите во изразот (k_A , C_t , K_B , K_S) и со претходно пресметаната вредност на рамнотежната константа K (од термодинамички податоци) се пресметува брзината $(-r_A)$. Се споредуваат пресметаната и експерименталната вредност на брзината и се констатира валидноста на механизмот и претпоставката за ограничувачкиот брзински степен.

Природно е брзинската константа k_A и вкупната концентрација на активните центри C_t да се комбинираат. Од една страна,

C_t е тешко да се измери, а од друга страна, за оваа реакција хомогена и некатализирана брзинскиот израз би бил претставен со $(-r_A) = k_1(C_A - (C_B / K))$! Со замената $k_A C_t \equiv k$, изразот (53) ќе содржи три параметри (k, K_B, K_S) и само тие ќе бидат пресметувани од експерименталните податоци.

3.5.2.2. Реакцијата на површината е ограничувачкиот брзински степен

Следно е да претпоставиме дека реакцијата на површината, или реакцијата во адсорбирана состојба, е ограничувачкиот брзински степен. Брзинскиот израз за реакцијата во адсорбирана состојба е изразот (22), а тоа ќе биде и израз за вкупната брзина:

$$(-r_A) = r_S = k_S \left(C_{A \cdot S} - \frac{C_{B \cdot S}}{K_S} \right). \quad (22)$$

Бидејќи концентрациите на адсорбираните A и B не можат да се мерат, тие треба да се заменат со мерливи величини. За таа цел равенката (22) се комбинира со равенките (41) и (42) и се користи релацијата со која се опишува овој ограничувачки брзински степен.

Слично како што беше разгледувана адсорпцијата како ограничувачки брзински степен, сега, за ограничувачки брзински степен да биде реакцијата на површината, треба брзинската константа k_S да е многу помала од брзинските константи k_A и k_B , додека нивните реципрочни вредности да се однесуваат вака:

$$k_S \ll k_A, k_B \Rightarrow \frac{1}{k_S} \gg \frac{1}{k_A}, \frac{1}{k_B} \Rightarrow \frac{1}{k_A}, \frac{1}{k_B} \rightarrow 0.$$

Од оваа релација следува дека:

$$\frac{r_S}{k_S} \gg \frac{r_{a,A}}{k_A}, \frac{r_{d,B}}{k_B} \Rightarrow \frac{r_{a,A}}{k_A} \rightarrow 0; \quad \frac{r_{d,B}}{k_B} \rightarrow 0. \quad (54)$$

Значи дека, согласно со искажувањата (54), големите вредности на брзинските константи k_A и k_B се компензираат со мали-

те вредности на погонските сили во изразите за нивните брзини (4) и (38)! Со примена на релациите (54) во брзинските изрази (4) и (38) се добива следново:

Од изразот за брзината на атсорпција на реактантот A (4) се добива врската помеѓу концентрацијата на атсорбируваниот реактант и концентрацијата на слободните активни места:

$$\frac{r_{a,A}}{k_A} = \left(C_A C_v - \frac{C_{A \cdot S}}{K_A} \right); \quad \frac{r_{a,A}}{k_A} \rightarrow 0 \Rightarrow \left(C_A C_v - \frac{C_{A \cdot S}}{K_A} \right) \rightarrow 0;$$

$$C_{A \cdot S} = K_A C_A C_v. \quad (55)$$

Од изразот за брзината на десорпција на продуктот (38) се добива релацијата помеѓу концентрациите на атсорбируваниот продукт и слободните активни места:

$$\frac{r_{d,B}}{k_B} = (C_{B \cdot S} - K_B C_B C_v); \quad \frac{r_{d,B}}{k_B} \rightarrow 0 \Rightarrow (C_{B \cdot S} - K_B C_B C_v) \rightarrow 0;$$

$$C_{B \cdot S} = K_B C_B C_v. \quad (49)$$

Изразите (55) и (49) се заменуваат во равенката (22):

$$(-r_A) = r_S = k_S \left(K_A C_A C_v - \frac{K_B C_B C_v}{K_S} \right). \quad (56)$$

Во равенката (56) се применува изразот за вистинската рамнотежна константа и од заградата се извлекуваат K_A и C_v :

$$(-r_A) = r_S = k_S K_A C_v \left(C_A - \frac{C_B}{K} \right). \quad (57)$$

Конечно, со примена на равенката за билансот за активни центри (42) и нејзината комбинација со изразите (55) и (49), се елиминира и непознатата C_v :

$$C_t = C_v + C_{A \cdot S} + C_{B \cdot S} = C_v + K_A C_A C_v + K_B C_B C_v;$$

$$C_v = \frac{C_t}{(1 + K_A C_A + K_B C_B)}. \quad (58)$$

Изразот (58) се заменува во равенката (57) и се добива бараната форма за вкупна брзина на површинската реакција контролирана од реакцијата во адсорбирана состојба:

$$(-r_A) = \frac{k_S K_A C_t \left(C_A - \frac{C_B}{K} \right)}{(1 + K_A C_A + K_B C_B)}, \quad (59)$$

што е исто со изразот (45)! Повторно коментарот дека не мораме да се занимаваме со гломазниот израз (43) за да ги тестираме моделите на изразите за брзина на површинската катализа со експериментални кинетички податоци.

Ако треба да се тестира равенката (59), тоа значи со обработка на експерименталните податоци да се определат параметрите во неа, k_S , C_t , K_A , K_B , потоа да се пресмета $(-r_A)$ и на крајот да се споредат пресметаната и експерименталната вредност за брзината. Ако сложувањето е добро, се констатира валидноста на механизмот и претпоставката за ограничувачкиот брзински степен. И во овој случај, со цел да се намали бројот на параметрите во равенката (59), се комбинира како што следи: $k = k_S K_A C_t$. Бројот на параметрите се намалува на три!

3.5.2.3. Десорпцијата на продуктот е ограничувачкиот брзински степен

Последната варијанта за изведување брзински израз за разгледуваната изомеризација со приодот со ограничувачки брзински степен, е да се претпостави дека десорпцијата на продуктот е ограничувачкиот степен. Брзинскиот израз за десорпција на продуктот е изразот (38), а тоа ќе биде и изразот за вкупната брзина:

$$(-r_A) = r_{d,B} = k_B \left(C_{B \cdot S} - \frac{C_B C_v}{K_{d,B}} \right); \quad K_{d,B} = \frac{1}{K_B};$$

$$(-r_A) = r_{d,B} = k_B (C_{B \cdot S} - K_B C_B C_v). \quad (38)$$

За елиминирање на концентрацијата на адсорбираниот продукт и концентрацијата на слободни активни центри од ра-

венката (38) и за нивна замена со величини што можат да се мерат, се користат равенките (41) и (42) и искажувањето за ограничувачки брзински степен. Во овој случај тоа ќе биде изразено на следниов начин: брзинската константа k_B е многу помала од брзинските константи k_A и k_S , додека нивните реципрочни вредности се однесуваат вака:

$$k_B \ll k_A, k_S \Rightarrow \frac{1}{k_B} \gg \frac{1}{k_A}, \frac{1}{k_S} \Rightarrow \frac{1}{k_A}, \frac{1}{k_S} \rightarrow 0.$$

Од оваа релација следува дека:

$$\frac{r_{d,B}}{k_B} \gg \frac{r_{a,A}}{k_A}, \frac{r_S}{k_S} \Rightarrow \frac{r_{a,A}}{k_A} \rightarrow 0; \quad \frac{r_S}{k_S} \rightarrow 0. \quad (60)$$

Согласно со релациите (60), од брзинските изрази (4) и (22) се добива следново:

Од изразот за брзината на атсорпција на реактантот A (4) се добива врската помеѓу концентрацијата на атсорбируваниот реактант и концентрацијата на слободните активни места:

$$\frac{r_{a,A}}{k_A} = \left(C_A C_v - \frac{C_{A,S}}{K_A} \right); \quad \frac{r_{a,A}}{k_A} \rightarrow 0 \Rightarrow \left(C_A C_v - \frac{C_{A,S}}{K_A} \right) \rightarrow 0;$$

$$C_{A,S} = K_A C_A C_v. \quad (55)$$

Од изразот за брзината на реакција во атсорбирана состојба (22) се добива врската помеѓу концентрациите на атсорбираниот реактант и продукт:

$$\frac{r_S}{k_S} = \left(C_{A,S} - \frac{C_{B,S}}{K_S} \right); \quad \frac{r_S}{k_S} \rightarrow 0 \Rightarrow \left(C_{A,S} - \frac{C_{B,S}}{K_S} \right) \rightarrow 0;$$

$$C_{A,S} = \frac{C_{B,S}}{K_S}, \quad (48)$$

а со комбинирање на (55) и (48) се добива:

$$C_{B,S} = K_S K_A C_A C_v. \quad (61)$$

Изразот (61) се заменува во равенката (38):

$$(-r_A) = r_{d,B} = k_B(K_S K_A C_A C_v - K_B C_B C_v). \quad (62)$$

Во равенката (62) се применува изразот за вистинска рамнотежна константа и од заградата се извлекуваат K_S , K_A и C_v :

$$(-r_A) = r_{d,B} = k_B K_A K_S C_v \left(C_A - \frac{C_B}{K} \right). \quad (63)$$

Останува уште да се замени немерливата C_v , што се постигнува со примена на равенката за билансот на активни центри (42) и нејзината комбинација со изразите (55) и (61):

$$C_t = C_v + C_{A,S} + C_{B,S} = C_v + K_A C_A C_v + K_A K_S C_A C_v;$$

$$C_v = \frac{C_t}{(1 + K_A C_A + K_A K_S C_A)}. \quad (64)$$

Изразот (64) се заменува во равенката (63) и се добива бараната форма за вкупна брзина на површинската реакција контролирана од десорпцијата на продуктот:

$$(-r_A) = \frac{k_B K_A K_S C_t \left(C_A - \frac{C_B}{K} \right)}{(1 + K_A C_A + K_A K_S C_A)}. \quad (65)$$

Ако сега треба да се тестира равенката (65), тоа значи со обработка на експерименталните податоци да се определат параметрите k_B , C_t , K_A и K_S . Или, ако во равенката (65) се замени вистинската рамнотежна константа,

$$(-r_A) = \frac{k_B K_B K C_t \left(C_A - \frac{C_B}{K} \right)}{(1 + K_A C_A + K_B K C_A)}, \quad (65_1)$$

тогаш со групирањето $k = k_B K_B K C_t$ ќе се определуваат само три параметри, k , K_A и K_B .

Дали десорпцијата на продуктот е ограничувачкиот брзински степен треба да се провери преку тестирање на кинетички експериментални податоци со брзинскиот израз (65).

3.5.3. Примена на концептот со ограничувачки брзински степен за изведба на брзински израз со кинетиката L-H-H-W со механизам со два активни центри

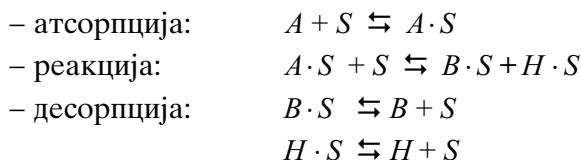
Пред да се изведе заклучок за кинетиката L-H-H-W, можеби е подобро да се разгледаат уште две каталитички реакции контролирани од хемиските степени, но со покомплициран механизам отколку проследената изомеризација, со механизмот со два активни центри.

а) Прво да разгледаме, на пример, реакција на дехидрогенација. Општата стехиометриска равенка е:



Сега да претпоставиме дека атсорпцијата на A е молекуларна, механизам на еден активен центар, но дека реакцијата во атсорбирана состојба е *механизам на два активни центри*. За да се случи реакцијата, потребни се два соседни активни центри на еден од кои е атсорбираниот реактант. Продуктите на реакцијата се во атсорбирана состојба на двата соседни активни центри. Во третиот консекутивен степен се случува десорпција на двата продукта. Значи, атсорпцијата на реактантот и реакцијата во атсорбирана состојба на реактантот ќе се опишуваат со по една равенка, додека за опишување на десорпцијата на продуктите ќе бидат потребни две равенки!

Еве како изгледаат равенките кои го опишуваат претпоставениот механизам на оваа реакција на дехидрогенација:



Изразите за брзината на секој индивидуален степен ги изведуваме од стехиометриските равенки, како за елементарна ре-

верзибилна реакција. За изразување на концентрациите на учесниците во разгледуваниот процес ќе се определиме за парцијални притисоци, бидејќи тоа е вообичаено за реакции во гасна или парна фаза. Брзинските изрази се:

$$- \text{атсорпција:} \quad r_{a,A} = k_A \left(p_A C_v - \frac{C_{A \cdot S}}{K_A} \right) \quad (66)$$

$$- \text{реакција:} \quad r_S = k_S \left(C_{A \cdot S} C_v - \frac{C_{B \cdot S} C_{H \cdot S}}{K_S} \right) \quad (67)$$

$$- \text{десорпција:} \quad r_{d,B} = k_B (C_{B \cdot S} - p_B K_B C_v) \quad (68)$$

$$r_{d,H} = k_H (C_{H \cdot S} - p_H K_H C_v) \quad (69)$$

Следно е да се определиме за тоа кој степен ќе биде третиран како ограничувачки брзински степен. Ако се определиме за *атсорпцијата на реактантите*, ќе ја проследиме постапката опишана во 3.5.2.1:

$$\frac{r_{a,A}}{k_A} \gg \frac{r_S}{k_S}, \frac{r_{d,B}}{k_B}, \frac{r_{d,H}}{k_H} \Rightarrow \frac{r_S}{k_S} \rightarrow 0; \frac{r_{d,B}}{k_B} \rightarrow 0; \frac{r_{d,H}}{k_H} \rightarrow 0.$$

Со овој услов, од брзинските изрази (68), (69) и (67) се добиваат релациите:

$$\begin{aligned} C_{B \cdot S} &= K_B p_B C_v; \quad C_{H \cdot S} = K_H p_H C_v; \\ C_{A \cdot S} &= \frac{C_{B \cdot S} C_{H \cdot S}}{K_S C_v} = \frac{K_B K_H}{K_S} p_B p_H C_v. \end{aligned} \quad (70)$$

Релациите (70) се заменуваат во брзинскиот израз (66):

$$r_{a,A} = k_A \left(p_A C_v - \frac{K_B K_H}{K_A K_S} p_B p_H C_v \right). \quad (71)$$

За изразување на концентрацијата на слободни активни центри се користи билансот на активни центри и релациите (70):

$$C_t = C_v + C_{A \cdot S} + C_{B \cdot S} + C_{H \cdot S};$$

$$C_t = C_v + \frac{K_B K_H}{K_S} p_B p_H C_v + K_B p_B C_v + K_H p_H C_v;$$

$$C_v = \frac{C_t}{\left(1 + \frac{K_B K_H}{K_S} p_B p_H + K_B p_B + K_H p_H\right)}. \quad (72)$$

Равенката (71) се комбинира со изразот (72) и со изразот за вистинска рамнотежна константа,

$$K = \frac{K_A K_S}{K_B K_H},$$

и се добива:

$$(-r_A) = r_{a,A} = \frac{k_A C_t \left(p_A - \frac{p_B p_H}{K}\right)}{\left(1 + \frac{K_A}{K} p_B p_H + K_B p_B + K_H p_H\right)}. \quad (73)$$

Ако пак реакцијата на површинаа, со механизмот на два активни центри, е ограничувачкиот брзински степен, се следи постапката опишана во 3.5.2.2:

$$\frac{r_S}{k_S} \gg \frac{r_{a,A}}{k_A}, \frac{r_{d,B}}{k_B}, \frac{r_{d,H}}{k_H} \Rightarrow \frac{r_{a,A}}{k_A} \rightarrow 0; \frac{r_{d,B}}{k_B} \rightarrow 0; \frac{r_{d,H}}{k_H} \rightarrow 0.$$

Со овој услов од брзинските изрази (66), (68) и (69) се добиваат релациите:

$$C_{A \cdot S} = K_A p_A C_v; \quad C_{B \cdot S} = K_B p_B C_v; \quad C_{H \cdot S} = K_H p_H C_v. \quad (74)$$

Релациите (74) се заменуваат во брзинскиот израз (67),

$$r_S = k_S \left(K_A p_A C_v^2 - \frac{K_B p_B K_H p_H C_v^2}{K_S} \right). \quad (75)$$

За концентрацијата на слободни активни центри се добива следниов израз:

$$C_t = C_v + C_{A \cdot S} + C_{B \cdot S} + C_{H \cdot S}$$

$$C_t = C_v + K_A p_A C_v + K_B p_B C_v + K_H p_H C_v ;$$

$$C_v = \frac{C_t}{(1 + K_A p_A + K_B p_B + K_H p_H)} . \quad (76)$$

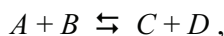
Равенката (75) се комбинира со изразот (76) и со изразот за вистинска рамнотежна константа. Како резултат се добива следниот брзински израз:

$$(-r_A) = r_S = \frac{k_S K_A C_t^2 \left(p_A - \frac{p_B p_H}{K} \right)}{(1 + K_A p_A + K_B p_B + K_H p_H)^2} . \quad (77)$$

И на крајот, без да ја покажуваме постапката опишана во 3.5.2.3, за случајот кога десорпцијата на продуктите B е ограничувачкиот брзински степен, би се добил изразот:

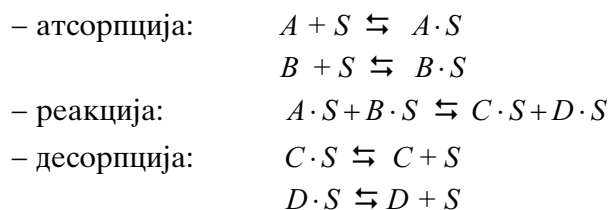
$$(-r_A) = r_{d,B} = \frac{(k_B K_B K C_t) \left(\frac{p_A}{p_H} - \frac{p_B}{K} \right)}{\left(1 + K_A p_A + K K_B \frac{p_A}{p_H} + K_H p_H \right)} . \quad (78)$$

б) Второ, ќе ја разгледаме реакцијата со следнава стехиометриска равенка,



при што, за да се случи реакцијата на површината на катализаторот, мора да се адсорбирани двата реактанта (се претпоставува молекуларна адсорпција) и се формираат два продукта, кои исто така се во адсорбирана состојба. Станува збор за реакција со механизам на два активни центри, како што е опишано со равенките (14), (26) и (27).

Целокупниот механизам на оваа реакција е како што следи:



Изразите за нето-брзината на секој од петте брзински степени се запишуваат согласно со стехиометриските равенки како за елементарни и реверзибилни реакции:

$$\text{– атсорпција:} \quad r_{a,A} = k_A \left(C_A C_v - \frac{C_{A.S}}{K_A} \right) \quad (79)$$

$$r_{a,B} = k_B \left(C_B C_v - \frac{C_{B.S}}{K_B} \right) \quad (80)$$

$$\text{– реакција:} \quad r_S = k_S \left(C_{A.S} C_{B.S} - \frac{C_{C.S} C_{D.S}}{K_S} \right) \quad (27)/(81)$$

$$\text{– десорпција:} \quad r_{d,C} = k_C (C_{C.S} - C_C K_C C_v) \quad (82)$$

$$r_{d,D} = k_D (C_{D.S} - C_D K_D C_v) \quad (83)$$

Сега треба да се определиме кој од петте брзински степени ќе биде ограничувачки степен. Понатаму ќе биде прикажана изведбата на брзински израз за целокупната површинска реакција само за случајот кога *реакцијата во адсорбирана состојба е ограничувачкиот степен*. Овој услов се искажува како што следи:

$$\frac{r_S}{k_S} \gg \frac{r_{a,A}}{k_A}, \frac{r_{a,B}}{k_B}, \frac{r_{d,C}}{k_C}, \frac{r_{d,D}}{k_D} \Rightarrow \frac{r_{a,A}}{k_A}, \frac{r_{a,B}}{k_B}, \frac{r_{d,C}}{k_C}, \frac{r_{d,D}}{k_D} \rightarrow 0.$$

За елиминирање на концентрациите на сите адсорбирани учесници во реакцијата, во изразите (79), (80), (82) и (83) се заменува условот за ограничувачкиот степен. Се добиваат релациите:

$$\begin{aligned} C_{A.S} &= K_A C_A C_v; & C_{B.S} &= K_B C_B C_v; \\ C_{C.S} &= K_C C_C C_v; & C_{D.S} &= K_D C_D C_v. \end{aligned} \quad (84)$$

Релациите (84) се заменуваат во брзинскиот израз (27)/(81):

$$r_S = k_S \left(K_A C_A K_B C_B C_v^2 - \frac{K_C C_C K_D C_D C_v^2}{K_S} \right);$$

$$r_S = k_S K_A K_B C_v^2 \left(C_A C_B - \frac{K_C K_D}{K_A K_B K_S} C_C C_D \right); \quad K = \frac{K_A K_B K_S}{K_C K_D};$$

$$r_S = k_S K_A K_B C_v^2 \left(C_A C_B - \frac{C_C C_D}{K} \right). \quad (85)$$

Концентрацијата на слободни активни центри во равенката (85) се елиминира со примена на билансот на активни центри и релациите (84):

$$C_t = C_v + C_{A.S} + C_{B.S} + C_{C.S} + C_{D.S};$$

$$C_t = C_v + K_A C_A C_v + K_B C_B C_v + K_C C_C C_v + K_D C_D C_v;$$

$$C_v = \frac{C_t}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D)}. \quad (86)$$

Се комбинираат равенките (85) и (86) и како резултат се добива брзински израз кој ја опишува целокупната брзина на разгледуваната каталитичка реакција контролирана од брзинскиот степен реакција во адсорбирана состојба:

$$(-r_A) = r_S = \frac{k_S K_A K_B C_t^2 \left(C_A C_B - \frac{C_C C_D}{K} \right)}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D)^2}. \quad (87)$$

Без да се изведува, за случајот кога адсорпцијата на реактантите A е контролирачкиот брзински степен ќе се добие следнава форма на изразот за брзина на целокупната реакција:

$$(-r_A) = r_{a,A} = \frac{k_A C_t \left(C_A - \frac{C_C C_D}{K C_B} \right)}{\left(1 + \frac{K_A}{K} \frac{C_C C_D}{C_B} + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D \right)} \quad (88)$$

или

$$(-r_A) = r_{a,A} = \frac{k_A \frac{C_t}{C_B} \left(C_A C_B - \frac{C_C C_D}{K} \right)}{\left(1 + \frac{K_A}{K} \frac{C_C C_D}{C_B} + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D \right)}. \quad (88)$$

Покрај вежбањето со кое ќе се потврди формата (88), да се покаже и како ќе изгледаат брзинските изрази кога другите три брзински степени (атсорпција на реактантот B , десорпција на продуктот C и десорпција на продуктот D) поединечно би се разгледувале како ограничувачки!

На крајот, со цел да се изведат заклучоците за составување механизам и изведување брзински израз за целокупната брзина на површинската катализа со примена на концептот за ограничувачки степен, ќе разгледаме случај кога реакцијата на површината се одвива со Eley-Rideal-овиот механизам.

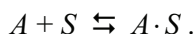
3.5.4. Примена на концептот со ограничувачки брзински степен за изведба на брзински израз со механизмот на Eley-Rideal

Стриктно зборувано, кинетиката L-H-H-W подразбира дека, за да се случи реакција на површината, треба да се атсорбирани сите реактанти и дека сите формирани продукти се исто така во атсорбирана состојба. Но методологијата за изведување брзински израз за целокупниот процес е иста и тогаш кога реакцијата на површината се одвива помеѓу атсорбиран и неатсорбиран реактант и кога не мора продуктите што се формираат сите да се во атсорбирана состојба. Ова значи дека и понатаму сите степени во механизмот се елементарни и реверзибилни и дека атсорпционите и десорпционите степени се опишуваат на ист начин. Единствено различен е брзинскиот израз за самата реакција. Механизмот на Eley-Rideal е опишан во поглавјето 3.2.2 и за целта поставена тука ќе ја избереме истата реакција со стехиометрија

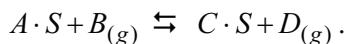


и ќе претпоставиме дека флуидната фаза е во гасна состојба.

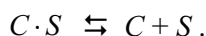
Согласно со механизмот на Eley-Rideal, потребно е да биде адсорбиран само реактантот A . Кога реактантот B ќе се најде во близина на површинскиот комплекс $A \cdot S$, директно ќе реагира со него и ќе даде еден продукт во адсорбирана состојба, $C \cdot S$, и еден слободен продукт, D . Да претпоставиме дека адсорпцијата на реактантот A е молекуларна (се случува согласно со моделот со еден активен центар):



Реакцијата на површината помеѓу адсорбираниот A и слободниот B се изразува со равенката:



Десорпцијата на продукт кој е во адсорбирана состојба се опишува со равенката:



Изразите за нето-брзината на трите степени се како што следи:

$$\text{– адсорпција:} \quad r_{a,A} = k_A \left(p_A C_v - \frac{C_{A \cdot S}}{K_A} \right) \quad (89)$$

$$\text{– реакција:} \quad r_S = k_S \left(C_{A \cdot S} p_B - \frac{C_{C \cdot S} p_D}{K_S} \right) \quad (90)$$

$$\text{– десорпција:} \quad r_{d,C} = k_C (C_{C \cdot S} - p_C K_C C_v) \quad (91)$$

Сега треба да се определиме кој степен ќе биде ограничувачкиот брзински степен. Да претпоставиме дека тоа е *реакцијата според механизмот на Eley-Rideal*. Овој услов се искажува како што следи:

$$\frac{r_S}{k_S} \gg \frac{r_{a,A}}{k_A}, \frac{r_{d,C}}{k_C} \Rightarrow \frac{r_{a,A}}{k_A} \rightarrow 0, \frac{r_{d,C}}{k_C} \rightarrow 0.$$

Концентрациите на адсорбираните A и C во изразот (90) се заменуваат со мерливи величини преку користење на условот за ограничувачки брзински степен и равенката за билансот на активни центри:

$$C_{A.S} = K_A p_A C_v ; \quad C_{C.S} = K_C p_C C_v \quad (92)$$

$$C_t = C_v + C_{A.S} + C_{B.S} = C_v + K_A p_A C_v + K_C p_C C_v ;$$

$$C_v = \frac{C_t}{(1 + K_A p_A + K_C p_C)} \quad (93)$$

Вистинската рамнотежна константа за разгледуваната реакција е:

$$K = \frac{K_S K_A}{K_C} = \frac{C_{C.S} p_D}{C_{A.S} p_B} \frac{C_{A.S}}{p_A C_v} \frac{p_C C_v}{C_{C.S}} = \frac{p_C p_D}{p_A p_B} . \quad (94)$$

Со комбинирање на изразот (90) со изразите (92), (93) и (94) се добива бараниот израз за нето-брзината на целокупниот процес:

$$(-r_A) = r_S = \frac{k_S K_A C_t \left(p_A p_B - \frac{p_C p_D}{K} \right)}{(1 + K_A p_A + K_C p_C)} . \quad (95)$$

На сличен начин можат да се изведат изрази како изразот (95) за случаите кога атсорпцијата на реактантот *A* или десорпцијата на продуктот *C* се поединечно ограничувачки брзински степени. Нека остане за вежбање.

3.5.5. Заклучно за приодите кон изведување брзински израз за површинска катализа (кинетиката L-H-H-W)

1) За разгледуваната каталитичка изомеризација (молекуларна атсорпција и механизам на еден активен центар), изведени се изрази за вкупната брзина со приодот со ригорозна комбинација на трите консекутивни степени, израз (43), и со приодот со ограничувачки брзински степен, изразите (53), (59) и (65). Ако се споредат сите изрази, јасна е препораката за избегнување на гломазниот израз (43). Дури и изразите (53), (59) и (65), иако се поедноставни, тие сепак сè уште содржат голем број параметри (најмалку три) што треба да се определат експериментално.

2) Ако се споредат изразите за вкупната брзина добиени со природот со ограничувачки брзински степен, и тоа изразите (53), (59) и (65) за каталитичката изомеризација (механизам на еден активен центар), изразите (73), (77), (78), (87) и (88) за површинската катализа со механизам со два активни центри и изразот (95) со Eley-Rideal-овата кинетика, може да се констатира дека сите тие се со иста конструкција и дека се составени од три групи изрази:

– *Кинетичка брзина, или фактор или параметар*. Ова е делот од брзинскиот израз во кој се групирани брзинската константа на ограничувачкиот брзински степен со вкупната концентрација на активни центри и евентуално некоја од адсорпционите рамнотежни константи.

– *Група што ја дефинира погонската сила*. Во најголемиот дел од изведените брзински изрази оваа група е иста како во изразот за нето-брзина за истата реакција, но разгледувана како хомогена реверзибилна елементарна реакција. Во секој пак случај, ако вкупната брзина се изедначи со нула, единствено нула може да биде групата што ја дефинира погонската сила! Од таа еднаквост следува дефиницијата за вистинска рамнотежна константа: присуството на катализаторот нема влијание врз рамнотежата!

– *Адсорпциона брзина*. Оваа група го претставува именителот во равенките за вкупната брзина. Како што може да се види од сите изведени равенки, оваа група се изразува преку рамнотежните константи за поединечните степени во реакциониот механизам и концентрациите на учесниците во катализата, на одреден начин и на одреден експонент. Точната форма на адсорпционата група ќе зависи од тоа кој бил ограничувачкиот брзински степен и колку е комплексен механизмот.

Според тоа, за кинетичката $L-H-H-W$, вклучувајќи го и Eley-Rideal-овиот модел за површинска реакција, може да се состави општа форма за брзински израз и за адсорпциона група:

$$\text{вкупна брзина} = \frac{(\text{кинетички фактор}) \cdot (\text{погонска сила})}{(\text{адсорпциона група})^n}; \quad (96)$$

$$\begin{aligned} & (\text{атсорпциона група})^n = (1 + \sum K_i C_i)^n \\ \text{или} & \\ & (\text{атсорпциона група})^n = (1 + \sum K_i p_i)^n. \end{aligned} \tag{97}$$

Во литературата за рамнотежните константи K_A , K_B , итн. ќе се сретнат имињата *K-константи* или *атсорпциони константи* или *атсорпциони коефициенти*, што треба да асоцира на атсорпцијата како клучен степен во површинската катализа. Експонентот n на атсорпционата група за каталитичката изомеризација со молекуларна атсорпција на A има вредност $n = 1$, без разлика на тоа кој брзински степен е ограничувачки! Ова беше механизам на еден активен центар. Но во изразите (77) и (87) $n = 2$! И во двата случаја станува збор за механизам со два активни центри и дека ограничувачки степен е реакцијата во атсорбирана состојба.

Во литературата, исто така, се наоѓаат готови табели за сите три групи од брзинскиот израз, за различни реакции и различни механизми, односно за различни кинетички шеми. Тие можат да се употребат за составување брзински израз без да се проследува целата методологија покажана низ примерите поместени понапред. Познати се како *Yang-Hougen*-ови табели.

3) Сите брзински изрази, (43)–(46), (53), (59), (65), (73), (77), (78), (87), (88) и (95), вклучуваат одреден вид концентрации за дефинирање состав на флуидната фаза. Најчесто тие концентрации се молски концентрации (C_i) или парцијални притисоци (p_i). Изразувањето и единиците на вистинските рамнотежни константи ќе бидат сообразени со изборот на концентрациите. Изборот помеѓу молски концентрации и парцијални притисоци главно ќе зависи од тоа дали флуидната фаза во хетероген каталитички систем е течна или гасна, односно парна.

4) За *дизајн и анализа на каталитички реактор* во кој ќе се случува каталитичка реакција контролирана од хемиските степени (површинска катализа), ќе се применат изрази за вкупната брзина на реакцијата како што се изведените со *кинетиката* $L-H-H-W$ или $Eley-Rideal$ -овата *кинетика*, односно како изразите (43)–(46), (53), (59), (65), (73), (77), (78), (87), (88) и (95). Но, велиме **како овие изрази!**

5) За секоја посебна хетерогена каталитичка реакција до брзински израз се доаѓа преку нејзино кинетичко испитување. Во таа процедура ниту механизмот ниту ограничувачкиот брзински степен не се *a priori* познати, па според тоа не е позната ниту формата на брзинскиот израз. Од своја страна, брзинските изрази содржат бројни константи (кинетички параметри) чии вредности, исто така, не се познати. Според тоа, кинетичкото испитување се состои од два главни дела: првиот е формулирање на брзински израз преку претпоставен механизам и претпоставен ограничувачки брзински степен, додека вториот дел е пресметка на кинетичките параметри. Ова пак ултимативно бара експериментални кинетички податоци. Проследувањето на кинетичкото испитување е своевидна процедура или методологија, кога претпоставките за механизмот и ограничувачкиот брзински степен не се еднозначно определени. Од друга страна, дури и кога со експерименталните податоци ќе се потврди формулираниот брзински израз, не сме сигурни дека тој е одраз на претпоставениот механизам! Секогаш ќе бидат потребни повеќе докази за механизмот отколку што е самата обработка на кинетичките експериментални податоци.

За техниките за кинетичките испитувања, поставувањето механизам и определувањето брзински израз, во литературата ќе се најдат повеќе референци. Се препорачува да се користи техниката *sequential model discrimination and parameter estimation*, која на организиран начин овозможува избор на механизам и на модел за брзински израз од голем број претпоставени, како и пресметка на кинетичките параметри.

Ако пак до брзинскиот израз се доаѓа со емпириска обработка на сите добиени кинетички податоци одеднаш, без претпоставка на механизам, тој израз не мора да личи на кинетиката L-H-H-W или на Eley-Rideal-овата! Можеби би требало ваков брзински израз да се смета за сосема доволен за инженерски пресметки. Но сепак, потребно е и емпиriskите изрази да бидат потврдени! Тоа се постигнува сепак преку претпоставка на механизам чија симплификација до емпиriskиот израз ја овозможуваат условите за кои тие се изведени.

3.6. Зависност на брзината на површинската катализа од температурата

Изразите за вкупната брзина на површинската катализа, како што е кинетиката L-H-H-W или на Eley-Rideal, ги вклучуваат влијанијата на брзинските степени: адсорпција на реактанти, реакција во адсорбирана состојба и десорпција на продукти. Во формата на брзинските изрази се појавуваат концентрациите на сите или само на релевантните учесници во реакцијата (молски концентрации, парцијални притисоци), потоа вистинската рамнотежна константа, групата од константи заменета како брзинска константа (кинетички фактор или параметар) и адсорпционите константи.

Зависноста на брзината на површинската реакција од температурата се искажува преку температурните зависимости на сите константи вклучени во брзинскиот израз:

1) Брзинската константа, односно кинетичкиот фактор, или параметар, никогаш не е само константата на брзината на правата реакција на ограничувачкиот брзински степен. Преку обработка на кинетички податоци се покажало дека таа секогаш се појавува како Arrhenius-ова температурна зависност: со порастот на температурата расте експоненцијално.

2) Вистинската рамнотежна константа, зависно од тоа дали каталитичката реакција е егзотермна или ендотермна, со порастот на температурата ќе опаѓа или ќе расте.

3) Што се однесува до адсорпционите константи, тие ќе опаѓаат со порастот на температурата, бидејќи сите адсорпциони степени се егзотермни процеси. Ова значи дека со зголемување на температурата вредноста на адсорпционата група (97) ќе се стреми кон единица, додека брзинскиот израз ќе добива форма како за прост хомоген реакционен систем!

При обработка на експериментални кинетички податоци треба да се анализираат сите услови под кои тие се добиени. Покрај температурата се анализираат и составот на почетната (или влезната) смеса и притисокот (за реакциите во гасна или парна фаза). Изведениот брзински израз врз база на претпоставен

механизам во дадени околности ќе може да се симплифицира и како таков добро да се сложува со експерименталните податоци. Во таква, симплифицирана, форма ќе има ограничена важност: само во интервалите на променливите за кои се добиени експериментални кинетички податоци.

3.7. Три примери за тоа како се доаѓа до израз за вкупна брзина на површинската катализа

Пример 1. Дехидрогенација на 1-бутен до бутadiен

Дехидрогенацијата на 1-бутен (B) до бутadiен (D) и водород (H_2), $B \rightleftharpoons D + H_2$, врз катализаторот $Cr-Al_2O_3$ е студирана во диференцијален реактор. Независни променливи биле парцијалните притисоци на сите учесници во каталитичката реакција: бутен, бутadiен и водород. Експериментите се изведени на температура од 525 °C. За обработка на експерименталните кинетички податоци биле претпоставени 5 механизми и за секој биле изведени по неколку изрази за вкупна брзина на површинската катализа (со различни претпоставки за ограничувачкиот брзински степен). Изборот на механизам и на модел на брзинскиот израз, конзистентни со експерименталните податоци, е направен со примена на техниката sequential model discrimination and parameter estimation.

Различните механизми на каталитичката дехидрогенација на 1-бутенот се однесувале на различните комбинации на можните брзински степени на површината на катализаторот: дехидрогенација со адсорбиран водород во атомска или молекуларна форма; рекомбинација на водородот на површината на катализаторот или во гасната фаза; создавање на интермедијарни комплекси со краток век. Се покажало дека конзистентен со експерименталните податоци бил моделот на механизам со молекуларна дехидрогенација и со брзината на создавање адсорбирани продукти како ограничувачки степен. Да се покаже дека изразот за брзината на реакцијата со овој модел е со следнава форма:

$$(-r_B) = \frac{k \left(p_B - \frac{p_D p_{H_2}}{K} \right)}{\left(1 + K_B p_B + K_D p_D + K_{H_2} p_{H_2} \right)^2}.$$

Ако механизмот на каталитичката дехидрогенација на 1-бутенот подразбира дека сите учесници во реакцијата (1-бутен, бутadiен и водород) се адсорбирани во молекуларна форма, при тоа имајќи предвид дека се формираат два продукта на реакцијата, тогаш станува збор за механизам со два активни центри, па брзински степени се следниве:

- адсорпција на реактантот B : $B + S \rightleftharpoons B \cdot S$,
- реакција во адсорбирана состојба: $B \cdot S + S \rightleftharpoons D \cdot S + H_2 \cdot S$,
- десорпција на продуктот D : $D \cdot S \rightleftharpoons D + S$,
- десорпција на продуктот H_2 : $H_2 \cdot S \rightleftharpoons H_2 + S$.

Секој брзински степен се разгледува како елементарен и реверзибилен, така што изразите за брзините се составуваат според стехиометриските равенки:

$$r_{a,B} = k_B \left(p_B C_v - \frac{C_{B \cdot S}}{K_B} \right) \quad (1)$$

$$r_S = k_S \left(C_{B \cdot S} C_v - \frac{C_{D \cdot S} C_{H_2 \cdot S}}{K_S} \right) \quad (2)$$

$$r_{d,D} = k_D \left(C_{D \cdot S} - \frac{p_D C_v}{K_{d,D}} \right) \quad (3)$$

$$r_{d,H_2} = k_{H_2} \left(C_{H_2 \cdot S} - \frac{p_{H_2} C_v}{K_{d,H_2}} \right) \quad (4)$$

Ознаките во изразите (1) до (4) и некои комбинации од константите се следните:

- k_B ; k_S ; k_D ; k_{H_2} се брзински константи на процесите кон десно,
- K_B е адсорпциона рамнотежна константа на B ,

- K_S е рамнотежна константа за реакција во адсорбирана состојба со механизам на два активни центри,
- $K_{d,D}$; K_{d,H_2} се рамнотежни константи за десорпција на D , односно H_2 ,
- $K_D = \frac{1}{K_{d,D}}$; $K_{H_2} = \frac{1}{K_{d,H_2}}$ се адсорпциони рамнотежни константи на D , односно H_2 ,
- $K = K_B \cdot K_S \cdot K_{d,D} \cdot K_{d,H_2}$ е вистинска рамнотежна константа за дехидрогенација на 1-бутен до бутadiен и водород.

Под претпоставката дека реакцијата во адсорбирана состојба која се одвива со механизам на два активни центри, $B \cdot S + S \rightleftharpoons D \cdot S + H_2 \cdot S$, е ограничувачкиот брзински степен, можеме да ја напишеме следнава релација за брзините на сите степени:

$$\frac{r_S}{k_S} \gg \frac{r_{a,B}}{k_B}, \frac{r_{d,D}}{k_D}, \frac{r_{d,H_2}}{k_{H_2}} \Rightarrow \frac{r_{a,B}}{k_B} \rightarrow 0; \frac{r_{d,D}}{k_D} \rightarrow 0; \frac{r_{d,H_2}}{k_{H_2}} \rightarrow 0.$$

Под овој услов од брзинските изрази (1), (3) и (4) се добиваат релации помеѓу концентрациите на адсорбираните учесници во реакцијата и условите во флуидната (гасната) фаза:

$$C_{B \cdot S} = K_B p_B C_v;$$

$$C_{D \cdot S} = \frac{p_D C_v}{K_{d,D}} = K_D p_D C_v; \quad (5)$$

$$C_{H_2 \cdot S} = \frac{p_{H_2} C_v}{K_{d,H_2}} = K_{H_2} p_{H_2} C_v.$$

Релациите (5) се заменуваат во брзинскиот израз за ограничувачкиот степен, во изразот (2):

$$r_S = k_S \left(K_B p_B C_v^2 - \frac{K_D p_D K_{H_2} p_{H_2} C_v^2}{K_S} \right). \quad (6)$$

За елиминирање на концентрацијата на слободни активни центри во изразот (6) се користи билансот на активни центри заедно со релациите (5):

$$\begin{aligned} C_t &= C_v + C_{B \cdot S} + C_{D \cdot S} + C_{H_2 \cdot S}; \\ C_t &= C_v + K_B p_B C_v + K_D p_D C_v + K_{H_2} p_{H_2} C_v; \\ C_v &= \left(\frac{C_t}{1 + K_B p_B + K_D p_D + K_{H_2} p_{H_2}} \right). \end{aligned} \quad (7)$$

Се комбинираат равенката (6), изразот (7) и изразот за вистинска рамнотежна константа. Како резултат се добива брзинскиот израз:

$$(-r_B) = r_S = \frac{k \left(p_B - \frac{p_D p_{H_2}}{K} \right)}{\left(1 + K_B p_B + K_D p_D + K_{H_2} p_{H_2} \right)^2}. \quad (8)$$

Забелешка: Во изразот (8) е внесена замената: $k = k_S K_B C_t^2$.

Како што може да се заклучи, изведениот израз за вкупната брзина на каталитичката дехидрогенација на 1-бутен, изразот (8), е бараниот доказ. Секој обид за друг ограничувачки брзински степен во претпоставениот механизам нема да резултира со брзински израз како што е изразот (8).

Пример 2. Хидрогенација на *изо*-октен до *изо*-октан

Хидрогенацијата на *изо*-октен (*O*) со водород (H_2) до *изо*-октан (*P*), $O + H_2 \rightleftharpoons P$, е студирана во диференцијален реактор на 200 °C. Независни променливи биле парцијалните притисоци на сите учесници во каталитичката реакција, *изо*-октен, *изо*-октан и водород. Добиените експериментални кинетички податоци се дадени во табелата што следи.

Преку анализа на експерименталните податоци да се изведе израз за вкупна брзина на каталитичката хидрогенација на *изо*-октен и да се сугерира механизмот конзистентен со сите експериментални податоци.

Број на експерим.	Брзина ($-r_O$) ((mol/g)/h)	Парцијални притисоци (atm)		
		Водород p_{H_2}	Изо-октен p_O	Изо-октан p_P
1	0,0362	1	1	0
2	0,0239	1	1	1
3	0,0390	3	1	1
4	0,0351	1	3	1
5	0,0114	1	1	3
6	0,0534	10	1	0
7	0,0280	1	10	0
8	0,0033	1	1	10
9	0,0380	2	2	2
10	0,0090	1	1	4
11	0,0127	0,6	0,6	0,6
12	0,0566	5	5	5

Решение:

За разгледуваната хидрогенација може да се претпостават повеќе механизми во смисла: да се адсорбираат двата реактанта во молекуларна форма; водородот да се адсорбира како атомен; да се адсорбира само еден од реактантите; реакцијата на површината да се случува помеѓу двата адсорбирани реактанти или пак едниот адсорбиран, а другиот во флуидната фаза; да се создава продукт во адсорбирана состојба или продукт што веднаш ќе го напушта активниот центар, и слично. Од друга страна, знаеме дека брзинските изрази се со форма која вклучува адсорпциона група во именителот (изразите (96) и (97)) и дека во таа група може да се појават адсорпционите рамнотежни константи на сите учесници во реакцијата или само на оние чија адсорпција е значителна. Конечниот облик на брзинскиот израз ќе зависи, покрај од претпоставениот механизам, и од изборот на ограничувачкиот брзински степен.

За воопшто да може да се претпостави механизмот, најнапред ќе ги анализираме експерименталните податоци и ќе донесеме квалитативни заклучоци за зависноста на брзината од концентрациите (експериментите се однесуваат на една температура!):

1) Од експериментите 1 наспроти 2, 9, 11 и 12 може да се усвои дека реакцијата е преодоминантно иреверзибилна.

2) Од експериментите 1, 2, 5, 10 и 8 може да се констатира дека брзината на реакцијата опаѓа со порастот на парцијалниот притисок на продуктот *изо*-октан. Ако реакцијата е иреверзибилна, овој квалитативен заклучок ќе сугерира дека атсорпцијата на *изо*-октанот е значителна. Ова пак ќе значи дека парцијалниот притисок на *изо*-октанот во брзинскиот израз ќе се појави во атсорпционата група.

3) Од експериментите 2, 4, 11 и 12 се гледа дека брзината на реакцијата расте со порастот на парцијалниот притисок на реактантот *изо*-октен. Ова е природна зависност од концентрацијата на реактантот за иреверзибилните реакции. Но експериментот 7 покажува обратна тенденција: исклучително високата концентрација на овој реактант (голем парцијален притисок) не дава поголема брзина од добиената со експериментот 1! Ова упатува на претпоставката дека атсорпцијата на *изо*-октенот е значителна и дека неговиот парцијален притисок ќе се појави, исто така, во атсорпционата група. Значи, парцијалниот притисок на *изо*-октенот во брзинскиот израз ќе се појави и во погонската сила и во атсорпционата група.

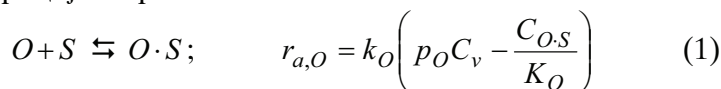
4) Од експериментите 2 и 3, и потоа 9, 11 и 12, се констатира дека брзината на реакцијата расте со порастот на парцијалниот притисок на реактантот водород. Меѓутоа, ако се споредат брзините од експериментите 6 и 12, ќе се констатира дека двојното зголемување на концентрацијата на водородот не само што не ја зголемува брзината на реакцијата, тука таа опаѓа! Ова води кон заклучокот дека и водородот се атсорбира. Според тоа, парцијалниот притисок на водородот во брзинскиот израз ќе се најде и во погонската сила и во атсорпционата група.

5) Останува да се размисли околу атсорпциониот механизам на реактантите, особено на водородот. Бидејќи условно не знаеме кој е катализаторот, може да се претпостави и дисоцијативна (атомарна) и молекуларна атсорпција на водородот. Вредноста на експонентот на атсорпционата група ќе зависи од атсорпциониот механизам, но, исто така, и од тоа кој е ограничувачкиот брзински степен.

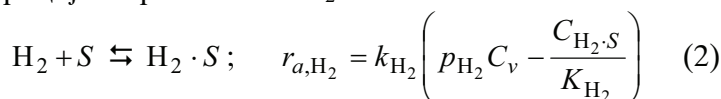
Ќе претпоставиме механизам со два активни центри, при што, за да се случи реакцијата, секој реактант треба да е во адсорбирана состојба, и тоа една молекула (на секој реактант) на еден активен центар. Продуктот што се создава исто така е во адсорбирана состојба, и тоа една молекула на еден активен центар. На крајот ќе претпоставиме дека реакцијата во адсорбирана состојба е ограничувачкиот брзински степен.

Сукцесивните брзински степени на вака претпоставениот механизам се:

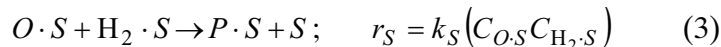
– адсорпција на реактантот O :



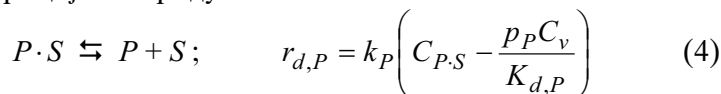
– адсорпција на реактантот H_2 :



– реакција во адсорбирана состојба:



– десорпција на продуктот P :



Ознаките во изразите (1) до (4) и некои комбинации од константите се следните:

- k_O ; k_{H_2} ; k_S ; k_P се брзински константи на процесите кон десно,
- K_O е адсорпциона рамнотежна константа на O (изо-октен),
- K_{H_2} е адсорпциона рамнотежна константа на H_2 (водород),
- K_S е рамнотежна константа за реакција во адсорбирана состојба со механизам на два активни центри,
- $K_{d,P}$ е рамнотежна константа за десорпција на P (изо-октан),
- $K_P = 1/K_{d,P}$ е адсорпциона рамнотежна константа на P .

Под претпоставката дека реакцијата во атсорбирана состојба е ограничувачкиот брзински степен, вкупната брзина на хидрогенација на *изо*-октен ќе биде претставена со изразот (3). Но во овој израз се појавуваат концентрации на атсорбираните реактанти, односно на нивните површински комплекси. За да се заменат со мерливи концентрации, се користи следнава релација за брзините на сите степени:

$$\frac{r_S}{k_S} \gg \frac{r_{a,O}}{k_O}, \frac{r_{a,H_2}}{k_{H_2}}, \frac{r_{d,P}}{k_P} \Rightarrow \frac{r_{a,O}}{k_O} \rightarrow 0; \frac{r_{a,H_2}}{k_{H_2}} \rightarrow 0; \frac{r_{d,P}}{k_P} \rightarrow 0. \quad (5)$$

Со овој услов – релацијата (5) и брзинските изрази (1), (2) и (4), се добиваат следниве релации помеѓу парцијалните притисоци и концентрациите на атсорбираните учесници во реакцијата:

$$C_{O,S} = K_O p_O C_v; C_{H_2,S} = K_{H_2} p_{H_2} C_v; C_{P,S} = \frac{p_P C_v}{K_{d,P}} = K_P p_P C_v. \quad (6)$$

Релациите (6) се заменуваат во брзинскиот израз за ограничувачкиот степен, во изразот (3),

$$r_S = k_S (C_{O,S} C_{H_2,S}) = k_S (K_O p_O C_v K_{H_2} p_{H_2} C_v) = k_S K_O K_{H_2} C_v^2 p_O p_{H_2}. \quad (7)$$

Како што се гледа, изразот (7) ја содржи немерливата концентрација на слободни активни центри. За нејзина замена се користи билансот на активни центри:

$$C_t = C_v + C_{O,S} + C_{H_2,S} + C_{P,S}. \quad (8)$$

Се комбинираат билансната равенка (8) и изразите (6) и се добива израз за концентрација на слободни активни центри:

$$C_t = C_v + K_O p_O C_v + K_{H_2} p_{H_2} C_v + K_P p_P C_v; \\ C_v = \left(\frac{C_t}{1 + K_O p_O + K_{H_2} p_{H_2} + K_P p_P} \right). \quad (9)$$

Се комбинираат равенката (7) и изразот (9) и се добива израз за вкупна брзина на хидрогенација на *изо*-октен:

$$r_S = k_S (C_{O,S} C_{H_2,S}) = k_S K_O K_{H_2} C_v^2 p_O p_{H_2};$$

$$(-r_O) = r_S = \frac{[k_S K_O K_{H_2} C_t^2] p_O p_{H_2}}{(1 + K_O p_O + K_{H_2} p_{H_2} + K_P p_P)^2};$$

или, со замената $k = k_S K_O K_{H_2} C_t^2$:

$$(-r_O) = r_S = \frac{k(p_O p_{H_2})}{(1 + K_O p_O + K_{H_2} p_{H_2} + K_P p_P)^2}. \quad (10)$$

За обработка на експерименталните резултати, за да се провери претпоставениот механизам и ограничувачкиот брзински степен, односно изведениот брзински израз, се користи програмата за регресиона анализа од софтверскиот пакет POLY-MATH.

Покрај внесување на експерименталните податоци од појдовната табела, се избира нелинеарната регресија и како моделна равенка се внесува равенката (10). Како резултат се добиваат вредностите за корелационите коефициенти или параметрите во моделната равенка. Тоа се четирите константи од равенката (10): брзинската константа k и адсорпционите константи K_O , K_{H_2} и K_P . Примената на оваа програма бара и внесување на иницијални вредности за параметрите. Секако, овие вредности не можат да бидат случајни и мора да бидат или претходно проценети или пак нагодувани сè додека пресметаните вредности за параметрите не престанат да се менуваат.

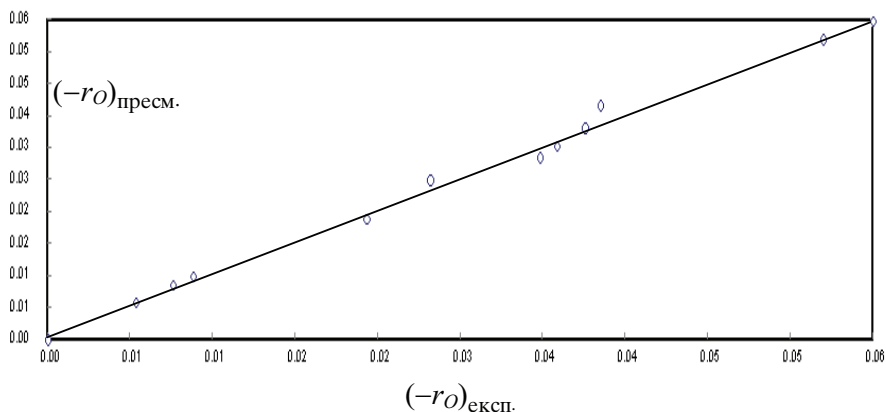
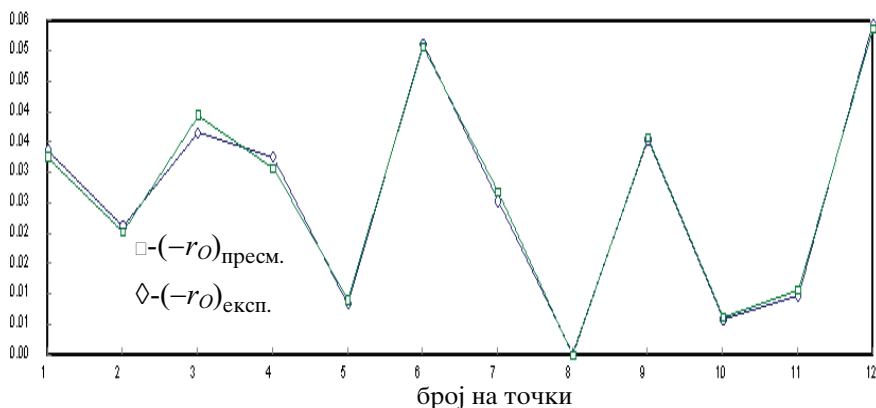
Резултатите од примената на нелинеарната регресиона анализа, во форма на извештај и графички, се следните:

POLYMATH Results

Nonlinear regression (mrqmin)

Model: $R = k \cdot O \cdot H_2 / ((1 + K_O \cdot O + K_{H_2} \cdot H_2 + K_P \cdot P)^2)$

Variable	Ini guess	Value	95% confidence
k	1	0.1150656	0.0202487
KO	1	0.4925709	0.068674
KN2	1	0.3173945	0.0406078
KP	1	0.4263582	0.0639729



Како што се гледа од добиените резултати со нелинеарната регресија, претпоставениот механизам и ограничувачкиот брзински степен, односно брзинскиот израз (10), се конзистентни со експерименталните резултати. За ова ниво на пресметка и за проверка на претпоставениот модел за брзински израз само процената на графициите е доволна за донесување ваков заклучок: навистина, сложувањата на експерименталните и пресметаните вредности за брзината се сосема добри! Пресметаните вред-

ности за брзината на реакцијата (вториот график) се речиси со ист број отстапувања во позитивна и негативна смисла. Ако пак се анализираат границите за 95% доверливост на резултатите, се гледа дека таа за сите параметри е во интервалот $\sim 10\text{--}15\%$ од нивните пресметани вредности. На пример, за рамнотежната адсорпциона константа на *изо*-октенот е добиено дека е $K_O = 0,4925709 \pm 0,068674$ или пак дека нејзините отстапувања од пресметаната вредност се $\pm 14\%$. Границите за 95% доверливост на резултатите значат дека од 100 мерења пресметаната вредност, на пример на K_O , 95 пати ќе биде во рамките на нејзината горна и долна граница, т.е.:

$$K_{O,\text{горна}} = 0,4925709 + 0,068674 = 0,561245,$$

$$K_{O,\text{долна}} = 0,4925709 - 0,068674 = 0,423897.$$

И покрај тоа што во овој пример можеме да се задоволеме со добиените индикации за конзистентност на моделот со експерименталните резултати, сепак не сме докрај сигурни дека точно тоа е механизмот на оваа дехидрогенација. Ќе бидат потребни и други докази за тоа. Но за инженерски цели како што е дизајн на реактор за оваа каталитичка реакција, можеме да прифатиме дека добиениот брзински израз со пресметаните параметри е употреблив.

За адсорпционите афинитети на учесниците во разгледуваната каталитичка хидрогенација може да се суди според вредностите за пресметаните адсорпциони константи. Тие се од ист ред на големина. Ако се применат изразите (6), на пример за 50% конверзија на *изо*-октенот, би се констатирало тоа што го покажуваат вредностите на адсорпционите константи, а тоа е дека адсорпцијата на *изо*-октенот е најсилна: активните места покриени со *изо*-октен ги има за околу 55% повеќе отколку оние покриени со водород, а за околу 15% повеќе од оние активни места покриени со *изо*-октан.

Брзинскиот израз (10) со пресметаните вредности за константите, на температура од 200°C , изгледа вака:

$$(-r_O) = r_S = \frac{0,1150(p_O p_{H_2})}{(1 + 0,4926 p_O + 0,3174 p_{H_2} + 0,4263 p_P)^2} \quad (11)$$

Забелешка: Мора да се нагласи дека прикажаното решение не е добиено само со една претпоставка за механизмот и ограничувачкиот степен на разгледуваната хидрогенација. Претходно се пробани и други механизми, на пример со Eley-Rideal-овата кинетика, во однос на водородот: добиени се постојани вредности за параметрите, но расејувањата на експерименталните и пресметаните вредности за брзината биле многу големи.

Пример 3. Хидродеметилирање на толуен

Толуенот (T) и водородот (H_2) во присуство на катализаторот кристален силициум-алуминиумоксид на висока температура и притисок даваат бензен (B) и метан (M): $T + H_2 \rightleftharpoons B + M$. Податоците од кинетичките мерења изведени во диференцијален реактор на $640^\circ C$ со менување на парцијалниот притисок на сите учесници во каталитичката реакција (толуенот, водородот, метанот и бензенот), се дадени во табелата што следи.

Број на експер.	Брзина ($-r_T$) · 10 ¹⁰ (mol/g/s)	Парцијални притисоци (atm)			
		Толуен p_T	Водород p_{H_2}	Бензен p_B	Метан p_M
1	71,0	1	1	0	1
2	71,3	1	1	0	4
3	41,6	1	1	1	0
4	19,7	1	1	4	0
5	42,0	1	1	1	1
6	17,1	1	1	5	0
7	71,8	1	1	0	0
8	142,0	1	2	0	0
9	284,0	1	4	0	0
10	47,0	0,5	1	0	0
11	71,3	1	1	0	0
12	117,0	5	1	0	0
13	127,0	10	1	0	0
14	131,0	15	1	0	0
15	133,0	20	1	0	0
16	41,8	1	1	1	1

Врз база на анализа на експерименталните кинетички резултати да се претпостави механизам и ограничувачки брзински степен, потоа да се изведе брзински израз. Брзинскиот израз, употребен како модел, да се провери со обработка на експерименталните податоци. Да се пресметаат параметрите на моделот, односно константите во брзинскиот израз, за онаа варијанта за која е добиено најдобро сложување со експерименталните резултати. Како база за процена на најдобро сложување да се применат границите за 95% доверливост.

Решение:

За да се изведе изразот за брзината на разгледуваната каталитичка реакција, најнапред ќе ги анализираме податоците од табелата, потоа ќе претпоставиме механизам и ограничувачки брзински степен:

1) Од експериментите 3 и 5 се констатира дека реакцијата е иреверзибилна (брзината не зависи од концентрацијата на продуктите).

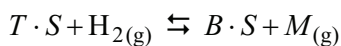
2) Од експериментите 1 и 2 може да се заклучи дека метанот нема влијание врз брзината на реакцијата ниту како реверзибилна ниту како смалување на брзината заради атсорпција на метанот. Оттука заклучокот дека атсорпцијата на метанот е слаба или дека, како што се создава, така преминува во флуидната фаза.

3) Од експериментите 3 и 4 се гледа дека брзината на реакцијата опаѓа со зголемување на парцијалниот притисок на бензенот. Ако реакцијата е иреверзибилна, тоа може да значи само дека бензенот е во атсорбирана состојба откако ќе се формира.

4) Од експериментите 10 и 11 (низок парцијален притисок на толуенот) се гледа дека брзината на реакцијата расте со порастот на концентрацијата на реактантот, но од експериментите 14 и 15 (висок притисок на толуенот) се гледа дека високите притисоци на толуенот речиси немаат влијание врз брзината. Ова може само да значи дека толуенот се атсорбира пред да реагира.

5) Од експериментите 7, 8 и 9 може да се констатира дека брзината на реакцијата расте линеарно со порастот на парцијалниот притисок на водородот. Ова значи дека водородот или не се атсорбира пред да реагира или пак дека неговата атсорпција е занемарлива.

Од оваа анализа може да се заклучи дека станува збор за Eley-Rideal-овата кинетика, т.е. дека реакцијата на површината се случува помеѓу атсорбирана молекула на толуенот и слободна молекула на водородот од флуидната (гасната) фаза:



Механизмот на оваа каталитичка реакција, заедно со брзинските изрази за секој елементарен степен, се прикажува како што следи:

– атсорпција на толуенот T :

$$\begin{aligned} T + S &\rightleftharpoons T \cdot S; \\ r_{a,T} &= k_T \left(p_T C_v - \frac{C_{T \cdot S}}{K_T} \right) \end{aligned} \quad (1)$$

– реакција во атсорбирана состојба:

$$\begin{aligned} T \cdot S + H_{2(g)} &\rightleftharpoons B \cdot S + M_{(g)}; \\ r_S &= k_S \left(C_{T \cdot S} p_{H_2} - \frac{C_{B \cdot S} p_M}{K_S} \right) \end{aligned} \quad (2)$$

– десорпција на бензенот B :

$$\begin{aligned} B \cdot S &\rightleftharpoons B + S; \\ r_{d,B} &= k_B \left(C_{B \cdot S} - \frac{p_B C_v}{K_{d,B}} \right) = k_B (C_{B \cdot S} - K_B p_B C_v) \end{aligned} \quad (3)$$

Ако се претпостави дека вториот степен (површинската реакција) е ограничувачкиот брзински степен, вкупната брзина ќе биде претставена со изразот (2). За елиминирање на концентрациите на атсорбираниот толуен и бензен се користи следнава релација за брзините на сите степени:

$$\frac{r_S}{k_S} \gg \frac{r_{a,T}}{k_T}, \frac{r_{d,B}}{k_B} \Rightarrow \frac{r_{a,T}}{k_T} \rightarrow 0; \frac{r_{d,B}}{k_B} \rightarrow 0. \quad (4)$$

Користејќи ги условите (4) во равенките (1) и (3) и составувајќи го билансот на активни центри, се добиваат потребните замени за концентрациите на адсорбираните учесници и концентрацијата на слободни активни центри:

$$\text{– од равенката (1):} \quad C_{T,S} = K_T p_T C_v, \quad (5)$$

$$\text{– од равенката (3):} \quad C_{B,S} = K_B p_B C_v, \quad (6)$$

$$\text{– биланс на активни центри:} \quad C_t = C_v + C_{T,S} + C_{B,S}, \quad (7)$$

– концентрација на слободни активни центри:

$$C_v = \frac{C_t}{1 + K_T p_T + K_B p_B}. \quad (8)$$

Изразите (5), (6) и (8) се заменуваат во равенката за брзина на реакцијата (2):

$$r_S = k_S \left(C_{T,S} p_{H_2} - \frac{C_{B,S} p_M}{K_S} \right), \quad (2)$$

$$r_S = \frac{k_S K_T C_t \left(p_T p_{H_2} - \frac{p_B p_M}{K} \right)}{(1 + K_T p_T + K_B p_B)}. \quad (9)$$

Во равенката (9) вистинската рамнотежна константа K е производот $K = K_T K_S K_{d,B}$.

Со групирање на константите пред заградата во именителот на равенката (9), $k = k_S K_T C_t$, и со занемарување на повратната реакција, се добива конечна форма за брзински израз што ќе се проверува со експерименталните податоци:

$$r_S = \frac{k p_T p_{H_2}}{(1 + K_T p_T + K_B p_B)}. \quad (10)$$

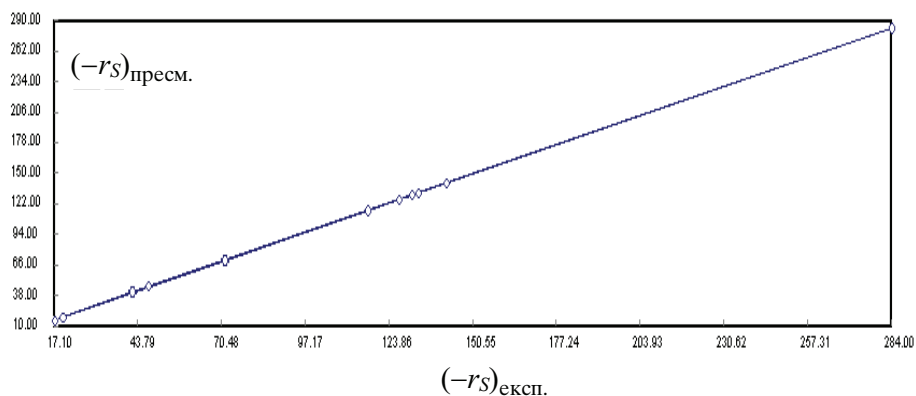
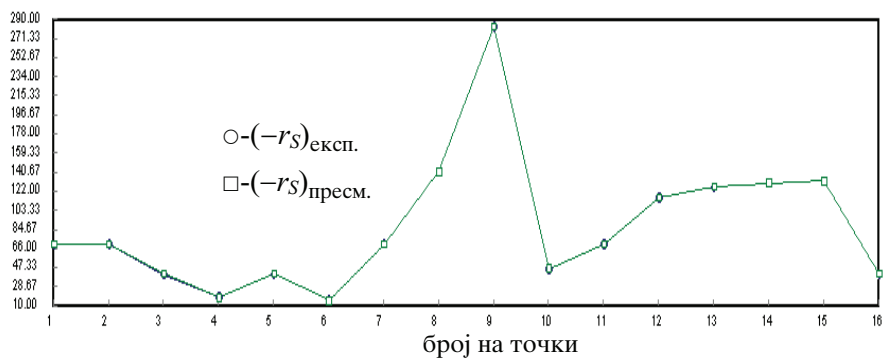
Со примена на нелинеарната регресија од софтверскиот пакет POLYMATH, на ист начин како што е опишано во примерот 2, добиени се следниве резултати:

POLYMATH Results

Nonlinear regression (L-M)

Model: $R = k \cdot T^2 / (1 + K_B \cdot B + K_T \cdot T)$

Variable	Ini guess	Value	95% confidence
k	100	144.7673	1.24032
K_B	1	1.3905254	0.0457966
K_T	1	1.0384105	0.0131586



Од добиените резултати за параметрите на моделната равенка (10) и од графичкото претставување на индикаторите за изведената нелинеарна регресија, може да се констатира дека постои одлична конзистентност помеѓу моделот и експерименталните резултати. Од анализа на границите за 95% доверливост на резултатите се гледа дека таа за сите параметри е во интервалот $\sim 1\text{--}3,5\%$ од нивните пресметани вредности. На пример, за рамнотежната адсорпциона константа на толуенот е добиено дека е $K_T = 1,0384105 \pm 0,0131586$, што значи дека нејзините отстапувања од пресметаната вредност се $\pm 1,5\%$ или пак дека горната и долната граница за оваа константа е:

$$K_{T,\text{горна}} = 1,0384105 + 0,0131586 = 1,05157,$$

$$K_{T,\text{долна}} = 1,0384105 - 0,0131586 = 1,02525.$$

Брзинскиот израз (10) со пресметаните вредности за константите, на температура од 640°C изгледа вака:

$$(-r_T) = r_S = \frac{144,763 \cdot 10^{-10} (p_T p_{H_2})}{(1 + 1,0384 p_T + 1,3905 p_B)} \text{ (mol/g}_{\text{кат}}\text{)/s}. \quad (11)$$

Забелешка: Во табелата со експериментални податоци во колоната за брзина сите вредности треба да се помножат со 10^{-10} ! Затоа во изразот (11), каде што се заменети нумеричките вредности за константите, брзинската константа k е заменета со вредноста: $k = 144,763 \cdot 10^{-10} \text{ (mol/g}_{\text{кат}}\text{)/(s} \cdot \text{atm}^2\text{)}$.

Изразот (11) е потребната форма за вкупна брзина на површинската реакција што ќе се примени во равенките за дизајн за пресметка на каталитичкиот реактор. Но изразот (11) може да биде применет само за изотермна работа на реакторот на температура од 640°C , бидејќи тоа што не е познато е температурната зависност на константите. Затоа пак изразот (10) ќе може да се примени за пресметка на неизотермен процес откако претходно, со дополнителни експерименти на различни температури, ќе бидат определени $k(T)$, $K_T(T)$ и $K_B(T)$.

3.8. Методи за добивање и анализа на кинетички експериментални податоци

Ова поглавје е поставено тука не со цел да се разработи, туку да се укаже на методите што се користат во хемиското реакционно инженерство за добивање, обработка и анализа на кинетички експериментални податоци. Повеќе информации можат да се најдат во многу референци.

Накучо, главно се користат два типа реактори за добивање кинетички податоци: шаржен реактор, кој преобладамно се користи за хомогените реакции, и диференцијален реактор, кој се користи за хетерогените реакции. Шаржниот реактор добро ни е познат: мерењата се однесуваат на парот вредности концентрација–време. Диференцијалниот реактор претставува тенок слој цврста фаза (цврст катализатор) сместена во цевен реактор: обично се мери концентрацијата на продукот за различни услови на влезот во реакторот.

За анализа и обработка на добиените експериментални резултати се користат различни техники. Кога станува збор за каталитичките процеси и кога изборот на софтверски пакети реално е голем, се применува линеарната и/или нелинеарната регресија. Преку овие постапки се избира моделот за брзински израз и се пресметуваат параметрите (sequential model discrimination and parameter estimation). Планирањето на експериментите е исто така важен дел, бидејќи овозможува заштеда на време во лабораторијата.

4. ПРОЦЕСИТЕ НА ТРАНСФЕР И ХЕТЕРОГЕНИТЕ РЕАКЦИИ ФЛУИД–ЦВРСТО ВО ПОРОЗНИ КАТАЛИЗАТОРИ

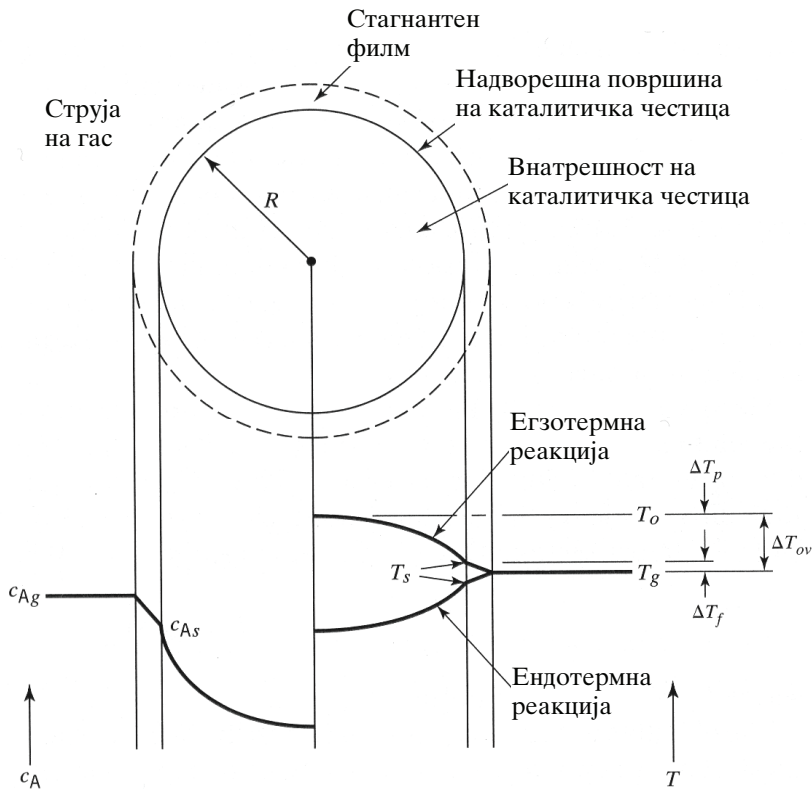
Во поглавјето 3 беше разгледана кинетиката на хетерогена каталитичка реакција која се случува внатре на сидовите на порите на каталитичките честици, претпоставувајќи дека концентрацијата на реактантите и продуктите во флуидната фаза (реакционата смеса) во порите е еднаква на нивната концентрација во струјата на флуидот околу честиците. За случување на реакцијата во внатрешноста на каталитичките честици беше одговорна нивната порозната структура која обезбедува несразмерно поголема внатрешна површина достапна за реактантите во споредба со целата надворешна површина на сите честици присутни во реакторот. Тоа е површинска катализа која ги вклучува ефектите само на три хемиски степени: адсорпција на реактантите, реакција во адсорбирана состојба и десорпција на продуктите. Изведените изрази за вкупната брзина на површинската катализа, од типот L-H-H-W или Eley-Rideal-овата кинетика, подразбираа концентрации на учесниците во реакцијата еднакви на тие во флуидната фаза околу каталитичките честици. И ова се реални ситуации кога се создадени услови процесите на трансфер (1, 2, 6 и 7 степен во механизмот на хетерогената катализа во порозен цврст катализатор) да се многу брзи во споредба со хемиските: станува збор за големи брзини на макроскопските протоци, честици со куси пори со голем дијаметар и сл. Меѓутоа, токму порозната структура на каталитичките честици многу често е причина за присуство на значајни градиенти на концентрациите и температурата низ нив. Во вакви околности концентрациите и температурата не се еднакви по целата каталитичка површина (внатрешна): 1) Пример за реактантот *A*: тој се троши со реакцијата што се случува во внатрешноста на каталитичките честици; тоа предизвикува концентрациска разлика што резултира во спонтанa тенденција реактантот да се движи од масата

на флуидот околу честиците во нивната внатрешност (од пови-сока кон пониска концентрација!), и тоа прво низ стагнантниот филм околу честиците (надворешна дифузија), а потоа низ порозната структура на честиците (внатрешна дифузија). Првата концентрациска разлика е помеѓу концентрацијата во флуидот околу честиците и концентрацијата на нивната надворешна површина, додека втората концентрациска разлика е помеѓу концентрацијата на надворешната површина и концентрацијата во порите на некоја и секоја точка во честиците; ова значи дека концентрацијата во некоја точка во порите е концентрацијата во таа точка, а не концентрацијата на надворешната површина на честицата (вклучувајќи ги и отворите на порите). Со други зборови, присутни се два концентрациски градиенти, едниот низ надворешниот филм и другиот во внатрешноста на честиците. Обратни се концентрациските градиенти за продуктите на реакцијата. 2) Присутните температурни градиенти во стагнантниот филм околу надворешната површина на каталитичката честица и во нејзината внатрешност се резултат на топлинските ефекти на реакцијата; кај егзотермните реакции се појавува тенденцијата централната точка на каталитичката честица да биде потопла, обратно за ендотермните; преносот на топлина низ честицата е примарно со кондукција, додека низ стагнантниот филм со комбиниран механизам кондукција–конвекција.

Кинетиката на површинската катализа, L-H-H-W или Eley-Rideal-ова, во услови на присутни ефекти од надворешна и внатрешна дифузија, се однесува на реакција во точка во внатрешноста на честицата и на посебни вредности на концентрациите (C_i или p_i) и температурата во таа точка. За да се добие израз за брзина на реакцијата во однос на целата честица, мора да се земат предвид промените на концентрациите и температурата на одреден начин, односно во брзинскиот израз да се инкорпорираат дифузионите и термичките ефекти во самата честица и оние помеѓу честицата (надворешната површина) и струјата на флуидот (реакционата смеса) околу честиците.

Шематски приказ на концентрациски профил на реактантот A и температурен профил, низ стагнантниот филм околу каталитичката честица и во нејзината внатрешност, е даден на сликата 3. На сликата е претставен облик на честица што обез-

бедува еднодимензионален пренос во радијална насока: сфера или цилиндар со голем L/R однос. За хетерогениот систем е избран системот гас (реакциона смеса)/цврст катализатор.



Сл. 3. Концентрациски и температурен профил
околу и низ каталитичка честица

Најнапред, нашето внимание го насочуваме во **внатрешноста на порозните каталитички честици, каде што истовремено се случуваат пренос на маса (дифузија) и реакција на активните места**. Претпоставките што треба да се направат се: 1) топлинските ефекти (температурните градиенти низ стагнантниот филм околу честицата и во нејзината внатрешност) се занемаруваат, што значи дека температурата внатре во

целата честица и на нејзината надворешна површина ќе биде иста со температурата во струјата на реакционата смеса околу честичите, и 2) се усвојува дека концентрациите на надворешната површина на каталитичките честици се исти како во струјата околу нив. Со други зборови, ќе сметаме дека надворешната дифузија нема влијание врз вкупната брзина на реакцијата, но дека внатрешната дифузија има, односно дека концентрациски градиенти имаме само во внатрешноста на честичите. Со овие претпоставки се концентрираме на случувањата на **микрокала**, односно на внатрешната дифузија и вистинската реакција во точка во **внатрешноста на поединечна каталитичка честица**. Тоа што треба да се направи е да се комбинираат на одреден начин овие два сосема различни брзински степени во каталитичката реакција како цела, а тие се физичкиот трансфер на масата и хемиската површинска реакција.

Кога проблемот ќе се постави на **макрокала – во реактор**, тогаш изразот за брзината на реакцијата кој ги вклучува ефектите од феномените во внатрешноста на порозната честица, ќе биде комбиниран со моделот за дизајн на реакторот кој, пак, зависи од типот на реакторот. На пример, ако каталитичкиот реактор е цевен со фиксен слој катализатор (PBR) во кој се случува хетерогена каталитичка реакција со вклучени ефекти од внатрешната дифузија и ако моделот за дизајн претпоставува клипно течење на реакционата смеса низ порозниот слој каталитички честици, една од варијантите за дизајн и анализа на реакторот е: промените на концентрациите (во изотермни услови) се случуваат само во аксијална насока, ефектите од надворешната дифузија се занемарени, додека ефектите од внатрешната дифузија во брзинскиот израз се искажани преку средните концентрации во честичите (микрокала). Ова значи дека средните концентрации во сите честици кои се наоѓаат на даден напречен пресек на реакторот (макрокала) се исти. Според тоа, при дизајн на реакторот концентрацискиот профил низ него ќе биде концентрациски профил на средните вредности на концентрациите во честичите на напречен пресек! Има и други варијантни модели за дизајн на PBR. За дизајн на проточиот каталитички CSTR, односно за поврзувањето на ефектите од микрокала (кинетика со внатрешна дифузија) и равенката за дизајн важен

момент ќе биде мешањето и состојбата на хетерогениот систем во него, додека кај шаржниот каталитички реактор со идеално мешање ќе станува збор за временска промена на средните концентрации.

Сега се враќаме на проблемот и прво ќе се задржиме на описот на внатрешната структура на порите, потоа на начините на кои се случува дифузијата или трансферот на масата во порите, за потоа да се комбинираат дифузијата и реакцијата.

4.1. Внатрешна структура на порозен катализатор

Разгледувајќи ја кинетиката на површинската катализа, заклучивме дека вкупната брзина на каталитичката реакција во порозните катализатори е пропорционална на расположливата каталитичка површина (внатрешната површина на порите). Исто така е јасно дека големата површина обично се постигнува со порозна структура на цврстиот катализатор, која подразбира многу мали пори. Овие пори ниту се прави ниту се цилиндрични. Тие се извиткани, испреплетени, со променлив напречен пресек и со тесни грла.

Избрани се неколку величини за да се опише порозната структура на каталитичките честици:

1) *Порозноста на каталитичката честица, ε_p* . Се дефинира како однос на волуменот на сите пори (празниот простор во каталитичката честица) и волуменот на целата честица:

$$\varepsilon_p = \frac{V_{\text{празно}}}{V_p} . \quad (98)$$

Во изразот (98) со $V_{\text{празно}}$ е обележен волуменот на сите пори во честицата, додека со V_p волуменот на целата честица.

2) *Релација густини-порозност*. Ако со $m_p = m_s$ се обележи масата на честицата, односно масата на цврстата фаза, додека со V_s волуменот на цврстата фаза во честицата и ако истите индекси се задржат за обележување на густините, тогаш ќе ги добиеме следниве релации:

$$\rho_P = \frac{m_P}{V_P} \equiv \frac{m_S}{V_P}; \quad \rho_S = \frac{m_S}{V_S} \equiv \frac{m_P}{V_S},$$

$$\rho_P = \rho_S \frac{V_S}{V_P} = \rho_S \frac{V_P - V_{\text{празно}}}{V_P} = \rho_S (1 - \varepsilon_P). \quad (99)$$

Податоците за порозноста на каталитичките честици се добиваат со мерења. Типичните вредности за порозноста се околу вредноста $\varepsilon_P \approx 0,4$. Густината на цврстата маса на каталитичката честица и нејзината густина како цела, се мерат, односно корелираат.

3) *Извитканост на пори (tortuosity), τ* . Се дефинира како однос на вистинското растојание што молекулата го поминува помеѓу две точки во пората и најкусото растојание помеѓу тие две точки. Податоците за извитканоста на порите се определуваат преку мерења на дифузијата во порите за секоја цврста фаза катализатор посебно. Во литературата се наоѓаат и готови податоци. За пора со облик на прав цилиндар $\tau=1$, додека вообичаената вредност за τ е во рамките 1–10. Типичната искривеност на пори се движи околу вредноста $\tau \approx 3$.

4) *Фактор на смесување на пориите, σ* . Се дефинира како функција од односот на најголемиот и најмалиот напречен пресек на порите. Типичната вредност на овој фактор е $\sigma \approx 0,8$. Многу често се комбинира со извитканоста на порите. Тогаш се дефинира како *фактор на извитканост, $\bar{\tau} = \tau / \sigma$* .

5) *Среден радиус на пори и внатрешна површина на пори по единица маса катиализатор, r_m и S_g* . Овие две величини се поврзани со порозноста и густината на катализаторот со равенката

$$\rho_S S_g = \frac{2 \varepsilon_P}{r_m}. \quad (100)$$

Равенката (100) се изведува преку површината, волуменот и распределбата на големината на порите, користејќи податоци добиени со експерименти за адсорпционите карактеристики на порозниот катализатор од интерес. Сите величини во равенката

(100) се карактеристики на катализаторот: ако катализаторот се купува, овие податоци се во неговата спецификација, но ако се создава, тогаш тие се мерат. Но тоа што треба да се види од равенката (100) е дека внатрешната површина на порите по единица маса катализатор е дотолку поголема доколку порите се потесни. Интервалот на вредности за S_g е помеѓу 10 и 300 $\text{m}^2/\text{g}_{\text{катализатор}}$.

4.2. Дифузија во пори.

Ефективен коефициент на дифузија

Со оглед на структурата на порите во порозните катализатори, концентрирајќи се на една честица од катализаторот, преносот на маса, односно дифузијата на учесниците во реакцијата во порите на честицата, не може да се разгледува во поединечна и секоја извиткана и со променлив напречен пресек пора. Наместо тоа, во каталитичка честица со геометрија која дозволува претпоставка за концентрациски градиенти само по една димензија (правец), дифузијата ќе се разгледува како фронтален пренос на маса во насока на опаѓање на концентрацијата. Напречниот пресек на фронтот е дефиниран од целата површина (цврсто+празно). На пример, ако каталитичката порозна честица е сферична, ќе станува збор за дифузија на реактантот A кон центарот на честицата (во радијална насока) условена од концентрацискиот градиент dC_A / dr . Флуксот на A (масен, моларен) е во радијален правец, при што површината напречна на флуксот е сферична. На некое растојание r оваа сферична површина е $4\pi r^2$ и претставува вкупна површина (ја сочинуваат и цврстите дел и делот од порите). Што се однесува до концентрацијата на реактантот, во сферичен слој со волумен $\Delta V = 4\pi r^2 \Delta r$, во некоја положба, односно радиус r , таа ќе биде иста, некоја $C_A|_r$. Конечно ќе станува збор за средна дифузија која се случува на која било позиција r во каталитичката честица. За друга геометрија на честиците, под услов дека преносот на маса е еднодимензионален, исто така ќе станува збор за средна дифузија која се

случува на која било позиција во правецот на концентрацискиот градиент. Всушност, дифузијата во порите на каталитичките честици се разгледува аналогно на дифузијата во изотропни средини, т.е. **честицијата се айроксимира како йсевдоизојројна**.

Тоа што треба да се направи во ова поглавје е **математички да се опише** брзината на преносот на маса во порите на каталитичката честица, односно **брзината на внатрешната дифузија** на реактантите и продуктите: станува збор за вториот и шестиот степен од сложениот механизам на хетерогена каталитичка реакција во порозен катализатор. Бидејќи вториот степен се однесува на реактантите, а шестиот степен се однесува на продуктите, нивната дифузија во каталитичките честици, кога вкупната молска концентрација е константна, е **еквимоларна йројивдифузија**.

Терминот **дифузија** подразбира **йроцес на йренос на маса** (процес на трансфер на маса). Тој процес е спонтаната миграција на некоја компонента во просторот во однос на другите во смесата како резултат на промени на нејзиниот хемиски потенцијал, и тоа во насока на негово смалување. Различни и повеќе причини можат да доведат до промена на хемискиот потенцијал. Но кога треба да се опише внатрешната дифузија во порите на каталитичките честици, тогаш дифузијата на реактантите и продуктите е предизвикана од промена на нивните хемиски потенцијали поради промена на нивните концентрации, а тие поради случувањето на реакцијата.

Потребно е да се дефинира механизмот на преносот на маса во порите. Механизмот е на молекуларно ниво, дифузија. Но дифузијата во порите на каталитичката честица може да се случува на три начини: како **молекуларна дифузија**, како *Knudsen*-ова дифузија и како **йовршинска дифузија**.

Молекуларната дифузија е резултат на меѓумолекуларните колизии флуид–флуид во порите. Кога би се концентрирале на една цилиндрична пора, на бинарна смеса и на еквимоларна противдифузија, тогаш брзината на дифузијата во флуидната фаза во пората би се изразила преку I Fick-ов закон,

$$N_A = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz}. \quad (101)$$

Во изразот (101) N_A е молски флуks на A (молови A кои дифундираат по единица напречен пресек на пората во единица време), z е дифузионен пат низ пората, додека dC_A/dz е концентрациски градиент на A . Знакот минус покажува дека преносот е во насока на смалување на концентрацијата C_A . Со D_{AB} е обележен обичен коефициент на молекуларна дифузија во флуиди, или само *молекуларна дифузивност* (молекуларна дифузија на A во бинарна флуидна смеса $A+B$). За молекуларната дифузивност стојат на располагање готови податоци во многу прирачници, бази на податоци итн., бидејќи тоа е коефициентот што се користи во сите студии за пренос на маса. За гасни смеси овој коефициент зависи од температурата (пропорционален на $T^{1.5}$), притисокот (обратнопропорционален) и природата на A и B (молекулските маси, средниот колизионен дијаметар–слободен пат).

Ако замислиме дека димензиите на цилиндричната пора се помали од средниот слободен пат на молекулите, но сè уште поголеми од димензиите на молекулите, меѓумолекуларните колизии флуид–флуид во порите веќе не се доминантни. Наместо нив ќе се случуваат колизии флуид–сид, па дифузионит транспорт низ порите ќе се смени и ќе станува збор за **Knudsen-ова дифузија**. Оваа дифузија е значајна за гасни смеси при ниски притисоци во каталитички честички со мали пори. За течностите не е вообичаена. Брзината на Knudsen-овата дифузија се изразува со равенка аналогна на равенката (101), при што коефициентот на молекуларна дифузивност D_{AB} се заменува со *коефициентот на Knudsen-ова дифузија*, D_K . За гасни смеси е изведен израз за пресметка на овој коефициент согласно со кинетичката теорија за гасови, претпоставувајќи сосема случајни или дифузни колизии на гасните молекули со сидовите на порите. Коефициентот е пропорционален на $T^{0.5}$, а зависи и од молекулската маса на A и средниот радиус на порите, но не зависи од притисокот.

Ако и понатаму се смалуваат димензиите на пората, до ред на големина како молекулите, ќе станува збор за **конфигурациона** или **површинска дифузија**. За овој тип дифузија мора да се земаат предвид истовремените интеракции молекула–сид (атсорпција) и самата дифузија. Овие механизми на дифузија се карактеристични за каталитичките системи со големи молекули и вообичаени катализатори (хидродесулфуризација), потоа за цврсти катализатори со мали пори (катализатори зеолити или молекуларни сита), во многу примери од биологијата (дифузија низ сидови на клетки) и, воопшто, прилично големите молекули во мали капилари подлежат на површинска дифузија. Површинската дифузија е всушност миграција на атсорбираните молекули по површината (сидовите на пората) како резултат на градиентот на површинската концентрација.

За гасни смеси вредностите на аналогните коефициенти на дифузија заедно со големината на порите, за сите три типа дифузија, се како што следи: 1) за молекуларна дифузија средниот дијаметар на порите е поголем од 1 μ , додека $D_{AB} = 10^{-2} - 1 \text{ cm}^2/\text{s}$; 2) за Knudsen-ова дифузија порите се со димензии од 0,1–1 μ , додека $D_K = 10^{-6} - 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$; 3) за конфигурациона или површинска дифузија порите се помали од 10 angstrom, а коефициентите се пониски од 10^{-6} ($10^{-14} - 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$). За молекуларна дифузија во пори исполнети со течни смеси коефициентите на дифузија се со вредности $D_{AB} = 10^{-6} - 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Ако сега се вратиме на актуелна цврста порозна каталитичка честица со комплицирана структура на порите, за која не знаеме баш сè за да можеме со сигурност да ја процениме релативната важност на трите типа дифузија, за да се изрази математички брзината на вкупната дифузија, се определуваме за израз од Fick-ов тип, како изразот (101). Впрочем, молекуларната дифузија и Knudsen-овата дифузија се изразуваат на тој начин! Но со таков тип израз се опишува и површинската дифузија со таа разлика што градиентот се однесува на концентрацијата на атсорбираните молекули. Молекуларната и Knudsen-овата дифузија обично се комбинираат, додека површинската дифузија се разгледува заедно со атсорпцијата.

Конечно, за да се примени I Fick-ов закон за математичко опишување на дифузијата во порозни каталитички честици со геометрија која обезбедува еднодимензионален пренос на маса, како разгледуваната сферична честичка, се воведува концептот за **ефективна дифузивност**. Молскиот флукс N_A ќе изразува молови A кои дифундираат низ единица напречна површина во каталитичката честичка во единица време. Оваа површина е напречна на правецот на преносот на маса во честицата и претставува вкупна површина, цврсто и пори. Ако ефективниот коефициент на дифузија се обележи со D_e , равенката (101) ќе изгледа вака:

$$N_{A,z} = -D_e \frac{dC_A}{dz}. \quad (102)$$

Равенката (102) ќе се применува за изразување на еднодимензионалната дифузија во пори во каталитички честици со облик на тешка плочка или сосема кус цилиндар (или диск), каде што z е дифузионен правец и координата по која се мери дебелината на плочката односно должината на кусиот цилиндар. dC_A/dz е концентрациски градиент во честицата како цела. Бидејќи дифузионниот пат е поголем од дебелината на честицата, а напречната површина на флуksот (правоаголна или кружна) вклучува и цврст и празен дел, останува овие корекции да мора да се содржани во коефициентот на ефективна дифузивност. За **честици со облик на сфера или долг цилиндар** равенката (102) ќе се примени со концентрациски градиент во радијален правец:

$$N_{A,r} = -D_e \frac{dC_A}{dr}. \quad (103)$$

Флуksот $N_{A,r}$ е во радијален правец, при што површината напречна на флуksот е сферична (за сферични честици) или цилиндрична (за честици со облик на долг цилиндар). На некое растојание r (дифузионен правец) оваа сферична, $4\pi r^2$, или цилиндрична, $2\pi rL$, површина, претставува вкупна површина што ја сочинуваат и цврстиот дел и делот од порите. Повторно, поради дифузионен пат подолг од радиусот на честиците и цела напречна површина, потребните корекции се содржат во коефициентот на ефективна дифузивност.

За пресметка на ефективната дифузивност се користат податоци за молекуларната и Knudsen-овата дифузивност, како и за порозноста на честицата и факторот на извитканост на пори. Овие два типа дифузивност, во порите во актуелна порозна каталитичка честица, се комбинираат на конвенционален начин, како за сериски отпори. На пример, за дифузијата на A :

$$\frac{1}{D^*} = \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_K}. \quad (104)$$

Водејќи сметка за тоа дека само дел од каталитичката честица е празен (пропустлив) и дека дифузиониот пат е подолг од дебелината, односно радиусот на честицата, ефективната дифузивност ќе се пресмета од вкупната дифузивност D^* со следниов израз:

$$D_e = \frac{\varepsilon_P \sigma}{\tau} D^* = \frac{\varepsilon_P}{\bar{\tau}} D^*. \quad (105)$$

Тоа како се определуваат дифузивностите и карактеристиките на порозниот катализатор е веќе разгледувано. Вредноста на ефективната дифузивност нормално ќе биде помала отколку вредностите на молекуларната дифузивност или Knudsen-овата дифузивност поединечно, и тоа за $\varepsilon_P \sigma / \tau$ (види ги равенките (104) и (105)). Ако пак се присутни двата типа дифузија, изразот (104) е актуелен во целина, тогаш D_e ќе биде за исто толку помало од D^* . Ако во равенката (105) се заменат типичните вредности за ε_P , σ и τ , тогаш D_e ќе биде речиси за цел ред помало од D^* :

$$D_e = \frac{\varepsilon_P \sigma}{\tau} D^* = \frac{0,4 \cdot 0,8}{\approx 3} D^* = 0,1 \cdot D^*.$$

Што се однесува до единиците за коефициентот на ефективна дифузија, согласно со равенките (101)–(103) се чини дека тие треба да бидат, на пример, m^2/s . Но, согласно со изразот (105), вистинските единици за ефективната дифузивност се:

$$\frac{\text{m}^3 (\text{празен дел})}{\text{m} (\text{дифузионен правец во честица}) \text{s} (\text{единица време})} \equiv \frac{\text{m}^3_{\text{празно}}}{\text{m} \cdot \text{s}} !$$

На пример, димензионата хомогеност во изразот (103) е како што следи:

$$N_{A,r}(\text{mol}/(\text{m}^2\text{s})) = -D_e(\text{m}_{\text{празно}}^3/(\text{m} \cdot \text{s})) \frac{dC_A}{dr}((\text{mol}/\text{m}_{\text{празно}}^3)/\text{m}).$$

Откако брзината на дифузијата во порите на каталитичката честица како цела (цврсто + празно) е дефинирана преку молските флукови и ефективната дифузивност, изразите (102) и (103) заедно со изразот (105), следниот чекор е тие да се комбинираат со брзината на реакцијата што се случува на внатрешната површина во честицата, односно на сидовите на порите.

4.3. Дифузија во пори и реакција. Фактор на ефективност

Дифузијата во порите на каталитичката честица и реакцијата на сидовите на порите се случуваат симултано. Овие два брзински степени во сложениот механизам на каталитичката реакција во порозен катализатор не се строго консекутивни, бидејќи патот што молекулите го поминуваат до активните центри е различен. Затоа вклучувањето на ефектите од дифузијата во вкупната брзина на реакцијата не може да се изведе по аналогија на сериски отпори, како што тоа беше направено при комбинирањето на трите строго консекутивни хемиски брзински степени (само случувањата на површината). Наместо тоа мора овие два брзински степени да се разгледуваат истовремено и заедно и на ниво на цела честица. Како резултат на тоа треба да се добие **израз за вкупна брзина на реакција кој ќе ги вклучува ограничувањата од дифузијата!** Но за која вкупна брзина сега станува збор? Треба да е сосема јасно дека брзината на реакцијата во внатрешноста на честицата ќе се менува од точка до точка, бидејќи на тој начин се менуваат концентрациите! Усвојувајќи фронтален еднодимензионален пренос на маса, овие промени ќе се случуваат од слој до слој со диференцијална дебелина во правецот на преносот на маса. Во тие слоеви концентрациите ќе бидат различни од оние во флуидната струја околу каталитичките честици поради дифузионите отпори. Бидејќи брзината

на реакцијата зависи од концентрацијата или концентрациите на реактантите, а тие ќе се намалуваат во внатрешноста на честицата, тоа значи дека ќе се намалува и вкупната брзина. Сега може да се каже следново: Согласно со воспоставената распределба на концентрациите на реактантите во внатрешноста на каталитичката честица, брзината на реакцијата во кој било слој ќе биде пониска од нејзината вредност пресметана во услови на концентрации секаде во порите како во флуидната струја околу честиците! Или, ќе се смалува брзината на реакцијата што е опишана со кинетичките изрази L-H-H-W или на Eley-Rideal, но нето-ефектот и понатаму ќе биде зголемена брзина во присуство на катализатор и поради енормната внатрешна површина на порите и поради ефектите од активните места – катализаторот.

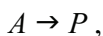
Според тоа, ако располагаме со математичка форма за концентрациските распределби во честицата на учесниците во реакцијата, следниот чекор е да дефинираме **средни концен-трации на ниво на целата честица**. Бидејќи честицата поединечно се разгледува на микроскала во однос на целата маса на катализаторот присутна во реакторот, со средните концентрации ќе можеме да изразиме **средна вкупна брзина на ниво на целата честица**. Оваа брзина ќе биде **актуелна вкупна брзина** и од онаа пресметана со концентрации како во флуидната фаза околу честиците ќе биде толку помала колку што се дифузионите ограничувања. Ако овие микроэффекти ги поврземе со случувањата во реакторот, на макроскала, тогаш во секоја позиција во изотермен PBR или во секој миг во изотермен шаржен реактор ќе станува збор за концентрации и брзина на реакција во таа позиција или во тој миг толкави колку што се нивните средни вредности во честиците кои се во таа позиција или во тој миг.

Конечно, тоа што се очекува од истовременото разгледување на дифузијата во порите и реакцијата на сидовите на порите во поединечна каталитичка честица, е **математичка форма за распределба на концен-трациите на учесниците во реакцијата**. Оваа математичка форма се изведува од молските биланси поединечно за сите учесници во реакцијата или само за лимитирачкиот учесник, реактантот A. Без разлика каков е обликот на каталитичката честица, молскиот биланс ќе се пишува за

тенок слој од честицата, со диференцијална дебелина во правец на молскиот флукс. Се разбира, ова се однесува на еднодимензионален пренос на маса. Геометрискиот облик на каталитичката честичка ќе упатува на користење соодветен координатен систем, па за иста реакција резултирачките диференцијални равенки на молските биланси сепак ќе се разликуваат. Затоа молските биланси, усвојувајќи иста реакција, ќе бидат изведени за вообичаените облици на каталитички честици: тенка плочка, сфера и цилиндар. Отстапувањето од овие форми се коригира со факторите на сферичност.

4.3.1. Молски биланс на реактантот A во каталитичка честичка со облик на тенка плочка. Модул на Thiele. Фактор на ефективност

На сликата 4 шематски е прикажан пресек на каталитичката честичка со облик на тенка плочка со дебелина $2L$ (координата z), ширина B (координата x) и висина H (координата y). На сликата е претставен и пресек на слојот со диференцијална дебелина Δz , во однос на кој ќе се пишува молскиот биланс, како и сите други потребни елементи за составување на билансот. Со оглед на симетричноста на плочката, координатниот почеток се поставува по централниот пресек; правецот на преносот на маса е по координатата z , од големите надворешни површини $B \times H$ фронтално кон централниот пресек (од двете страни); преносот на маса е еднодимензионален со оглед на несразмерно поголемите странични површини во однос на површините на рабовите на плочката ($B \times 2L$ и $H \times 2L$). Бидејќи се разгледуваат истовремено дифузијата во порите и реакцијата на сидовите на порите, потребно е да се избере некоја форма за брзината на реакцијата. Брзината на дифузијата ќе се опишува со равенката (102) заедно со изразот (105), односно како вкупна дифузија (молекуларна + Knudsen-ова дифузија). Вообичаена практика за прва изведба на концентрациска распределба во честицата е да се избере наједноставната форма за брзински израз, иако знаеме дека тој може да биде кинетика L-H-H-W или на Eley-Rideal, или нивни симплифицирани форми. Се определуваме за иреверзибилна реакција од прв ред,



со брзински израз

$$(-r_A) = k_v C_A.$$

Во брзинскиот израз C_A е концентрација на реактантот во порите, во која било положба, и се изразува како $\text{mol}_A/\text{m}^3_{\text{празно}}$, односно $\text{mol}_A/\text{m}^3_{\text{пори}}$, односно $\text{mol}_A/\text{m}^3_f$. Оваа концентрација ќе се менува од нејзината најголема вредност на пропустливите површини ($B \times H$) на честицата, C_{As} , до некоја конечна вредност во централниот слој. Брзинската константа k_v соодветно ќе биде со единици $(\text{m}^3_f/\text{m}^3_{\text{честница}})/\text{s} \equiv (\text{m}^3_f/\text{m}^3_p)/\text{s}$. Брзината на реакцијата, со овие единици за концентрација и за брзинска константа, ќе се мери во $(\text{mol}_A/\text{m}^3_p)/\text{s}$.

За пишување на молскиот биланс на реактантот A ќе ги користиме следниве претпоставки:

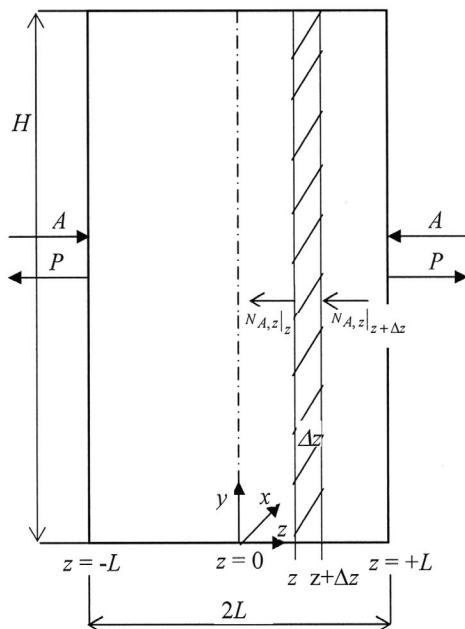
- процесот е стационарен,
- условите во честицата се изотермни,
- густината на реакционата смеса во честицата е константна,
- ефективниот коефициент на дифузија е константен,
- дифузијата на реактантот и продуктот е еквимоларна.

Молскиот биланс на реактантот A во слојот со дебелина Δz , лоциран во плочката каде што дебелината се мери во позитивна смисла, најнапред ќе го напишеме со зборови:

$$\left(\begin{array}{l} \text{молски проток} \\ \text{на } A \text{ на влезот} \\ \text{во слојот} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{молски проток} \\ \text{на } A \text{ на излезот} \\ \text{од слојот} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{брзина на потрошув.} \\ \text{на } A \text{ во слојот} \\ \text{со волумен } (\Delta z \cdot B \cdot H) \end{array} \right)$$

Со примена на соодветните симболи, молскиот биланс ќе изгледа вака:

$$-\left(N_{A,z}\big|_{z+\Delta z} - N_{A,z}\big|_z\right)B \cdot H = (-r_A)\Delta z \cdot B \cdot H. \quad (106)$$



Сл. 4. Шематски приказ на пресек на каталитичка
честица со облик на тенка плочка

Во равенката (106) пред разликата на молските флуковии е ставен знакот минус, бидејќи насоката на флукот е во правец на смалување на z ! За равенката (106) да се добие во форма готова за решавање, прво ја делиме целата равенка со $(\Delta z \cdot B \cdot H)$, потоа земаме лимес со $\Delta z \rightarrow 0$ и ја добиваме следнава диференцијална равенка од прв ред:

$$-\frac{dN_{A,z}}{dz} = (-r_A). \quad (107)$$

Во равенката (107) молскиот флукс на A се заменува со изразот (102) и се добива следнава диференцијална равенка од втор ред:

$$-\frac{d}{dz} \left(-D_e \frac{dC_A}{dz} \right) = D_e \frac{d^2 C_A}{dz^2} = (-r_A). \quad (108)$$

Равенката (108) е молски биланс на А во капиталистичка честица со облик на тешка ѝлочка и сè додека условот за константна вкупна молска концентрација (или еквимоларна против-дифузија) е задоволен, може да се примени за секоја кинетика (брзински израз)!

За разгледуваната реакција од прв ред равенката (108) ќе изгледа вака:

$$\frac{d^2 C_A}{dz^2} - \frac{k_v}{D_e} C_A = 0. \quad (109)$$

Граничните услови за решавање на равенката (109) се:

- 1) $C_A = C_{As}$ на $z = \pm L$ (пропустливи површини, $B \times H$)
- 2) $C_A = C_{A, \text{конечно}}$ или $\frac{dC_A}{dz} = 0$ на $z = 0$
(симетрија по централната линија).

Со овие гранични услови решението на равенката (109) е:

$$\frac{C_A(z)}{C_{As}} = \frac{\cosh z \sqrt{k_v / D_e}}{\cosh L \sqrt{k_v / D_e}}. \quad (110)$$

Равенката (110) е распределба на концентрацијата на реактантот А во капиталистичка честица со облик на тешка ѝлочка за иреверзибилна реакција од прв ред, или зависноста $C_A(z)$ во честицата по површини напречни на преносот на маса.

Групата $L \sqrt{k_v / D_e}$ во равенката (110) е без димензии и се нарекува **модул на Thiele**. Најчесто се користи ознаката ϕ :

$$\phi = L \sqrt{k_v / D_e}. \quad (111)$$

Секако, изразот (111) се однесува на модулот на Thiele за конкретната разгледувана реакција и геометрија на честица. Оттука следува дека за реакции со друга кинетика и за честици со друг облик оваа група ќе има друго изразување, односно модулот на Thiele зависи од кинетиката на реакцијата и од обликот на каталитичката честица.

Физичкото значење на овој модул е дека тој е мера за односот на „брзината на реакцијата пресметана со концентрации како на површината на честиците, односно во струјата на реакционата смеса околу честиците“ и „брзината на дифузијата во каталитичките честици“. Оваа мера се добива со земање квадрат на изразот (111) и потоа со множење на десната страна со концентрацијата C_{As} :

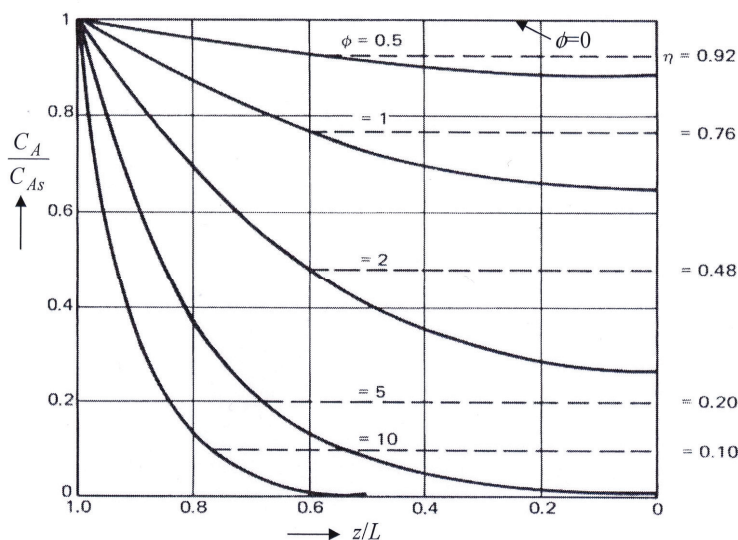
$$\phi^2 = \frac{L^2 k_v C_{As}}{D_e (C_{As} - 0)} = \frac{\text{"брзина на реакција на површина"}}{\text{"брзина на дифузија"}}.$$

За зададена вредност на k_v се можни две гранични ситуации: 1) модулот на Thiele е голем, вредностите на коефициентот на ефективна дифузивност се мали и внатрешната дифузија ја ограничува вкупната брзина на реакцијата (станува збор за силни отпори од дифузијата во порите); 2) модулот на Thiele е со мала вредност, ефективната дифузивност е голема, односно дифузијата во порите е „брза“ (станува збор за занемарлив отпор од дифузијата во порите), па реакцијата се одвива во услови на концентрации во пори како во струјата на реакционата смеса околу честиците и таа е и ограничувачкиот брзински степен.

На сликата 5 графички е претставена распределбата на концентрациите на реактантот A во честицата тенка плочка (концентрациски профил) дадена со равенката (110), за неколку различни вредности на модулот на Thiele.

Со анализа на равенката (110) и нејзиното графичко претставување на сликата 5 се констатира дека концентрациските профили во каталитичката честица се резултат на дифузионите отпори во порите. Прашањето е колкави се ограничувањата од дифузијата. 1) Кога вредноста на модулот на Thiele е практично нула, $\phi \rightarrow 0$ (голема ефективна дифузивност, карактеристика на многу порозни честици), тоа значи дека реактантот дифундира во целата внатрешност на честицата, насекаде е со иста концентрација, и тоа како и на површината на честицата, односно во струјата околу честиците! Тоа е правата линија на сликата 5. 2) Кога вредноста на модулот на Thiele е мала, на пример $\phi = 0,5$, реактантот сè уште лесно дифундира во целата внатрешност на

честицата, а неговата концентрација во порите C_A малку се разликува во однос на C_{As} . Ова е област кога отпорот од дифузијата во порите е занемарлив. За вкупната брзина може да се земе претпоставката дека реакцијата на површината е контролирачкиот брзински степен. 3) Кога вредноста на модулот на Thiele е многу голема, на пример $\phi = 10$, тоа ќе значи дека брзината на реакцијата е многу поголема од брзината на дифузијата. Концентрацијата на реактантот ќе опаѓа нагло до вредност нула на кусо растојание од површината на честицата. Ова значи дека реакцијата ќе се случува само на ограничен простор позади надворешната површина, дека реактантот нема да се распредели по целата внатрешност на честицата и дека таа ќе остане неефективна (неискористена). Ова е карактеристично за честици со големи димензии или за многу брзи реакции: станува збор за силни отпори од дифузијата. Ако порозниот катализатор е од типот со носач, а активната компонента е, на пример, платина, ќе биде „штета“ да не се искористат активните места во внатрешноста на честицата!



Сл. 5. Концентрациски профили на A во каталитичка честица со облик на тенка плочка, за различни вредности на модулот на Thiele

Иако сликата 5 или равенката (110) самите по себе се доволни за да се карактеризираат дифузионите ограничувања, би било погодно да се располага со „фактор за оцена“ на овие ефекти. За одредена вредност на модулот на Thiele, на пример $\phi = 2$, за каталитичка честица со облик на тенка плочка со познати димензии можеме да ја употребиме равенката (110) или соодветната крива од сликата 5 и да пресметаме колкава е вкупната количина на A што реагира во единица време на ниво на целата честица. За таа цел се определуваме, на пример, за графичка интеграција. Тоа значи дека дебелината на честицата ја делиме на одреден број слоеви (на пример N) со мала, но конечна дебелина Δz (колку повеќе толку поточен резултат). За сите z , како граници на слојот, се пресметува C_A од равенката (110) или се прочитува од сликата 5. Се пресметуваат средни вредности за C_A помеѓу две z (тоа е средна концентрација во слој, $C_{A,\text{слој}}$). Со средната концентрација во слој се пресметува средна брзина во слој, $(-r_A)_{\text{слој}} = k_v C_{A,\text{слој}}$, се формираат производите $(-r_A)_{\text{слој}} V_{\text{слој}} = (-r_A)_{\text{слој}} \Delta z \cdot B \cdot H$, се сумираат сите производи (од $z = -L$ до $z = +L$):

$$\dot{n}_A (\text{mol}_A/\text{s}) = \sum_1^N (-r_A)_{\text{слој}} V_{\text{слој}} = \sum_1^N (k_v C_{A,\text{слој}}) (\Delta z \cdot B \cdot H). \quad (112)$$

Ако количината A што реагира во единица време на ниво на цела честица, $\dot{n}_A$, ја поделиме со нејзиниот волумен, ќе добиеме средна брзина на ниво на цела честица,

$$(-r_A)_{\text{средна}} = \frac{\dot{n}_A (\text{mol}_A/\text{s})}{V_P (\text{m}_P^3)} = \frac{\sum_1^N (-r_A)_{\text{слој}} (\Delta z \cdot B \cdot H)}{2L \cdot B \cdot H}. \quad (113)$$

Изразот (113) ја покажува средната брзина со која се случува реакцијата на ниво на цела честица, ги вклучува ефектите од дифузијата (ја користевме равенката (110) односно сликата 5!), но не ги покажува експлицитно. Оваа брзина е всушност **актуелната вкупна брзина**.

Затоа сумите во равенките (112) и (113) ќе ги примениме на бесконечен број слоеви:

$$(-r_A)_{\text{средна}} = \frac{\int_{V_P} (-r_A) dV_P}{V_P} = \frac{(B \cdot H) \int_{-L}^{+L} k_v C_A(z) dz}{2L \cdot B \cdot H}, \quad (114)$$

потоа равенката (114) ја комбинираме со равенката (110) за да се замени $C_A(z)$, се извршува интегрирањето и како резултат се добива следново:

$$(-r_A)_{\text{средна}} = \frac{1}{2L} \frac{k_v C_{As}}{\cosh L \sqrt{k_v / D_e}} \int_{-L}^{+L} \cosh z \sqrt{k_v / D_e} dz$$

$$(-r_A)_{\text{средна}} \equiv (-r_A)_{\text{актуелна}} = k_v C_{As} \frac{\tanh \phi}{\phi} \quad (115)$$

Изразот (115) го добивме без замена на нумерички вредности за која било величина вклучена во неговата изведба! Според тоа, **изразот (115) е израз за средна, односно актуелна вредност на брзина на реакција на ниво на цела капиталитичка честичка со облик на тенка плочка**. Изразот се однесува на површинска иреверзибилна реакција од прв ред и ги вклучува и експлицитно ги покажува ефектите од дифузијата во порите. Друга карактеристика на изразот (115) е дека актуелната брзина на реакција е претставена преку концентрацијата на реактантот на надворешната површина на честичките (под претпоставката за занемарени ефекти од надворешната дифузија концентрацијата на надворешната површина е еднаква на концентрацијата во струјата на флуидот околу честичките) и нумеричката вредност $\tanh \phi / \phi$! Бидејќи пак конструкцијата на изразот (115) е како за кинетика од прв ред, можеме да ја направиме и следнава комбинација:

$$(-r_A)_{\text{средна}} \equiv (-r_A)_{\text{актуелна}} = k_v C_{A,\text{средна}},$$

$$C_{A,\text{средна}} = C_{As} \frac{\tanh \phi}{\phi}. \quad (116)$$

За избраната вредност $\phi = 2$, $\tanh(2)/2 = 0,48$ (види сл. 5), од што произлегува дека средната концентрација, а оттука и средната брзина, на ниво на честицата ќе биде:

$$(-r_A)_{\text{средна}} = k_v \cdot (0,48 \cdot C_{As}); \quad C_{A,\text{средна}} = 0,48 \cdot C_{As}.$$

Природно очекувавме актуелната брзина на реакцијата на ниво на цела честичка, кога ефектите од дифузијата во порите не се занемарливи, да биде помала од брзината на реакцијата пресметана со граничниот услов на надворешната површина на честицата!

Општ заклучок од изведбата на равенката (115) е дека актуелната брзина на реакција на ниво на цела честичка може да се изрази преку брзината на реакција каква што би била кога концентрацијата во порите во целата внатрешност на честицата би била како на нејзината надворешна површина:

$$\begin{aligned} (-r_A)_s &= k_v C_{As} \\ (-r_A)_{\text{актуелна}} &= k_v C_{A,\text{средна}} = k_v C_{As} \frac{\tanh \phi}{\phi}; \\ \frac{(-r_A)_{\text{актуелна}}}{(-r_A)_s} &= \frac{\tanh \phi}{\phi} = \eta. \end{aligned} \quad (117)$$

Со изразот (117) се воведува концептот **фактор на ефективност на честица**, η . Овој фактор покажува колку се менува ефективноста на катализаторот поради отпорите од внатрешната дифузија. Зависи од карактеристиките на реакцијата што се одвива на внатрешната површина во честицата (брзинскиот израз), како и од карактеристиките на каталитичката честичка (D_e , облик). Според тоа, изразувањето на **факторот на ефективност за каталитичка честичка со облик на шенка ѓлочка** е следното,

$$\eta = \frac{\tanh \phi}{\phi}. \quad (118)$$

Важната придобивка на воведувањето на концептот фактор на ефективност е дека **опрабилниот израз за вкупната брзина на реакција**, кој ги вклучува ефектите од внатрешната дифузија, ќе биде со ист облик како изразот за брзина на повр-

шинската реакција, само што ќе биде помножен со овој фактор. Ова значи дека бараната мера за оцена на дифузионите отпори е токму факторот на ефективност!

Конечно, заклучок е дека од равенката (117) може да се изведе *генерална форма* за вкупната брзина на реакција, која ги вклучува ефектите од внатрешната дифузија за секоја кинетика и секој облик на честицата:

$$\frac{(-r_A)_{\text{актуелна}}}{(-r_A)_s} = \eta \quad \text{или} \quad (-r_A)_{\text{актуелна}} = \eta(-r_A)_s. \quad (119)$$

Останува да се изведе посебна релација помеѓу модулот на Thiele ϕ и факторот на ефективност η , согласно со математичката форма за концентрациски профил во честица со одредена геометрија, и соодветен израз за брзината на реакција на површината на честицата!

Се враќаме на разгледуваната честица со облик на тенка плочка, за да направиме анализа на тоа колкави се граничните вредности за η , односно кога дифузијата во порите не смее да се занемари. На сликата 5 за секоја вредност на модулот на Thiele се дадени и вредностите за η . Како што се гледа од сликата, но и од изразот (118), факторот на ефективност има вредности помеѓу 0 и 1,0. Двата гранични случаи се: 1) за сосема мали вредности на ϕ , односно $\phi \rightarrow 0$, $\eta \rightarrow 1,0$, и 2) за исклучително големи вредности за модулот на Thiele, односно $\phi \rightarrow \infty$, $\eta \rightarrow 1/\phi$. Овие гранични вредности се изведуваат од математичките својства на $\tanh \phi / \phi$. Зависноста $\eta(\phi)$ за честица со облик на тенка плочка, согласно со изразот (118), е претставена на сликата 6. Со ознаките G и H се разграничени три области на оваа зависност:

1) занемарлива внатрешна дифузија (до точката G),

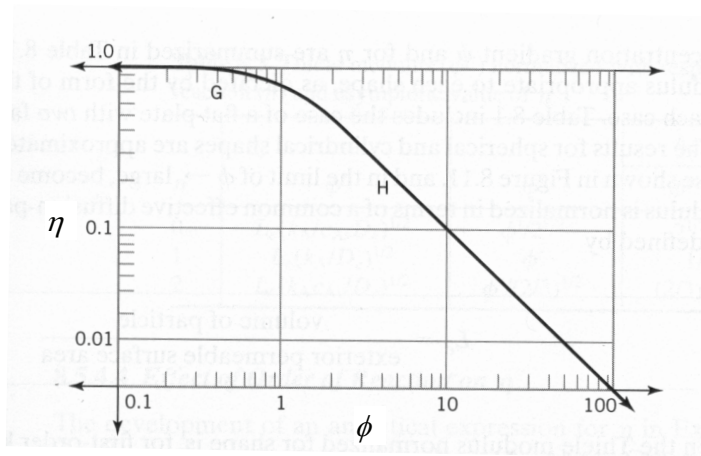
$$\leftarrow G: \phi < 0,5; \eta \rightarrow 1,0,$$

2) значителна внатрешна дифузија (преодна област),

$$G \text{ до } H: 0,5 < \phi < 5,0; \eta = \frac{\tanh \phi}{\phi},$$

3) силна внатрешна дифузија (по точката H),

$$H \rightarrow: \phi > 5,0; \eta \rightarrow 1/\phi.$$



Сл. 6. Зависноста $\eta(\phi)$ за честица со облик на тенка плочка

Секако дека оваа анализа се однесува на *изотермна честица* кога факторот на ефективност е со вредности $0 < \eta \leq 1,0$. Дали ова ќе важи и за *неизотермни честици*?

4.3.2. Молски биланс на реактантот A во сферична каталитичка честица за реакција од прв ред. Фактор на ефективност

Сега ќе ја повториме постапката за воведување на факторот на ефективност за изразување на вкупната брзина на ниво на цела честица за честица со облик на сфера, за иреверзибилна реакција од прв ред, користејќи ги претпоставките како во случајот со честица со облик на тенка плочка. Обликот на сфера обезбедува услови за еднодимензионален пренос на маса во радијален правец. Концентрацијата на реактантот, поради дифузионите отпори, ќе се менува од онаа на надворешната површина кон центарот на честицата, и тоа од слој до слој со дебелина Δr . Молскиот биланс на реактантот A ќе се пишува за слој со диференцијална дебелина, односно со волумен $4\pi r^2 \Delta r$. Аналогната равенка на равенката (106) ќе изгледа вака:

$$-(N_{A,r}|_{r+\Delta r} - N_{A,r}|_r) 4\pi r^2 = (-r_A) \Delta r \cdot 4\pi r^2. \quad (120)$$

И во равенката (120) знакот минус пред разликата на молските флукови означува дека насоката на радијалниот флукс е во правец на смалување на r ! Следно е равенката (120) да се подели со $4\pi\Delta r$ (не со целиот диференцијален волумен на слојот, бидејќи r е променлива!), потоа земаме лимес со $\Delta r \rightarrow 0$ и ја добиваме следнава диференцијална равенка од прв ред:

$$-\frac{d(r^2 N_{A,r})}{dr} = (-r_A)r^2. \quad (121)$$

За иреверзибилна реакција од прв ред равенката (121) комбинирана со изразот (103) ќе ја даде следнава диференцијална равенка од втор ред:

$$\begin{aligned} -\frac{d}{dr}\left(-D_e r^2 \frac{dC_A}{dr}\right) &= k_v C_A r^2 \\ \frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{dC_A}{dr}\right) - \frac{k_v}{D_e} C_A r^2 &= 0 \\ \frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_A}{dr} - \frac{k_v}{D_e} C_A &= 0. \end{aligned} \quad (122)$$

Равенката (122) е молскиот биланс на A во сферична капиталистичка честица и сè додека условот за константна вкупна молска концентрација (или еквимоларна противдифузија) е задоволен, може да се примени за секоја иреверзибилна реакција од прв ред.

Граничните услови за решавање на равенката (122) се:

- 1) $C_A = C_{As}$ на $r = R$ (надворешна површина на сферична честица со радиус R , $4\pi R^2$),
- 2) $C_A = C_{A,\text{конечно}}$ на $r = 0$ (во центарот на честицата).

Со овие гранични услови решението на равенката (122) е:

$$\frac{C_A(r)}{C_{As}} = \frac{R \sinh r \sqrt{k_v / D_e}}{r \sinh R \sqrt{k_v / D_e}}. \quad (123)$$

Равенката (123) е распределба на концентрацијата на реактантот A во сферична каталитичка честица за иреверзибилна реакција од прв ред.

Групата $R\sqrt{k_v/D_e}$ во равенката (123) е без димензии и може да се смета за аналогна на модулот на Thiele за тенка плочка. Користејќи ја истата ознака, ϕ , равенката (123) ќе изгледа вака:

$$\frac{C_A(r)}{C_{As}} = \frac{R}{r} \frac{\sinh(r\phi/R)}{\sinh\phi}. \quad (124)$$

Понатаму, математичката форма за концентрациската распределба (124) ќе ја употребиме за да го добиеме изразот за средната брзина на ниво на целата честица:

$$\begin{aligned} (-r_A)_{\text{средна}} &= \frac{\int_0^R (-r_A) dV_P}{V_P} = \frac{4\pi \int_0^R k_v C_A(r) r^2 dr}{4\pi R^3/3} \\ (-r_A)_{\text{средна}} &= \frac{3}{R^2} \frac{k_v C_{As}}{\sinh\phi} \int_0^R r \sinh(r\phi/R) dr \\ (-r_A)_{\text{средна}} &\equiv (-r_A)_{\text{актуелна}} = k_v C_{As} \frac{3}{\phi} \left(\coth\phi - \frac{1}{\phi} \right). \end{aligned} \quad (125)$$

Равенката (125) ја споредуваме со генералната форма на актуелната брзина дадена со равенката (119) и ја изведуваме формата на факторот на ефективност за сферичната честица,

$$\begin{aligned} (-r_A)_{\text{актуелна}} &= (-r_A)_s \eta; \quad (-r_A)_s = k_v C_{As}; \\ \eta &= \frac{3}{\phi} \left(\coth\phi - \frac{1}{\phi} \right). \end{aligned} \quad (126)$$

Со анализа на зависноста $\eta = f(\phi)$ согласно со изразот (126) ќе се покаже дека: (1) за $\phi \rightarrow 0$, $\eta \rightarrow 1,0$; (2) за $\phi \rightarrow \infty$, $\eta \rightarrow 3/\phi$; (3) обликот на оваа зависност е како за честицата со облик на тенка плочка (сл. 6). Разликата е во тоа што кривата $\eta = f(\phi)$ за сфера ќе биде поместена надесно за факторот 3. На пример, за

$\phi = 10$ факторот на ефективност за плочка ќе има вредност $\eta = 0,1$, додека за сфера $\eta = 0,3$! Приближните рамки на трите области на ефектите од внатрешната дифузија во сферична честица се:

1) занемарлива внатрешна дифузија: $\phi < 1,0$; $\eta \rightarrow 1,0$;

2) значајна внатрешна дифузија (преодна област):

$$1,0 < \phi < 20; \quad \eta = \frac{3}{\phi} \left(\coth \phi - \frac{1}{\phi} \right);$$

3) силна внатрешна дифузија: $\phi > 20$; $\eta \rightarrow 3/\phi$.

Според прикажаната изведба за актуелна вкупна брзина во каталитичка честица со облик на сфера, за кинетика од прв ред, равенките (125) и (126), јасно е дека ефектите од дифузијата врз брзината на реакцијата можат да се намалат (1) ако се намали вредноста на ϕ (со смалување на радиусот на честицата и со зголемување на ефективната дифузивност преку изведба на порозната структура на честицата – куси и со голем пречник пори) и (2) ако се зголемат температурата (се зголемува k_v) и концентрацијата на реактантот во флуидната фаза што струи околу честиците.

4.3.3. Нормализирана зависност $\eta = f(\phi)$

Со цел да се прикаже заедничка зависност $\eta = f(\phi)$ за различни облици на каталитичката честица, што сугерира споредбата на оваа зависност за тенката плочка и сферата, се воведува параметарот **еквивалентна должина**, или **должина на ефективен дифузионен пати**, L_e :

$$L_e = \frac{\text{волумен на честица}}{\text{надворешна пропустлива површина}}. \quad (127)$$

Со примена на концептот за еквивалентна должина (127) се дефинира **нормализирана форма на модулот на Thiele**, која ќе важи за иреверзибилна реакција од прв ред и за секој облик на каталитичка честица:

$$\phi_N = L_e \sqrt{k_v / D_e}. \quad (128)$$

Соодветните еквивалентни должини и модули за трите вообичаени облици на каталитички честици што обезбедуваат еднодимензионален пренос на маса, заедно со факторите на ефективност, се дадени подолу:

1. Тенка плочка (пропустлива од двете страни):

$$L_e = \frac{2L \cdot B \cdot H}{2 \cdot B \cdot H} = L \Rightarrow \phi_P = L \sqrt{k_v / D_e}. \quad (129)$$

Како што се гледа, изразите за модулот (111) и (129) се исти, па од тоа следува дека и изразот за фактор на ефективност ќе биде ист со изразот (118):

$$\eta_P = \frac{\tanh \phi_P}{\phi_P}. \quad (130)$$

2. Сфера:

$$L_e = \frac{(4/3)\pi R^3}{4\pi R^2} = \frac{R}{3} \Rightarrow \phi_S = \frac{R}{3} \sqrt{k_v / D_e}. \quad (131)$$

Врската помеѓу модулот (131) и применетиот за изведба на изразот за фактор на ефективност е следнава:

$$\phi_S = \frac{R \sqrt{k_v / D_e}}{3} = \frac{\phi}{3}.$$

Со замена на оваа релација во изразот (126) се добива форма за нормализиран фактор на ефективност за сфера:

$$\eta = \frac{3}{\phi_S} \left(\coth 3\phi_S - \frac{1}{3\phi_S} \right) \Rightarrow \eta_S = \frac{1}{\phi_S} \left(\coth 3\phi_S - \frac{1}{3\phi_S} \right). \quad (132)$$

3. Цилиндар:

$$L_e = \frac{\pi R^2 L_{\text{цилиндар}}}{2\pi R L_{\text{цилиндар}}} = \frac{R}{2} \Rightarrow \phi_C = \frac{R}{2} \sqrt{k_v / D_e}. \quad (133)$$

Изведбата на изразот за фактор на ефективност за овој облик на честичка е прилично досадна, бара серија од решенија со примена на Bessel-овите функции, па затоа деталите нема да бидат дадени тука. Во општа форма изразот ќе гласи вака:

$$\eta_C = \frac{1}{\phi_C} \text{ (односно на Bessel - ови функции)}. \quad (134)$$

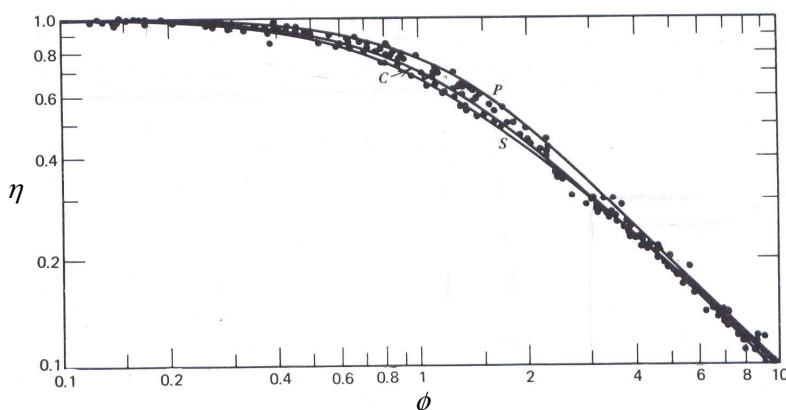
Анализата на зависностите $\eta = f(\phi)$ согласно со изразите (130), (132) и (134) ќе го покаже следното:

1) Кога нормализираните модули на Thiele се со вредност блиску до нула, $\phi_P \rightarrow 0$, $\phi_S \rightarrow 0$, $\phi_C \rightarrow 0$, секој фактор на ефективност ќе добива вредност блиску до единица, $\eta_P \rightarrow 1,0$, $\eta_S \rightarrow 1,0$, $\eta_C \rightarrow 1,0$

2) Кога модулите се со многу големи вредности, односно кога $\phi_P \rightarrow \infty$, $\phi_S \rightarrow \infty$, $\phi_C \rightarrow \infty$, секој фактор на ефективност ќе добива вредност $\eta_P \rightarrow 1/\phi_P$, $\eta_S \rightarrow 1/\phi_S$, $\eta_C \rightarrow 1/\phi_C$.

3) Од анализата на граничните случаи следува дека за сите облици на честици почетниот и крајниот дел на зависноста $\eta = f(\phi)$ ќе биде ист! Ако на ист график се нацртаат зависностите (130), (132) и (134), секако за иста реакција и исти услови под кои се изведува, ќе се добие практично една крива како таа на сликата 6! Преодниот дел ќе се најде во областа каде вредностите на модулот на Thiele се $0,5 < (\phi_P = \phi_S = \phi_C) < 5,0$. Во оваа област ќе има отстапувања, но нема да бидат поголеми од 10–15%!

Нормализираната зависност $\eta = f(\phi)$, согласно со изразите (130), (132) и (134), е претставена на сликата 7.



Сл.7. Зависноста $\eta = f(\phi)$ согласно со изразите (130), (132) и (134)

4.3.4. Редот на реакцијата и факторот на ефективност. Генерализирана форма на модулот на Thiele

Анализата за влијанието на внатрешната дифузија врз вкупната брзина во порозна каталитичка честица беше изведена за иреверзибилна реакција од прв ред за честици со облик на тенка плочка и сфера, и беа сумирани резултатите за модулот на Thiele и факторот на ефективност, вклучувајќи ја и честицата со облик на цилиндар. Истите анализи можат да се направат лесно за иреверзибилна реакција од нулти ред, но не така лесно и за реакции од n -ти ред. Тука, без изведување, ќе биде даден израз за **нормализирана форма на модулот на Thiele, за реакција од n -ти ред**:

$$\phi_{N,n} = L_e \left(\frac{n+1}{2} \frac{k_v C_{As}^{n-1}}{D_e} \right)^{1/2}. \quad (135)$$

Изразот (135), применет за реакција од **нулти, прв и втори ред**, ќе ги даде следниве изрази за нормализираната форма на модулот на Thiele, без оглед на обликот на каталитичката честица:

1. Реакција од нулти ред:

$$\phi_{N,0} = L_e \sqrt{\frac{k_v}{2C_{As}D_e}}. \quad (136)$$

2. Реакција од прв ред:

$$\phi_{N,1} = L_e \sqrt{\frac{k_v}{D_e}}. \quad (128)$$

3. Реакција од втори ред:

$$\phi_{N,2} = L_e \sqrt{\frac{3}{2} C_{As} \frac{k_v}{D_e}}. \quad (137)$$

Во изразите (136), (128) и (137) L_e ќе се замени соодветно на обликот на честицата: за тенка плочка $L_e = L$, за сфера $L_e = R/3$ и за цилиндар $L_e = R/2$.

Ако се изведат изрази за концентрациска распределба, а од нив изрази за фактор на ефективност, за секој ред на реакција и за секој облик на честица би се добила единствена зависност $\eta = f(\phi)$ во подрачјето на сосема ниски и сосема високи вредности за $\phi_{N,n}$ и иста како прикажаната на сликата 7. Разлики би се појавиле во преодната област за вредности $\phi_{N,n} \approx 1,0$, при што редот на кривите би одел од повисок кон понизок ред на реакција, но тие не би биле значителни.

Со изразот (135) е претставена нормализираната форма на модулот на Thiele за реакции со иреверзибилна кинетика од степенски тип. Но реакциите што се случуваат на површината на катализаторот (сидовите на порите во внатрешноста на честицата) можат да следат и поинаква кинетика: да бидат реверзибилни или пак да бидат со L-H-H-W или Eley-Rideal-ова кинетика! Затоа е потребно да се дефинира израз за генерализирана форма на модулот на Thiele, применлива за секоја кинетика и секој облик на честица. На пример, за каталитичка честица со облик на тенка плочка можеме равенката (108),

$$D_e \frac{d^2 C_A}{dz^2} = (-r_A), \quad (108)$$

да ја примениме за која било кинетика! Постапното решавање без да се заменува кинетичкиот израз, заедно со релацијата за актуелна брзина и фактор на ефективност (119), ќе нè доведе до следниов израз за η :

$$\eta = \frac{\sqrt{2}\sqrt{D_e}}{L(-r_A)_s} \left[\int_{C_{Ao}}^{C_{As}} (-r_A) dC_A \right]^{1/2}. \quad (138)$$

Користејќи го генерализираниот услов кој произлегува од нормализираната форма на модулот на Thiele, (135), односно дека $\eta \rightarrow 1/\phi$ кога $\phi \rightarrow \infty$ (силен отпор од внатрешната дифузија), од равенката (138) се доаѓа до следниот израз за модулот на Thiele за тенка плочка со која било кинетика:

$$\eta = \frac{\sqrt{2}\sqrt{D_e}}{L(-r_A)_s} \left[\int_{C_{Ao}}^{C_{As}} (-r_A) dC_A \right]^{1/2} \approx \frac{1}{\phi_{\text{плочка}}}$$

$$\phi_{\text{плочка}} = \frac{L(-r_A)_s}{\left[2D_e \int_{C_{Ao}}^{C_{As}} (-r_A) dC_A \right]^{1/2}}. \quad (139)$$

Конечно, генерализираната форма на модулот на Thiele за секој облик на честица и за секоја кинетика ќе изгледа вака:

$$\phi_G = \frac{L_e(-r_A)_s}{\left[2D_e \int_{C_{Ao}}^{C_{As}} (-r_A) dC_A \right]^{1/2}}. \quad (140)$$

Во изразите (138)–(140), $(-r_A)$ е брзина на површинската реакција и се заменува со брзински израз соодветен на кинетиката на разгледуваната реакција, додека $(-r_A)_s$ е брзина на реакцијата изразена преку концентрацијата на A како на надворешната површина на честицата. Вредноста на долната граница на интегралот ја претставува концентрацијата на реактантот која, зависно од обликот на честицата, ќе биде концентрацијата (1) по централната површина на симетричната тенка плочка, (2) во центарот на сферата или (3) во централниот слој на цилиндарот. Колкава ќе биде ќе зависи од тоа дали реакцијата е иреверзибилна или реверзибилна и, секако, од тоа колку се силни отпорите од дифузијата. Граничен случај за иреверзибилните реакции е $C_{Ao} = 0$, додека за реверзибилните $C_{Ao} = C_A^*$ (рамнотежна концентрација). Сите изведби се однесуваат на константна ефективна дифузивност D_e . Зависноста $\eta(\phi_G)$ е иста како таа за $\eta(\phi_{N,n})$, односно за $\eta(\phi_N)$. Според тоа, изразот (140) и сликата 7 се добра основа за процена на дифузионите отпори или ограничувања.

Заклучоци: До тука беа направени три нормализации на модулот на Thiele: првата во однос на обликот на честиците за иреверзибилна реакција од прв ред, изразот (128) и сликата 7; потоа во однос на редот на реакцијата за кинетики од степенски тип, изразот (135); и на крајот генерализирањето со изразот (140) кој е валиден за секој облик на честица и за секоја кинетика. Тоа значи дека за одреден случај, на пример кинетика од втор ред и сферична честица, од изразот (140) можеме да го изведеме изразот (137) и потоа да го комбинираме со изразот (131):

$$\begin{aligned}\phi_G|_{\text{сфера}, n=2} &= \frac{L_e k_v C_{As}^2}{\left[2D_e \int_0^{C_{As}} k_v C_A^2 dC_A \right]^{1/2}} = L_e \sqrt{\frac{3}{2} C_{As} \frac{k_v}{D_e}} = \\ &= \phi_{N,2} = \phi_S \sqrt{\frac{3}{2} C_{As}} = \frac{\phi}{3} \sqrt{\frac{3}{2} C_{As}} = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k_v}{D_e}} \sqrt{\frac{3}{2} C_{As}}.\end{aligned}$$

Како што се гледа, модулот на Thiele за сферична честица во која се случува реакција од втор ред се разликува за $\sqrt{3C_{As}/2}$ од модулот за реакција од прв ред (изразот (131))!

Од покажаниот пример, но и од сите изведби, произлегува дека модулот на Thiele може да се пресмета доколку е познат изразот за брзината на површинската реакција, како и карактеристиките на каталитичките честици и условите под кои се одвива реакцијата. Потоа таа вредност може да се употреби за процена на ограничувањата од дифузијата. Но за операбилен брзински израз, ако дифузијата во порите не смее да се занемари, ќе биде потребна и вредноста на факторот на ефективност! Ако модулот на Thiele има голема вредност ($\phi_G > 5,0$), тогаш факторот на ефективност ќе се пресмета како негова реципрочна вредност. Но кога модулот е со вредност во преодната област ($0,5 < \phi < 5,0$), ќе биде потребно да се изведе израз за факторот на ефективност за одредена ситуација, како што тоа беше случај со изведбата, на пример, на изразите (117) или (130). Или пак овој фактор да се прочита од сликата 7, знаејќи дека тие вредности можат да отстапуваат и до 15%.

4.3.5. Критериуми за важноста на дифузионите ограничувања

Во заклучоците во поглавјето 4.3.4 веќе беше кажано дека процената на дифузионите ограничувања може да се направи преку пресметка на генерализиран модул на Thiele, со кој потоа се оценува факторот на ефективност на честицата, на пример преку податоците од сликата 7. Но оваа процедура за проценка на важноста на дифузионите ограничувања е можна кога е познат изразот за брзина на површинската реакција.

Кога брзинскиот израз не е познат и всушност треба да се определи со обработка на експериментални податоци, тогаш за проценка на важноста на дифузијата во порите обично се користат следниве два критериума:

Првиот критериум се заснова на експериментални податоци за брзината на реакцијата, мерена за најмалку две големина на честиците на катализаторот, под исти услови. Со овој приод брзинската константа и ефективната дифузивност се земаат исти за сите експерименти.

Со примена на равенката (140) на двата експеримента (две мерени брзини за две големина на честиците, 1 и 2) се добива односот:

$$\frac{\phi_1}{\phi_2} = \frac{L_{e,1}}{L_{e,2}}, \quad (141)$$

додека со примена на равенката (119) се добива релација за односот на двете мерени брзини,

$$\frac{(-r_A)_{\text{актуелна},1}}{(-r_A)_{\text{актуелна},2}} = \frac{\eta_1}{\eta_2}. \quad (142)$$

Со релацијата (141) може да се пресмета само односот на модулите, додека со релацијата (142) само односот на факторите.

Од мерените податоци за брзината на реакцијата можат да се издвојат два гранични случаја на однесување:

1) Кога брзините на две по големина различни честици се речиси исти, што значи дека брзината на реакцијата не зависи од нивната големина, согласно со (142) би се добиле исти вредности за факторите на ефективност. Од друга страна, од (141) секако ќе се добијат различни вредности за модулот! Сега, согласно со сликата 7, исти вредности на факторот на ефективност за различни вредности на модулот се можни само во хоризонталниот дел на кривата $\eta = f(\phi)$, што индицира дека отпорите од дифузијата во порите се занемарливи. Ова е случај кога честиците се многу порозни или кога се со мали димензии, така што дифузиониот пат е кус. За факторот на ефективност може да се усвои вредност $\eta \rightarrow 1,0$.

2) Кога за брзината на реакцијата ќе се измерат различни вредности, тоа ќе индицира дека отпорите од дифузијата во порите не се занемарливи. Со примена на условот за областа на силни отпори од дифузијата, односно $\eta \rightarrow 1/\phi$ кога $\phi \rightarrow \infty$, за двете големина на честици и со комбинирање на релациите (141) и (142) се добива,

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\phi_2}{\phi_1} = \frac{L_{e,2}}{L_{e,1}} = \frac{(-r_A)_{\text{актуелна},1}}{(-r_A)_{\text{актуелна},2}}. \quad (143)$$

Кога релацијата (143) е задоволена, односно кога мерените брзини се обратнопропорционални на големината на честиците, конечно сме во областа на силни ограничувања од дифузијата. Изразот за актуелна брзина мора да го вклучува факторот на ефективност на честицата. Ако брзинскиот израз треба да се изведе од експериментални кинетички мерења, тогаш факторот на ефективност ќе биде вклучен во брзинската константа!

Вториот критериум е познат како *Weisz-Prater-ов критериум* и се однесува на иста честица. За изведување и користење на овој критериум потребно е да се знаат D_e , L_e , C_{As} , редот на реакцијата и една мерена вредност за брзината на реакцијата. Критериумот се изведува врз база на равенките (119) и (135). За површинска иреверзибилна реакција од n -ти ред равенките

$$(-r_A)_{\text{актуелна}} = \eta k_v C_{As}^n \quad (119_n)$$

$$\phi_{N,n} = L_e \left(\frac{n+1}{2} \frac{k_v C_{As}^{n-1}}{D_e} \right)^{1/2} \quad (135)$$

се комбинираат, се елиминира константата k_v и потоа со групирање на познатите величини се добива:

$$\Phi = \eta \phi_{N,n}^2 = L_e^2 \frac{n+1}{2} \frac{(-r_A)_{\text{актуелна}}}{D_e C_{As}}. \quad (144)$$

Изразот (144) е Weisz-Prater-овиот критериум за реакција од n -ти ред. Како што се гледа од изразот, вредноста на критериумот може да се пресмета од податоците групирани на десната страна. И со овој критериум можеме да разграничине две ситуации:

1) Кога честичите се мали и многу порозни, што индицира занемарливи отпори од дифузијата, факторот на ефективност би се стремел кон единица за вредности на модулот, обично, $\phi_{N,n} < 0,5$. Ова значи дека вредноста на десната страна од равенката (144) би требало да биде 0,25. Оттука следува првата гранична вредност за овој критериум:

$\Phi < 0,25$ (занемарени отпори од дифузијата во порите).

2) Кога за десната страна од равенката ќе пресметаме вредности обично поголеми од 5, тоа ќе значи дека отпорите од дифузијата се силни, не се занемарливи. Еве како се доаѓа до таа бројка како втора гранична вредност на критериумот: се применува условот за големи вредности на модулот, $\phi_{N,n} > 5$, $\eta \rightarrow 1/\phi_{N,n}$, и се комбинира со равенката (144):

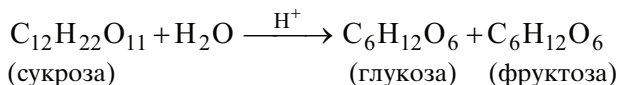
$$\Phi = \eta \phi_{N,n}^2 = \frac{1}{\phi_{N,n}} \phi_{N,n}^2 = \phi_{N,n},$$

$\phi_{N,n} > 5$; $\Phi > 5$ (силни отпори од дифузијата во порите).

Од ваква изведба произлегло именувањето на Weisz-Prater-овиот критериум како *актуелен модул*.

4.3.6. Пример за оцена на дифузионите ограничувања

Каталитичката реакција од прв ред



се одвива во порозен катализатор (специјална смола) и е студирана со каталитички честици со различни димензии. Обликот на честичите е сферичен. Претходно измерената ефективна дифузивност во честичите изнесува $D_e = 2,67 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$. Условите за сите експерименти се исти. Добиени се следниве резултати:

$R \text{ (mm)}$	0,02	0,135	0,275	0,385
$k_{v,\text{exp}} (\text{s}^{-1})$	0,0193	0,0115	0,00674	0,00497

Да се пресметаат вредностите на модулот на Thiele и факторот на ефективност за сите големини на испитуваните честици. Исто така, да се применат критериумите за дифузионите ограничувања и да се анализираат.

Решение:

Најнапред ќе претпоставиме дека добиениот резултат за брзинската константа за најситната честичка е и брзинската константа за површинската реакција во услови на концентрација на сукрозата во течната фаза што струи околу честичите. Под оваа претпоставка експерименталните вредности на брзинските константи за поголемите честици ќе претставуваат производ од факторот на ефективност и брзинската константа за најситната честичка. Со A ќе ја обележиме сукрозата и за оваа реакција од прв ред ќе ја примениме равенката (119):

$$\begin{aligned} k_v &= k_{v,\text{exp}} \Big|_{R=0,02} = 0,0193 \text{ s}^{-1} \\ (-r_A)_{\text{актуелна}} &= \eta(-r_A)_s = \eta k_v C_{As} = \eta \cdot 0,0193 C_{As} = k_{v,\text{exp}} C_{As} \cdot \end{aligned}$$

Оваа претпоставка имплицира дека веднаш можеме да го пресметаме факторот на ефективност на честичите! Всушност, оваа релација ќе ја користиме за проверка на вредностите што ќе ги пресметаме.

Пресметка на модулот на Thiele:

Модулот на Thiele можеме да го пресметаме на два начина, како обичен и како нормализиран. Но ако сакаме да ја користиме сликата 7, подобро е да го пресметаме нормализираниот модул. За таа цел ќе го користиме изразот (131):

$$L_e = \frac{(4/3)\pi R^3}{4\pi R^2} = \frac{R}{3} \Rightarrow \phi_S = \frac{R}{3} \sqrt{k_v / D_e} . \quad (131)$$

За најситните честици вредноста на модулот на Thiele ќе биде:

$$\phi_S = \frac{R}{3} \sqrt{k_v / D_e} = \frac{0,002(\text{cm})}{3} \sqrt{\frac{0,0193}{2,67 \cdot 10^{-7} (\text{cm})}} = 0,177 .$$

За другите, поголеми честици модулите можеме да ги пресметаме со примена на истата равенка, со иста вредност на коренот, или пак директно да ја примениме релацијата (141),

$$\frac{\phi_1}{\phi_2} = \frac{L_{e,1}}{L_{e,2}} \Rightarrow \phi_S = 0,177 \frac{R}{0,002} .$$

Ќе се добијат следниве резултати:

R (mm)	0,02	0,135	0,275	0,385
ϕ_S	0,177	1,20	2,45	3,43

Пресметка на факторот на ефективност:

За оваа пресметка можеме да го користиме изразот (132) или да ги прочитаеме вредностите од сликата 7. Пресметките со изразот (132) би се повториле за секоја големина на честицата. Од добиените резултати за најситната честица се гледа дека вредноста на модулот на Thiele е во областа каде отпорите од дифузијата се занемарливи, односно $\phi_S < 0,5$, од што следува дека факторот на ефективност може да се апроксимира на единица. Еве што ќе дадат пресметките, на пример за честицата со радиус $R = 0,135$ mm:

$$\eta_S = \frac{1}{\phi_S} \left(\coth 3\phi_S - \frac{1}{3\phi_S} \right) = \frac{1}{1,2} \left(\coth 3 \cdot 1,2 - \frac{1}{3 \cdot 1,2} \right) = 0,603 .$$

Сите резултати:

R (mm)	0,02	0,135	0,275	0,385
ϕ_S	0,177	1,20	2,45	3,43
η	1,0	0,603	0,352	0,263
$\eta _{\text{слика 7}}$	1,0	0,58	0,31	0,27

Пресметка на критериумите за оцена на дифузионите ограничувања:

Ако се анализираат пресметаните вредности на модулите и факторите на ефективност, заклучок е дека само за најситните честици $\phi_S < 0,5$, од што следува дека само во овие честици нема да има дифузионите ограничувања, односно дека вкупната брзина на реакцијата ќе биде кинетички контролирана.

Сите други вредности на модулите се поголеми од 0,5, но помали од 5,0! Ова значи дека дифузионите ограничувања се во преодната област. Ако сепак се примени релацијата (143), ќе се добијат следниве односи:

$$\frac{\phi_2}{\phi_1} = \frac{R_2}{R_1} = \frac{\eta_1}{\eta_2}$$

$$\frac{0,135}{0,275} = \frac{1,2}{2,45} = \frac{0,352}{0,603} \equiv 0,491 = 0,490 \neq 0,587$$

$$\frac{0,135}{0,385} = \frac{1,2}{3,43} = \frac{0,263}{0,603} \equiv 0,35 = 0,35 \neq 0,438$$

$$\frac{0,275}{0,385} = \frac{2,45}{3,43} = \frac{0,263}{0,352} \equiv 0,714 = 0,714 \neq 0,747$$

Како што се гледа, односите на модулите и радиусите на честиците се исти, но не се исти и со односите на факторите на ефективност!

Со примена на Weisz-Prater-овиот критериум, равенка (144),

$$\Phi = \eta \phi_{N,n}^2 = L_e^2 \frac{n+1}{2} \frac{(-r_A)_{\text{актуелна}}}{D_e C_{As}}, \quad (144)$$

се добиваат следниве резултати:

$$\begin{aligned}\Phi_{R=0,02} &= 1 \cdot 0,177^2 = 0,031 ; & \Phi < 0,25 \\ \Phi_{R=0,135} &= 0,603 \cdot 1,2^2 = 0,864 ; & 0,25 < \Phi < 5,0 \\ \Phi_{R=0,275} &= 0,352 \cdot 2,45^2 = 2,113 ; & 0,25 < \Phi < 5,0 \\ \Phi_{R=0,385} &= 0,263 \cdot 3,43^2 = 3,094 ; & 0,25 < \Phi < 5,0\end{aligned}$$

И со овој критериум, како што се очекуваше, дури и со најголемите честици процесот сепак не се одвива во строго лимитирана дифузиона област. Но за поголемите честици факторот на ефективност на честицата мора да се содржи во брзинската константа, бидејќи неговите вредности се далеку од единица!

На крајот ќе ја провериме експерименталната вредност на брзинската константа која во себе го вклучува факторот на ефективност:

$$k_{v,\text{exp}}^* = \eta \cdot 0,0193$$

R (mm)	0,02	0,135	0,275	0,385
$k_{v,\text{exp}}(\text{s}^{-1})$	0,0193	0,0115	0,00674	0,00497
η	1,0	0,603	0,352	0,263
$k_{v,\text{exp}}(\text{s}^{-1})^*$	0,0193	0,0116	0,0068	0,00507

Како што се гледа, актуелната брзинска константа, и експерименталната и пресметаната со факторот на ефективност, е со сооднос 1/4 од најситната до најголемата честица. Според тоа, влијанието на внатрешната дифузија врз актуелната вкупна брзина на реакција не смее да се занемари!

4.3.7. Заклучно за ограничувањата од внатрешната дифузија

Во поглавјето 3 беше анализирана површинската катализа, односно трите хемиски степени од сложениот механизам на каталитичката реакција во порозен катализатор. Сите изведби на кинетиката на површинската катализа беа базирани на изотермна честица и исти концентрации насекаде во порите и исти како во струјата на реакционата смеса околу честиците. Отпорите од внатрешната и надворешната дифузија беа занемарени. Во тоа поглавје, исто така, беше покажано дека до изразот за

вкупната брзина се доаѓа по пат на претпоставен механизам и со користење на концептот на ограничувачки брзински степен, и потоа изведениот брзински израз беше проверуван со експериментални кинетички податоци добиени во создадени услови дифузионите ограничувања да ги нема! Со таква обработка на експериментални податоци истовремено се пресметуваат и константите вклучени во брзинскиот израз. Во ова поглавје, 4.3, покажавме како ќе се третираат дифузионите ограничувања. За таа цел, покрај познат брзински израз, потребни се и податоци со кои се опишува дифузијата во порите (ефективниот коефициент на дифузија), како и податоци за големината и карактеристиките на порозната структура на честиците. Изведениот израз за генерализиран модул на Thiele, изразот (140), може да се примени за секоја кинетика и за секој облик и големина на честица. Ова значи дека, кога на вкупната брзина на каталитичката реакција имаат влијание сите хемиски степени и внатрешната дифузија, изразот за брзината на реакцијата во равенката (140) ќе биде со форма како кинетиката L-H-H-W или на Eley-Rideal или нивни симплифицирани форми. Колку и да е комплициран брзинскиот израз, вредноста на модулот на Thiele ќе може да се пресмета. Меѓутоа, неговата вредност може да биде само процена на дифузионите ограничувања. Тоа што ќе биде потребно за дизајн на каталитичкиот реактор е операбилен брзински израз, а тој ќе ја има истата форма која е употребена за пресметка на модулот, но ќе биде помножен со факторот на ефективност на честицата. До факторот на ефективност се доаѓа преку концентрациската распределба во честицата, која за сложен или комплициран брзински израз не ќе може секогаш лесно да се изведе. Во такви околности, со пресметаната вредност на модулот на Thiele, се користат критериумите за оцена на дифузионите ограничувања: ако се покаже дека е тоа област на силни отпори од дифузијата, тогаш факторот на ефективност ќе биде реципрочната вредност на модулот; ако пак се добијат податоци во преодната област, тогаш за факторот на ефективност останува да се користи графикот 7; и, ако вредноста на модулот е мала, за факторот на ефективност се апроксимира вредност единица. Според тоа, константата на пропорционалност во добиениот по пат на експериментални кинетички мерења брзински израз ќе се помножи со вака определениот фактор на ефективност. На при-

мер, во поглавјето 3.7, во примерите 2 и 3, пресметаните вредности за константите k , ако има дифузиони ограничувања во актуелен систем, ќе се помножат со факторот на ефективност (во примерот 3, $k = 144,767 \cdot 10^{-10} (\text{mol/g}_{\text{кат.}})/(\text{s} \cdot \text{atm}^2)$ ќе треба да се помножи со η !). Такви коригирани брзински изрази ќе се употребат за дизајн на реакторот или за анализа на процесот!

На пример, синтезата на метанол од водород и јаглерод-моноксид е студирана на притисок од 200 atm, температура од 300 до 400 °C, со комерцијален порозен катализатор со честици со сферичен облик, со следниве карактеристики:

$$D_p = 0,635 \text{ cm}; \varepsilon_p = 0,5; S_g = 130 \text{ m}^2/\text{g}; r_m = 2 \cdot 10^8 \text{ m}; \bar{\tau} = 7,2.$$

Изразот за брзина на реакцијата, во услови кога дифузионите ограничувања се занемаруваат, е добиен од експериментални кинетички мерења со сосема ситни честици на катализаторот (раздробени честици на комерцијален катализатор со големина 0,635 cm). Се покажало дека вкупната брзина на реакција која ги вклучува само трите хемиски брзински степени, е од типот на кинетиката L-H-H-W:

$$(-r_{\text{CO}}) = \frac{k \left(p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2 - \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{K} \right)}{\left(1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_3\text{OH}} p_{\text{CH}_3\text{OH}} \right)^3}.$$

Модулите на Thiele се пресметани согласно со равенката (140) за честичите со комерцијална големина и за неколку температури во испитуваниот интервал. Се покажало дека за зависноста на факторот на ефективност од модулот на Thiele, $\eta(\phi_s)$, во интервалот на ϕ_s од 0,1 до 10 се добива идентична крива како на сликата 7: вредностите за η биле помеѓу 0,1 и 0,8! Според тоа, за дадени услови за изотермно изведување на процесот со катализатор со комерцијална големина, брзинскиот израз што ќе се употреби во равенките за дизајн, а кој ќе ја вклучува внатрешната дифузија, ќе биде веќе изведениот израз помножен со факторот на ефективност на честицата, односно брзинската константа k ќе се помножи со η !

Со овој пример се потврдува дека *равенката (140)* заедно со *критериумите за ограничувањата од внатрешната дифузија и сликата 7*, се основните пресметки со кои ќе се оценува важноста или присуството на отпорите од внатрешната дифузија за секоја кинетика и секоја големина и облик на каталитички честици.

4.4. Температурни градиенти во каталитичка честица. Зависност на факторот на ефективност од температурата

Сите анализи во поглавјето 4.3 се направени под претпоставката дека каталитичките честици се изотермни. Но последната компликација во истовремената дифузија во пори и реакција на сидовите на порите е ограничувањето од страна на термичката спроводливост во порозната каталитичка честица. Кога ова ограничување не е занемарливо, тоа значи дека во честицата, покрај концентрациските, се создадени и температурни градиенти (види сл. 3). Според тоа, изразот за актуелна, односно средна брзина на реакција на ниво на каталитичката честица мора да ја вклучува и температурата. Познато е дека константите вклучени во брзинскиот израз се одредени зависимости од температурата. Тие се добиваат преку обработка на експериментални кинетички податоци добиени на различни температури (пресметка на параметри!), но во услови кога нема дифузиони ограничувања. Кога овие последниве се присутни, тогаш факторот на ефективност на честицата ќе зависи и од температурата. Како се доаѓа до оцена на влијанието на температурните градиенти во честицата врз актуелната брзина на реакцијата? Најнапред, на квалитативен начин, да видиме каков е одразот на топлинските ефекти на реакцијата:

За да се користи претпоставката за *изотермна* порозна каталитичка честица во која се случува реакција, мора да бидат избалансирани топлината што се ослободува или троши со случувањето на реакцијата и топлината што се пренесува низ честицата (молекуларен пренос на топлина, односно кондукција). Ова може да биде приближно реалност кога топлините на реак-

ција се мали и кога коефициентот на ефективната кондукција (аналогно на ефективната дифузивност) е голем. Меѓутоа, кога тоа не е случај, појавата на температурни градиенти во честицата е природна, па таа е *неизотермна*. За *ејзотермните реакции* температурата ќе се зголемува кон внатрешноста на честицата, поради што актуелната брзина на реакцијата ќе биде поголема од таа на нејзината надворешна површина. Ова е обратен ефект врз брзината на реакцијата од ефектот на смалувањето на концентрацијата на реактантите кон внатрешноста на честицата! Бидејќи брзината на реакцијата расте експоненцијално со температурата, додека опаѓа со некоја одредена степенска зависност од концентрацијата, за очекување е дека факторот на ефективност може да добие вредности и поголеми од 1,0 (дури и во присуство на дифузиони отпори)! За изотермна честица факторот на ефективност е секогаш помал од 1,0, бидејќи врз брзината влијание има само концентрацијата (средната концентрација на ниво на целата честица е помала од концентрацијата на површината). За *ендотермните реакции* опаѓањето на температурата кон внатрешноста на честицата, заедно со опаѓањето на концентрацијата, придонесува за уште пониска вредност на факторот на ефективност. Затоа за ендотермните реакции факторот на ефективност ќе биде секогаш помал од 1,0 и помал од пресметаниот за изотермна честица.

За да може да се анализира ефектот од температурните градиенти во честицата врз актуелната брзина на реакција, мора истовремено да се реши комбинираниот молски и топлински биланс во честицата. За таа цел потребно е да се определиме за облик на честицата. Бидејќи анализата на истовремената дифузија во пори и реакција на сидовите на порите ја започнавме со честица со облик на тенка плочка, овој облик ќе го избереме и сега. За молскиот биланс на реактантот A во честицата беше изведена равенката (108),

$$\frac{d}{dz} \left(D_e \frac{dC_A}{dz} \right) = D_e \frac{d^2 C_A}{dz^2} = (-r_A). \quad (108)$$

Брзината на реакцијата во билансната равенка (108), $(-r_A)$, е функција и од концентрациите вклучени во брзинскиот израз и од температурата.

Топлинскиот биланс во честицата се изведува на ист начин како што е изведена равенката (108). Топлинскиот флуks, аналогно на молскиот флуks, е пропорционален на температурниот градиент, кој за овој облик на честица е во правецот z :

$$q_z = -\lambda_e \frac{dT}{dz}. \quad (145)$$

Во изразот (145) λ_e е коефициент на ефективна кондукција или топлинска спроводливост низ честицата. Вредностите на коефициентот се околу $\lambda_e = 10^{-3} \text{ cal/(s}\cdot\text{cm}\cdot^\circ\text{C)}$. Равенката на топлинскиот биланс ќе изгледа вака:

$$\frac{dq_z}{dz} = \frac{d}{dz} \left(-\lambda_e \frac{dT}{dz} \right) = (-\Delta H_r)(-r_A). \quad (146)$$

За константна вредност на коефициентот на ефективна кондукција диференцијалната равенка од втор ред (146) се упростиува на,

$$\lambda_e \frac{d^2 T}{dz^2} = (-\Delta H_r)(-r_A). \quad (147)$$

Ако се комбинираат равенките (108) и (146), преку изразот за брзина на реакција, со претходно делење на равенката (146) со топлината на реакцијата (земена како константна), се добива следново:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} \left(-\frac{\lambda_e}{(-\Delta H_r)} \frac{dT}{dz} \right) &= (-r_A) \\ \frac{d}{dz} \left(-\frac{\lambda_e}{(-\Delta H_r)} \frac{dT}{dz} \right) &= \frac{d}{dz} \left(D_e \frac{dC_A}{dz} \right) \\ \frac{d}{dz} \left(\frac{\lambda_e}{(-\Delta H_r)} \frac{dT}{dz} + D_e \frac{dC_A}{dz} \right) &= 0 \end{aligned} \quad (148)$$

Равенката (148) може да се интегрира:

$$\frac{\lambda_e}{(-\Delta H_r)} \frac{dT}{dz} + D_e \frac{dC_A}{dz} = \text{const.} = C_1.$$

Првата интеграциона константа ја определуваме од условот:

$$z = 0: \frac{dC_A}{dz} = 0; \frac{dT}{dz} = 0 \Rightarrow C_1 = 0,$$

со што првото решение на равенката (148) е:

$$-\frac{\lambda_e}{(-\Delta H_r)} \frac{dT}{dz} = D_e \frac{dC_A}{dz}. \quad (149)$$

Второто интегрирање, интегрирање на равенката (149), го извршуваме за константни ефективни коефициенти на дифузија односно кондукција:

$$\frac{\lambda_e}{(-\Delta H_r)} T + D_e C_A = C_2.$$

Втората интеграциона константа ја определуваме од условот:

$$z = \pm L: C_A = C_{As}; T = T_s;$$

$$C_2 = \frac{\lambda_e}{(-\Delta H_r)} T_s + D_e C_{As}$$

и ја комбинираме со решението:

$$(T - T_s) = \frac{D_e (-\Delta H_r)}{\lambda_e} (C_{As} - C_A). \quad (150)$$

Резултат од решавањето на комбинацијата молски и топлински биланс е равенката (150). Оваа равенка може да биде употребена за елиминирање на T или C_A во секоја од диференцијалните равенки (108) или (147), со што тие би се претвориле во нелинеарни диференцијални равенки со една променлива. Би се изведувале концентрациските и температурните профили во честицата. Слично како адијабатска работа во реакторите!

Но, ние бараме основа за оцена на ефектот од температурниот градиент во честицата. Од равенката (150) се гледа дека температурната разлика ќе биде максимална ако реакцијата се

комплетира (слично како што се определуваше максималната адијабатска температурна разлика),

$$C_A|_{(-r_A)=0} = 0 \Rightarrow \Delta T_{\max} = \frac{D_e(-\Delta H_r)}{\lambda_e} C_{As}. \quad (151)$$

Во литературата за оцена на ефектот од температурниот градиент се воспоставени следниве параметри^(*) кои се исти за секој облик на каталитички честици:

$$\beta = \frac{\Delta T_{\max}}{T_s} = \frac{D_e(-\Delta H_r)}{T_s \lambda_e} C_{As} \quad (152)$$

$$\gamma = \frac{E_A}{RT_s} \quad (153)$$

Кон параметрите β и γ се додава модулот на Thiele пресметан за услови на површината, односно за $T = T_s$. На крајот, факторот на ефективност на неизотермната каталитичка честица се изразува како функција од:

$$\eta = f(\phi, \beta, \gamma). \quad (154)$$

^(*) Наведените параметри не се случајна комбинација на величини: ако диференцијалните равенки на молскиот и топлинскиот биланс се напишат во бездимензионална форма, тие ќе изгледаат вака:

$$\begin{aligned} u &= \frac{C_A}{C_{As}}; \quad v = \frac{T}{T_s}; \quad \xi = \frac{z}{L}; \quad R = \frac{(-r_A)}{k_v} \\ \frac{d^2 u}{d\xi^2} &= \phi^2 \frac{1}{C_{As}} \exp\left[\gamma\left(1 - \frac{1}{v}\right)\right] R \\ \frac{d^2 v}{d\xi^2} &= \phi^2 \beta \frac{1}{C_{As}} \exp\left[\gamma\left(1 - \frac{1}{v}\right)\right] R \end{aligned} \quad (155)$$

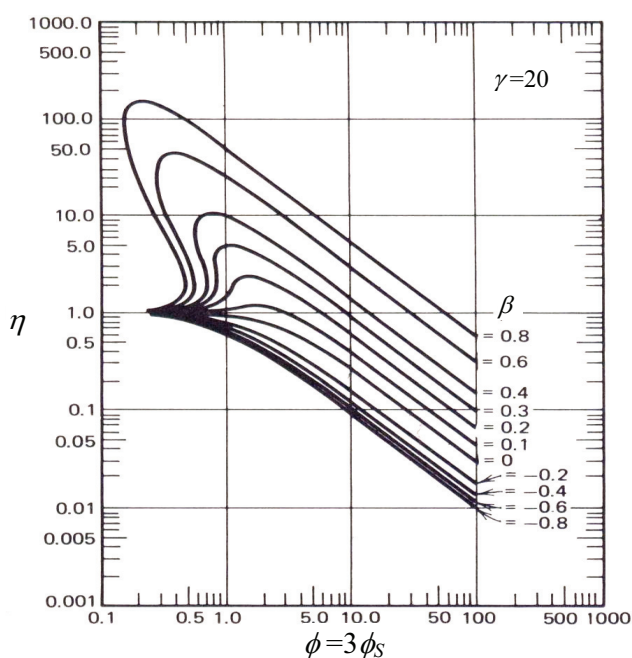
Како што се гледа, решенијата на овие равенки ќе ги дадат концентрациските и температурните профили во честицата и тие ќе зависат од вредностите на параметрите β , γ и ϕ . Од тие решенија факторите на ефективност понатаму се пресметуваат од корелацијата на средната брзина на ниво на цела честица (средна концентрација и температура во честицата) и брзината во услови на површината на честицата.

Параметарот β за егзотермните реакции е позитивен, за ендотермните реакции е негативен, додека за изотермна честица е нула. Параметарот γ , познат и како Arrhenius-ов параметар, произлегува од температурната зависност на брзинската константа. Во овој параметар активационата енергија на разгледуваната реакција ги вклучува, односно зависи од дифузионите и термичките ограничувања: не е активациона енергија само на вистинската реакција која се одвива на површината на порите.

Во литературата се на располагање пресметки за факторот на ефективност за различни облици на честици и за различни вредности на параметрите. На сликата 8 се претставени кривите $\eta = f(\phi)$ за сферична честица, за различни вредности на параметарот β , вклучувајќи и $\beta = 0$ (изотермна честица), за вредност на Arrhenius-овиот параметар од $\gamma = 20$ и за реакција од прв ред. Апсцисата го претставува производот $3\phi_S$, при што ϕ_S е модулот на Thiele согласно со изразот (131).

Квалитативните анализи за ефектите од топлината на реакцијата врз факторот на ефективност се покажуваат јасно на сликата 8: 1) за иста вредност на модулот на Thiele, на пример 10, за секоја вредност на β се добиваат следниве релации: $\eta_{\text{егзотермна}} > \eta_{\text{изотермна}} > \eta_{\text{ендотермна}}$ и $\eta_{\text{ендотермна}} < \eta_{\text{изотермна}} < 1,0$; 2) за вредности на $\beta > 0,1$ и за ниски вредности на модулот на Thiele се добиваат $\eta_{\text{егзотермна}} > 1,0$; 3) за вредности на модулот на Thiele пониски од околу $\phi_S \approx 0,3$, а за вредности на параметарот β повисоки од околу $\beta \approx 0,3$, за иста вредност на модулот се добиваат повеќе решенија за факторот на ефективност, и тоа сите поголеми од 1,0! Поголемата вредност од 1,0 се објаснува со дизбалансот на ослободената топлина со реакција и пренесената со кондукција; во такви услови температурата во честицата е толку висока што зголемувањето на брзината на реакцијата поради зголемување на температурата е посилен ефект од смалувањето на брзината со смалување на концентрацијата на реактантите; актуелната брзина во честицата ќе биде поголема отколку пресметаната во услови на нејзината површина. Повеќекратните решенија за силно егзотермните реакции во областа на ниски вредности на модулот на Thiele се објаснуваат со помош

на равенката на топлинскиот биланс (146): десната страна на равенката, која ја претставува ослободената топлина, е нелинеарна S-овидна функција од температурата. Па слично на анализата на егзотермната реакција во неизотермен CSTR со зададен волумен, и тука сосема малите промени на модулот на Thiele водат кон скоковити промени на факторот на ефективност кон повисоката или пониската вредност. Средното решение е нестабилно. Затоа оваа област се избегнува, но и ретко се сретнува.



Сл. 8. Зависноста $\eta = f(\phi)$ за реакција од прв ред во сферична неизотермна порозна каталитичка честица

За многу индустриски процеси со егзотермни реакции типичните вредности за параметрите се движат во следниве рамки: $\beta = 0,00006 - 0,64$, $\gamma = 6,5 - 29,4$, при што вредностите за модулот на Thiele се различни. На пример, синтезата на амонијак (каталитички честици со сферичен облик со вредност на моду-

лот на Thiele од $\phi_S = 1,2$) се одликува со висока вредност на параметарот γ и многу ниска вредност на параметарот β : $\gamma = 29,4$, $\beta = 0,000061$, додека синтезата на винилхлорид од ацетилен и хлороводородна киселина (HCl) за параметрите ги има следниве вредности: $\phi_S = 0,27$, $\gamma = 6,5$ и $\beta = 0,25$.

За оцена на можноста за повеќе решенија на факторот на ефективност, за иста вредност на β и ϕ_S , се користи критериумот на Luss:

$$\beta\gamma < 4(1 + \beta). \quad (156)$$

Согласно со прикажаните примери за вредностите на параметрите и многуте студии посветени на ограничувањата од внатрешната дифузија и кондукцијата, условот (156) ретко се постигнува. Може да се заклучи дека во практичните ситуации внатрешните градиенти не предизвикуваат нестабилност во честичката. Но корекција на изотермниот фактор на ефективност, поради внатрешните температурни градиенти, мора да се направи. За таа цел, покрај податоците од сликата 7, ќе биде потребна анализа како прикажаната на сликата 8, за секој каталитички процес посебно!

4.5. Надворешна дифузија и реакција.

Општ фактор на ефективност

Во поглавјата 4.3 и 4.4 бевме сконцентрирани на случајот во порозна каталитичка честица, изотермна или неизотермна, претпоставувајќи дека концентрациите и температурата на надворешната површина на честиците се еднакви како во реакционата смеса околу нив. На сликата 3, меѓутоа, се претставени концентрациските и температурните профили низ стагнантниот филм околу каталитичката честица во континуитет со нејзината внатрешност. Во реалните процеси постојат ситуации кога сите брзински степени во сложениот механизам на каталитичката реакција истовремено влијаат, односно имаат ефект врз вкупната брзина. Во ова поглавје ќе го анализираме ефектот од преносот на маса низ стагнантниот филм околу честицата врз вкупна-

та брзина на каталитичката реакција и врз примерот на реакција од прв ред ќе го воведеме концептот за општ фактор на ефективност. Ќе станува збор за првиот и седмиот степен од сложеност на механизмот и нивното поврзување со целоста на случувањата внатре во каталитичката честица (внатрешна дифузија + површинска реакција).

Реактантните молекули кои ќе се најдат на надворешната површина на честицата, во близина на активните центри на неа, ќе реагираат и ќе се трошат согласно со изразот за брзина на таа реакција. А таа ќе се однесува на концентрацијата на реактантот на надворешната површина, на пример C_{As} . Потрошувачката на реактантот на надворешната површина ќе се компензира со транспорт на реактантот од реакционата смеса околу честиците, односно на овој начин е создадена природна тенденција за пренос на маса низ стагнантниот филм.

Брзината со која реактантите се пренесуваат од реакционата смеса низ стагнантниот филм околу честицата е пропорционална на создадената концентрациска разлика во филмот. Оваа брзина се опишува како производ од коефициентот на пропорционалност – *коефициентот на пренос на маса низ филмот*, и концентрациската разлика како погонска сила. Ако се концентрираме на реактантот A , чија концентрација во реакционата смеса околу филмот ќе ја обележиме со C_{Ag} (како на сликата 3) или со C_{Ab} , додека за концентрацијата на A на надворешната површина ќе ја користиме веќе применетата ознака C_{As} , тогаш молскиот проток на A низ филмот ќе биде еднаков на:

$$N_A = k_g (C_{Ab} - C_{As}) (\text{mol}_A / (\text{m}_{P,\text{ext}}^2 \text{s})). \quad (157)$$

N_A е молски флуks низ стагнантниот филм; не е додаден индекс со кој ќе се дефинира правецот на преносот на маса, бидејќи не сме се определиле за облик на честицата! k_g е коефициент на пренос на маса низ филмот и, согласно со единиците за флуksот и единиците за молската концентрација на реактантот ($\text{mol}_A / \text{m}_f^3$), тој мора да биде со единици $\text{m}_f^3 / (\text{m}_{P,\text{ext}}^2 \text{s})$. Кога *каталитичката честица не е порозна*, реакцијата ќе се случува само на нејзината надворешна површина и за кинетика од прв ред, во

стационарни услови, преносот на маса низ филмот и реакцијата на површината ќе претставуваат едноставно два сериски брзински степени кои ќе се поврзат со еднаквоста:

$$N_A = (-r_A)_s, \quad (158)$$

каде што $(-r_A)_s$ е брзина на реакцијата на надворешната површина на каталитичката честица и има единици исти со молскиот флукс. За реакција од прв ред имаме:

$$\begin{aligned} (-r_A)_s &= k C_{As} \text{ (mol}_A\text{/(m}_{P,\text{ext}}^2\text{s))} \\ &k \text{ (m}_f^3\text{/(m}_{P,\text{ext}}^2\text{s))}; C_{As} \text{ (mol}_A\text{/m}_f^3\text{)}. \end{aligned} \quad (159)$$

Во стационарни услови двете брзини (на преносот на маса и на реакцијата на надворешната површина) мораат да бидат еднакви. Со изедначување на равенките (157) и (159) се елиминира непознатата концентрација на површината,

$$k_g (C_{Ab} - C_{As}) = k C_{As} \quad (160)$$

$$C_{As} = \frac{k_g}{k_g + k} C_{Ab} \quad (161)$$

Изразот (161) можеме да го замениме во секој дел од еднаквоста (158) односно (160), или пак поединечно во равенките (157) и (159). Се добива следново:

$$\begin{aligned} N_A &= k_o C_{Ab}; \quad (-r_A)_s = k_o C_{Ab}; \\ k_o &= \frac{1}{\frac{1}{k} + \frac{1}{k_g}}, \end{aligned} \quad (162)$$

каде што k_o е општ брзински коефициент кој ги вклучува двата сериски брзински степени, надворешната дифузија и реакцијата на површината на каталитичката честица. Двата гранични случаја се: 1) Кога брзината на пренос на маса низ филмот е многу поголема од брзината на површинската реакција, тоа значи дека $k_g \gg k$, па согласно со изразот (162) $k_o \cong k$, додека согласно со изразот (161) $C_{As} \cong C_{Ab}$. Ова значи дека концентрацијата на над-

ворешната површина е речиси еднаква на концентрацијата во реакционата смеса околу каталитичките честици, од што следува дека реакцијата е бавна, реактантот малку се троши, односно дека процесот е кинетички контролиран, а вкупната брзина се опишува со изразот: $(-r_A)_s = k C_{Ab}$. 2) Вториот граничен случај е кога брзината на реакцијата е многу поголема од брзината на преносот на маса низ филмот, што значи дека $k \gg k_g$ и согласно со изразите (162) и (161) ќе се добие следново: $k_o \cong k_g$ и $C_{As} \cong 0$. Ова покажува дека целата количина на реактантот која стигнува на надворешната површина на честицата веднаш се троши, дека процесот е дифузионо контролиран, па вкупната брзина се опишува со изразот $N_A = k_g (C_{Ab} - 0) = k_g C_{Ab}$.

Прикажаната анализа на влијанието на надворешната дифузија врз брзината на каталитичката реакција на надворешната цврста површина е применлива на непорозни катализатори, монолитни, кои можат да бидат со различна конфигурација, вклучувајќи и раздробена цврста фаза во честици со различен облик. Сепак, случаите кога дифузијата ја контролира брзината на процесот се релативно ретки, а кога се присутни, тие се резултат на високите температури, бидејќи зависноста на коефициентот на пренос на маса од температурата со $\sqrt{T}$ не може да ја следи експоненцијалната зависност на брзинската константа. Кога пак струењето на реакционата смеса околу цврстата фаза на катализаторот е со голема брзина, отпорот од надворешната дифузија битно се намалува со смалување на дебелината на филмот, па може да се занемари, и тогаш процесот е кинетички контролиран. Во реалните системи треба да се стреми кон оваа втора гранична ситуација.

Кога цврстата фаза што го претставува катализаторот е во форма на *цврсти порозни честици* со различен облик и големина и кога трансферот на маса не застанува само на надворешната површина, тоа ќе значи дека дел од реактантните молекули кои ќе се најдат во близина на активните центри на надворешната површина ќе реагираат тука, но дека поголемиот дел низ отворите на порите ќе навлегуваат во внатрешноста на честицата и ќе реагираат на внатрешната површина, односно на

сидовите на порите внатре во честицата. Поради потрошувачката на реактантот, концентрациската распределба ќе се случува низ филмот околу честицата и во нејзината внатрешност. Ова е ситуација кога врз вкупната брзина на реакцијата ефект ќе имаат и отпорот од надворешната дифузија и отпорот од внатрешната дифузија. *Сериски брзински степени можат да бидат само надворешната дифузија* (преносот на маса, на реактант, од реакционата смеса низ филмот до надворешната површина на честичките – првиот степен од сложениот механизам на каталитичката реакција во порозен катализатор) *и целоста на површинската реакција и внатрешната дифузија* (брзината на вака комбинирани степен е средната, односно актуелната вкупна брзина). Во стационарни услови брзините на овие два сериски степен ќе бидат еднакви!

Брзината на надворешната дифузија се изразува со равенката (157). За средната, односно актуелната вкупна брзина која се однесува на површинската реакција плус внатрешната дифузија, во поглавјето 4.3 се претставени изрази преку концентрацијата на надворешната површина и факторот на ефективност на честицата. Заедничката форма за оваа брзина (без разлика на обликот на честицата) е дадена со равенката (119). За да се добие израз за вкупната брзина која ќе ја вклучува и надворешната дифузија, треба да се комбинираат равенките (157) и (119). *Оваа комбинација е можна само за линеарни зависности за двете брзини: молскиот флукс низ филмот околу каталитичката честица е линеарна зависност од јонската сила*, но брзината на реакцијата може да има многу различни форми! Затоа за прва изведба на комбинираниот брзински израз ќе претпоставиме *кинетика од прв ред*. Потоа ќе може да се изведат генерални заклучоци.

Со оглед на тоа дека во поглавјето 4.3 бевме сконцентрирани на порозна каталитичка честица како цела, соодветно беше брзината на реакцијата да се изразува во однос на единица волумен на честицата. Но во поглавјето 3.5 главно бевме сконцентрирани на брзината на површинска реакција во однос на единица маса порозен катализатор! И во двата случаја користевме иста ознака за брзината, но свесни за нејзините единици. Сега, кога се вклучува и молскиот флукс низ филмот околу

каталитичките честици (застанува на надворешната површина), изедначувањето на брзините мора да се направи внимателно за да се обезбеди димензионална и физичка хомогеност на еднаквостите. Врз база на тоа што ќе биде дефинирано како реакционен простор можат да се применат три варијанти на изведба на општиот фактор на ефективност: 1) преку волуменот на честицата (m_P^3); 2) преку целата површина флуид/цврсто ($m_{P, \text{вкупна}}^2$); 3) преку масата на катализаторот (kg_P).

4.5.1. Општ фактор на ефективност базиран на волуменот на честицата

За реакција од прв ред средната, односно актуелната брзина во честицата како цела ќе ја изразиме преку равенката (119):

$$(-r_A)_{\text{средна}}^V = \eta(-r_A)_s^V = \eta k_v C_{As} \text{ (mol}_A\text{/ (m}_P^3\text{s))}. \quad (163)$$

Молскиот флукс низ надворешниот филм на честицата даден со равенката (157) ќе го трансформираме по единица волумен на честицата на следниов начин:

$$N_A \text{ (mol}_A\text{/ (m}_{P, \text{ext}}^2\text{s))} \cdot S_{\text{ext}} \text{ (m}_{P, \text{ext}}^2\text{/kg}_P) \cdot \rho_P \text{ (kg}_P\text{/m}_P^3) = N_A^V \text{ (mol}_A\text{/ (m}_P^3\text{s))},$$

каде што S_{ext} и ρ_P се специфична надворешна површина и густина на честицата (на катализаторот). Со овие трансформации равенката (157) ќе изгледа вака:

$$N_A^V = k_g S_{\text{ext}} \rho_P (C_{Ab} - C_{As}) = k_g^V (C_{Ab} - C_{As}). \quad (164)$$

Во равенката (164) k_g^V е со единици ($m_f^3\text{/ (m}_P^3\text{s)}$).

Со изедначување на равенките (163) и (164) се елиминира непознатата концентрација на надворешната површина C_{As} ,

$$\begin{aligned} N_A^V &= (-r_A)_{\text{средна}}^V \\ k_g^V (C_{Ab} - C_{As}) &= \eta k_v C_{As} \end{aligned}$$

$$C_{As} = \frac{k_g^V}{k_g^V + \eta k_v} C_{Ab} \quad (165)$$

Изразот (165) можеме да го замениме во кој било од брзинските изрази (163) или (164). Се добива следнава равенка за вкупната брзина на реакцијата која ќе ги вклучува сите ефекти (надворешната дифузија, внатрешната дифузија и површинската реакција):

$$(-r_A)^V_{\text{вкупна}} \equiv (-r_A)^V_{\text{средна}} = N_A^V = \frac{1}{\frac{1}{\eta} + \frac{k_v}{k_g^V}} k_v C_{Ab} \quad (166)$$

Равенката (166) ја сугерира следнава замена:

$$\Omega^V = \frac{1}{\frac{1}{\eta} + \frac{k_v}{k_g^V}} \equiv \frac{\eta}{1 + \eta \frac{k_v}{k_g^V}} \quad (167)$$

$$(-r_A)^V_{\text{вкупна}} = \Omega^V k_v C_{Ab} \quad (168)$$

Со примерот за реакција од прв ред, како што се гледа од равенките (166) и (168), вкупната брзина на реакција, која ги вклучува двата дифузиони отпора (двата физички процеса) и сите хемиски процеси, е изразена преку мерливата концентрација во реакционата смеса околу каталитичките честици, C_{Ab} . Од друга страна, овие равенки се аналогни на равенката (119): коефициентот на ефективна дифузивност на честицата η е заменет со нов коефициент Ω^V , додека концентрацијата на реактантот на површината C_{As} е заменета со концентрацијата C_{Ab} . На овој начин новиот коефициент Ω^V е концепт за нов фактор на ефективност преку кој се вклучуваат сите отпори, а бидејќи изразот за вкупната брзина е даден во однос на C_{Ab} , овој фактор се нарекува **вкупен, односно омиш фактор на ефективност, односно фактор на ефективност базиран на концентрацијата C_{Ab}** .

Забелешка: Во сите изрази погоре суперскриптот V означува дека брзините и коефициентите се однесуваат на единица волумен на честицата!

Сега можеме во комбинација да ги анализираме изразите (165) и (167) и равенката (168), всушност да видиме кои се граничните ситуации во зависност од вредностите или соодносите на k_g^V , k_v и η , од кои пак зависат вредностите за концентрацијата на надворешната површина и општиот фактор на ефективност:

1) Кога надворешната дифузија е „многу брза“, односно кога брзината на преносот на маса низ филмот околу честицата е многу поголема од брзината на површинската реакција (каде било на или во честицата), тогаш ќе важи условот $k_g^V \gg k_v$. Како резултат, за општиот фактор на ефективност, за концентрацијата на површината и за брзинскиот израз ќе се добие следново:

$$k_g^V \gg k_v \Rightarrow \frac{k_v}{k_g^V} \rightarrow 0; \quad \Omega^V \rightarrow \eta; \quad C_{As} \rightarrow C_{Ab};$$

$$(-r_A)_{\text{вкупна}}^V \equiv \eta k_v C_{Ab} \quad (\text{mol}_A/(\text{m}_P^3 \text{s})). \quad (169)$$

Овој услов ќе значи дека концентрацијата на надворешната површина е речиси еднаква на концентрацијата во реакционата смеса околу каталитичките честици, дека отпорот од надворешната дифузија е занемарлив и дека **процесот е контролиран од внатрешната дифузија и површинската реакција**. Каков е нивниот сооднос се проценува од вредноста на факторот на ефективност η (види ги поглавјата 4.3 и 4.4).

2) Кога површинската реакција е „многу брза“ (каде било на или во честицата) во однос на преносот на маса низ филмот, што ќе значи дека $k_v \gg k_g^V$, согласно со изразите (165) и (167) ќе се добие следново:

$$k_v \gg k_g^V \Rightarrow \frac{k_v}{k_g^V} \gg \frac{1}{\eta} \Rightarrow \Omega^V \rightarrow \frac{k_g^V}{k_v} \Rightarrow C_{As} \rightarrow 0;$$

$$(-r_A)_{\text{вкупна}}^V = \Omega^V k_v C_{Ab} \cong k_g^V C_{Ab} \equiv N_A^V = k_g^V (C_{Ab} - 0). \quad (170)$$

Ова покажува дека целата количина на реактантот која стигнува на надворешната површина на честицата веднаш се троши, дека **процесот е контролиран од надворешната дифузија** и дека веројатно само мала количина на реактантот ќе успее да продри во внатрешноста на честицата (не поради отпорите од внатрешната дифузија!).

3) Кога $\eta \rightarrow 1,0$, тоа значи дека ограничувањата од внатрешната дифузија се занемарливи и дека концентрацијата на реактантот насекаде во внатрешноста на честицата е иста и еднаква на таа на нејзината надворешна површина! Но ова веќе го знаеме! За да се коментира овој случај, ќе треба да се определиме и за соодносите помеѓу k_v и k_g^V :

$$\eta \rightarrow 1,0 : \quad C_{As} = \frac{k_g^V}{k_v + k_g^V} C_{Ab} ; \quad \Omega^V = \frac{1}{1 + \frac{k_v}{k_g^V}} ; \quad (171)$$

$$(-r_A)_{\text{вкупна}}^V = \frac{k_g^V}{k_v + k_g^V} k_v C_{Ab} .$$

Интересно дополнително ограничување може да биде само тоа што се однесува на ограничувањето од надворешната дифузија, бидејќи со $\eta \rightarrow 1,0$ веќе е занемарен отпорот од внатрешната дифузија. Ако $k_g^V \gg k_v$, тоа значи дека се занемаруваат и отпорите од надворешната дифузија, па ќе станува збор за **целосна контрола од вискозностната брзина на површинската реакција** што се случува насекаде каде се активните центри (на надворешната површина и внатре на сидовите на порите). Ќе се добијат следниве релации:

$$\eta \rightarrow 1,0 ; \quad k_g^V \gg k_v \Rightarrow \Omega^V \rightarrow 1,0 ; \quad C_{As} \rightarrow C_{Ab} ; \quad (172)$$

$$(-r_A)_{\text{вкупна}}^V = k_v C_{Ab} \quad (\text{mol}_A/(\text{m}^3 \text{Ps})) .$$

Како што се гледа од релациите (172), концентрацијата на реактантот ќе биде еднаква во целата внатрешност на честицата

и еднаква на концентрацијата на нејзината надворешна површина, и еднаква на концентрацијата во реакционата смеса околу честицата! Ова значи дека на сите активни места ќе им биде достапна иста концентрација на реактантот, а брзината на целиот процес ќе зависи само од вистинската брзина на површинската реакција (кинетика L-H-H-W, Eley-Rideal-ова кинетика, нивни симплифицирани форми?!).

Од прикажаната анализа произлегува дека равенката (168) може да сугерира, исто така, дека секоја кинетика на површинската реакција може да се корелира со следнава равенка:

$$(-r_A)_{\text{вкупна}}^V = \Omega^V (-r_A)_b^V (\text{mol}_A/(\text{m}_P^3\text{s})), \quad (173)$$

каде што $(-r_A)_b^V$ е брзински израз на база единица волумен катализатор и со концентрации како во реакционата смеса околу честиците!

4.5.2. Општ фактор на ефективност базиран на површината флуид/цврсто

Со оваа варијанта молскиот флукс низ филмот околу честицата и средната, односно актуелната брзина во честицата како цела, треба да се изразат по единица површина цврсто/флуид.

Бидејќи реакцијата се случува и на надворешната површина на честицата и на сидовите на порите внатре во честицата, $(-r_A)_{\text{средна}}^V$ со единици, на пример, $(\text{mol}_A/(\text{m}_P^3\text{s}))$ ќе се трансформира во $(-r_A)_{\text{средна}}''$ со единици $(\text{mol}_A/(\text{m}_{P,\text{вкупна}}^2\text{s}))$, на следниов начин:

$$(-r_A)_{\text{средна}}'' = (-r_A)_{\text{средна}}^V (\text{mol}_A/(\text{m}_P^3\text{s})) \cdot \frac{V_P}{A_{\text{ext}} + A_{\text{int}}} (\text{m}_P^3/\text{m}_{P,\text{вкупна}}^2)$$

$$V_P = m_P / \rho_P; \quad S_{\text{ext}} = \frac{A_{\text{ext}}}{m_P} (\text{m}_{P,\text{ext}}^2/\text{kg}_P); \quad S_{\text{int}} \equiv S_g = \frac{A_{\text{int}}}{m_P} (\text{m}_{P,\text{int}}^2/\text{kg}_P)$$

$$(-r_A)_{\text{средна}}'' = (-r_A)_{\text{средна}}^V (\text{mol}_A/(\text{m}_P^3\text{s})) \cdot \frac{1}{\rho_P (S_{\text{ext}} + S_g)} (\text{m}_P^3/\text{m}_{P,\text{вкупна}}^2)$$

$$(-r_A)''_{\text{средна}} = (-r_A)^V_{\text{средна}} \frac{1}{\rho_P(S_{\text{ext}} + S_g)} (\text{mol}_A/(\text{m}_{P,\text{вкупна}}^2 \text{s}))$$

$$S_{\text{ext}} \ll S_g \Rightarrow \frac{1}{\rho_P(S_{\text{ext}} + S_g)} \cong \frac{1}{\rho_P S_g}$$

$$(-r_A)''_{\text{средна}} = (-r_A)^V_{\text{средна}} \frac{1}{\rho_P S_g} (\text{mol}_A/(\text{m}_{P,\text{вкупна}}^2 \text{s})) \quad (174)$$

За реакција од прв ред средната, односно актуелната брзина во честицата како цела, по единица вкупна површина, ќе ја изразиме преку равенката (163):

$$(-r_A)''_{\text{средна}} = (-r_A)^V_{\text{средна}} \frac{1}{\rho_P S_g} = \eta k_v C_{As} \frac{1}{\rho_P S_g} (\text{mol}_A/(\text{m}_{P,\text{вкупна}}^2 \text{s})) \quad (175)$$

$$(-r_A)''_{\text{средна}} = \eta k_v'' C_{As} (\text{mol}_A/(\text{m}_{P,\text{вкупна}}^2 \text{s})); k_v'' = \frac{k_v}{\rho_P S_g} (\text{m}_f^3/(\text{m}_{P,\text{вкупна}}^2 \text{s}))$$

Молскиот флукс низ надворешниот филм на честицата даден со равенката (157) ќе го трансформираме по единица вкупна површина на следниов начин:

$$N_A (\text{mol}_A/(\text{m}_{P,\text{ext}}^2 \text{s})) \frac{S_{\text{ext}}}{S_{\text{ext}} + S_g} (\text{m}_{P,\text{ext}}^2/\text{m}_{P,\text{вкупна}}^2) \cong N_A \frac{S_{\text{ext}}}{S_g}$$

$$N_A \frac{S_{\text{ext}}}{S_g} = N_A^{\text{вкупна}} (\text{mol}_A/(\text{m}_{P,\text{вкупна}}^2 \text{s})) \equiv N_A''$$

Со овие трансформации равенката (157) ќе изгледа вака:

$$N_A'' = k_g \frac{S_{\text{ext}}}{S_g} (C_{Ab} - C_{As}) = k_g'' (C_{Ab} - C_{As}). \quad (176)$$

Во равенката (176) k_g'' е со единици $(\text{m}_f^3/(\text{m}_{P,\text{вкупна}}^2 \text{s}))$.

Непознатата концентрација на надворешната површина на честицата C_{As} во равенките (175) и (176) ќе се елиминира со нивно изедначување:

$$\begin{aligned}
 N_A'' &= (-r_A)''_{\text{средна}} \\
 k_g''(C_{Ab} - C_{As}) &= \eta k_v'' C_{As} \\
 C_{As} &= \frac{k_g''}{k_g'' + \eta k_v''} C_{Ab}
 \end{aligned} \tag{177}$$

Со замена на изразот (177) во кој било од брзинските изрази (175) или (176) ќе се добие следниов израз за вкупната брзина на реакцијата која ќе ги вклучува сите ефекти (надворешната дифузија, внатрешната дифузија и површинската реакција):

$$(-r_A)''_{\text{вкупна}} \equiv (-r_A)''_{\text{средна}} = N_A'' = \frac{1}{\frac{1}{\eta} + \frac{k_v''}{k_g''}} k_v'' C_{Ab}. \tag{178}$$

Во равенката (178) дробката се заменува со општ, односно вкупен фактор на ефективност базиран на вкупната површина цврсто/флуид и концентрацијата C_{Ab} :

$$\Omega'' = \frac{1}{\frac{1}{\eta} + \frac{k_v''}{k_g''}} \equiv \frac{\eta}{1 + \eta \frac{k_v''}{k_g''}}. \tag{179}$$

За вкупната брзина на реакцијата се добива следнава компактна форма:

$$(-r_A)''_{\text{вкупна}} = \Omega'' k_v'' C_{Ab}. \tag{180}$$

И со оваа изведба добиен е брзински израз кој ги вклучува ефектите од сите брзински степени во сложениот механизам на каталитичката реакција (дифузии и хемиски), преку мерливата концентрација во реакционата смеса околу каталитичките честици, C_{Ab} , и општиот фактор на ефективност Ω'' .

Забелешка: Во сите изрази погоре суперскриптот (") означува дека брзините и коефициентите се однесуваат на единица вкупна површина на реакција! Исто така, равенката

(180) може да се примени на секоја кинетика на површинска реакција на следниов начин:

$$(-r_A)_{\text{вкупна}}'' = \Omega'' (-r_A)_b'' \text{ (mol}_A\text{/(m}_P^2\text{,вкупна s))}, \quad (181)$$

каде што $(-r_A)_b''$ е брзински израз на база единица вкупна површина и со концентрации како во реакционата смеса околу честичките!

4.5.3. Општ фактор на ефективност базиран на масата на катализаторот

Во овој случај молскиот флукс низ филмот околу честичката и средната, односно актуелната брзина во честичката како цела, треба да се изразат по единица маса катализатор. Единица маса катализатор е најчестата база за дефинирање на брзинските изрази за каталитичките реакции. Ова е така затоа што вкупната брзина на каталитичките реакции најчесто е контролирана од хемиските степени: во поглавјето 3 сите брзински изрази се однесуваа на единица маса катализатор!

Трансформирањето на средната брзина по единица волумен на честичката, $(-r_A)_{\text{средна}}^V \text{ (mol}_A\text{/(m}_P^3\text{s))}$, во средна брзина по единица маса катализатор, $(-r_A)_{\text{средна}}^m \text{ (mol}_A\text{/(kg}_P\text{ s))}$, е едноставно:

$$\begin{aligned} (-r_A)_{\text{средна}}^m &= (-r_A)_{\text{средна}}^V \text{ (mol}_A\text{/(m}_P^3\text{s))} \frac{1}{\rho_P} \text{ (m}_P^3\text{/kg}_P\text{)} \\ (-r_A)_{\text{средна}}^m &= (-r_A)_{\text{средна}}^V \frac{1}{\rho_P} \text{ (mol}_A\text{/(kg}_P\text{ s))} \end{aligned} \quad (182)$$

За реакција од прв ред средната брзина во честичката како цела, по единица маса катализатор ќе ја изразиме преку равенката (163):

$$\begin{aligned} (-r_A)_{\text{средна}}^m &= (-r_A)_{\text{средна}}^V \frac{1}{\rho_P} = \eta k_v C_{As} \frac{1}{\rho_P} \text{ (mol}_A\text{/(kg}_P\text{ s))} \\ (-r_A)_{\text{средна}}^m &= \eta k_v^m C_{As} \text{ (mol}_A\text{/(kg}_P\text{ s))}; k_v^m = \frac{k_v}{\rho_P} \text{ (m}_P^3\text{/(kg}_P\text{ s))} \end{aligned} \quad (183)$$

Молскиот флукс низ надворешниот филм на честицата даден со равенката (157), трансформиран по единица маса катализатор ќе изгледа вака:

$$N_A (\text{mol}_A / (\text{m}_{P,\text{ext}}^2 \text{s})) \cdot S_{\text{ext}} (\text{m}_{P,\text{ext}}^2 / \text{kg}_P) = N_A^m (\text{mol}_A / (\text{kg}_P \text{s}))$$

$$N_A^m = k_g S_{\text{ext}} (C_{Ab} - C_{As}) = k_g^m (C_{Ab} - C_{As}) \quad (184)$$

Во равенката (184) k_g^m е со единици $(\text{m}^3 / (\text{kg}_P \text{s}))$.

Се комбинираат равенките (183) и (184) и за непознатата концентрација на надворешната површина на честицата C_{As} ќе се добие:

$$N_A^m = (-r_A)_{\text{средна}}^m$$

$$k_g^m (C_{Ab} - C_{As}) = \eta k_v^m C_{As}$$

$$C_{As} = \frac{k_g^m}{k_g^m + \eta k_v^m} C_{Ab} \cdot \quad (185)$$

Со замена на изразот (185) во брзинскиот израз (183) или (184) ќе се добие израз за вкупна брзина на реакција која ќе ги вклучува сите ефекти (надворешната дифузија, внатрешната дифузија и површинската реакција) и ќе се однесува на единица маса катализатор:

$$(-r_A)_{\text{вкупна}}^m \equiv (-r_A)_{\text{средна}}^m = N_A^m = \frac{1}{\frac{1}{\eta} + \frac{k_v^m}{k_g^m}} k_v^m C_{Ab} \cdot \quad (186)$$

Во равенката (186) се вклучува општ, односно вкупен фактор на ефективност базиран на масата на катализаторот и концентрацијата C_{Ab} :

$$\Omega^m = \frac{1}{\frac{1}{\eta} + \frac{k_v^m}{k_g^m}} \equiv \frac{\eta}{1 + \eta \frac{k_v^m}{k_g^m}} \cdot \quad (187)$$

За вкупната брзина на реакцијата по единица маса катализатор се добива следнава компактна форма:

$$(-r_A)_{\text{вкупна}}^m = \Omega^m k_v^m C_{Ab}. \quad (188)$$

Равенката (188) е брзински израз кој ги вклучува ефектите од сите брзински степени во сложениот механизам на каталитичката реакција од прв ред, преку мерливата концентрација во реакционата смеса околу каталитичките честици, C_{Ab} , и општиот фактор на ефективност Ω^m .

Забелешка: Во сите изрази погоре суперскриптот (^{m}) означува дека брзините и коефициентите се однесуваат на единица маса катализатор. Исто така, равенката (188) може да се примени на секоја кинетика на површинската реакција на следниов начин:

$$(-r_A)_{\text{вкупна}}^m = \Omega^m (-r_A)_b^m \text{ (mol}_A\text{/(kg}_P\text{ s))}, \quad (189)$$

каде што $(-r_A)_b^m$ е брзински израз на база единица маса катализатор и со концентрации како во реакционата смеса околу честичите!

Анализата на ограничувањата од вантрешната и надворешната дифузија преку општите фактори на ефективност, Ω'' и Ω^m , би била иста како што е покажано со првата варијанта, односно со Ω^V .

Важен заклучок за каталитичките процеси во порозни катализатори е стремежот да се минимизираат ефектите од физичките трансфер-процеси. Во такви услови на целокупната површина ќе ѝ биде достапна најголемата концентрација на реактантите. Но реалност е дека брзината на каталитичките реакции главно е определена од хемиските степени.

Maers-ов критериум:

Во литературата посветена на каталитичките процеси, **за процена на ограничувањата од надворешната дифузија** се

сретнуваат повеќе приоди. Еден од нив е процена преку пресметка на **Maers-овиот критериум**:

$$M_{\Delta T_f=0} = \frac{\left[(-r_A)_{\text{вкупна}}^m\right]_{\text{exp}} \rho_P R n}{k_g C_{Ab}} < 0,15. \quad (190_1)$$

Кога вредноста на овој критериум е пониска од 0,15, отпорот од надворешната дифузија се занемарува. За да се примени овој критериум, како што се гледа од изразот (190₁), потребно е да се располага со еден експериментален податок за вкупната брзина по единица маса катализатор за некоја концентрација на реактантот и на некоја температура. Другите величини во изразот (190₁) се следните:

- ρ_P – густина на каталитичка честица (kg/m³),
- ρ_b – густина на слој од каталитички честици, $\rho_b = \rho_P(1 - \phi)$,
- ϕ – порозност на слој од каталитички честици,
- R – радиус на каталитичка честица (m),
- n – ред на реакција (за кинетика од степенски тип),
- k_g – коефициент на пренос на маса низ филмот, (m/s) $\equiv$ (m³/_f/(m²_{P,ext}s)).

За да се процени дали постои разлика помеѓу температурата на надворешната површина на честичите и температурата во реакционата смеса околу честичите и дали таа разлика е занемарлива, се применува Maers-ов критериум со облик:

$$M_{\Delta T_f \neq 0} = \frac{(-\Delta H_r) \left[(-r_A)_{\text{вкупна}}^m\right]_{\text{exp}} \rho_P R E}{\alpha_f T^2 R_g} < 0,15. \quad (190_2)$$

Значи, кога вредноста на овој критериум е помала од 0,15, оваа температурна разлика се занемарува! Новите ознаки во изразот (190₂) се:

- $(-\Delta H_r)$ – топлина на реакција (J/mol_A),
- E – активациона енергија (J/mol_A),
- R_g – гасна константа (J/(mol·K)),
- α_f – коефициент на преод на топлина низ филмот (J/(m²s K)).

Коефициентите на пренос на маса и топлина, без разлика дали се потребни за примена на Maers-овите критериуми или во некој од изразите за молските флуковски, се пресметуваат преку познати корелации – критеријални равенки.

4.5.4. Пример за оцена на ограничувањата од надворешната дифузија и пресметка на општ фактор на ефективност

Каталитичка реакција од прв ред се одвива во порозен цврст катализатор со следниве карактеристики:

$$D_p = 6 \cdot 10^{-3} \text{ m}; \quad \rho_p = 2800 \text{ kg}_p/\text{m}_p^3;$$

$$S_g = 530 \text{ m}_{p,\text{int}}^2/\text{g}_p; \quad S_{\text{ext}} = 3,57 \cdot 10^{-4} \text{ m}_{p,\text{ext}}^2/\text{g}_p.$$

Податоците за коефициентот на ефективна дифузија D_e , коефициентот на пренос на маса низ филмот k_g и брзинската константа k_v^m се следните:

$$D_e = 2,66 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}; \quad k_g = 6 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}; \quad k_v^m = 2,3426 \cdot 10^{-4} \text{ m}_f^3/(\text{kg}_p \text{ s}).$$

Од кинетички мерења изведени на притисок од 1 atm и температура од 1173 K познати се следниве податоци:

$$C_{Ab} = 0,1 \text{ mol}_A/\text{m}_f^3; \quad \left((-r_A)^m_{\text{вкупна}} \right)_{\text{exp.}} = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol}_A/(\text{kg}_p \text{ s}).$$

Да се проценат дифузионите ограничувања.

Решение:

Процената на дифузионите ограничувања може да се направи со примена на критериумите за внатрешна и надворешна дифузија, критериумот на Weisz-Prater и Maers-овиот критериум. Или да се пресмета вредноста на општиот фактор на ефективност. Со оглед на тоа дека се дадени сите податоци вклучени во Maers-овиот критериум, најнапред да видиме дали може да се исклучат отпорите од надворешната дифузија. Во изразот

$$M = \frac{\left[(-r_A)^m_{\text{вкупна}} \right]_{\text{exp.}} \rho_p R n}{k_g C_{Ab}} \quad (190_1)$$

се внесуваат податоци со усогласени единици:

$$M = \frac{1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol}_A / (\text{kg}_P \text{ s}) \cdot 2800 \text{ kg}_P / \text{m}_P^3 \cdot 3 \cdot 10^{-3} \text{ m}_P \cdot 1}{6 \cdot 10^{-5} \text{ m}_f^3 / (\text{m}_{P,\text{ext}}^2 \text{ s}) \cdot 0,1 \text{ mol}_A / \text{m}_f^3} = 2,8 > 0,15.$$

Како што се гледа од добиениот резултат, ефектот од надворешната дифузија врз вкупната брзина на реакцијата е очигледен. За да се оцени колку е големо ова влијание, ќе го пресметаме општиот фактор на ефективност Ω^m :

$$\Omega^m = \frac{1}{\frac{1}{\eta} + \frac{k_v^m}{k_g^m}} \equiv \frac{\eta}{1 + \eta \frac{k_v^m}{k_g^m}}. \quad (187)$$

Најнапред ќе треба да се пресмета факторот на ефективност на честицата, η , за што пак е потребно претходно да се пресмета модулот на Thiele. Потребните изрази се (131) и (132):

$$\phi_S = \frac{R}{3} \sqrt{k_v / D_e}; \quad (131)$$

$$\eta_S = \frac{1}{\phi_S} \left(\coth 3\phi_S - \frac{1}{3\phi_S} \right). \quad (132)$$

Брзинската константа во изразот (131) се однесува на единица волумен каталитичка честица. За да ја пресметаме, ќе ја користиме зададената вредност по единица маса катализатор. Пресметката е како што следи (види ја равенката (183)):

$$k_v = k_v^m \rho_P = 2,3426 \cdot 10^{-4} \cdot 2800 = 0,656 \text{ m}_f^3 / (\text{m}_P^3 \text{ s}).$$

Сега го пресметуваме модулот на Thiele:

$$\phi_S = \frac{3 \cdot 10^{-3}}{3} \sqrt{(0,656 / 2,66) \cdot 10^8} = 10 \cdot 0,4966 = 4,966$$

Оваа вредност укажува на границата од која отпорите од внатрешната дифузија стануваат значителни и кога факторот на ефективност е негова реципрочна вредност! Таа граница е $\phi > 5$. Да го пресметаме факторот:

$$\eta_S = \frac{1}{4,966} \left(\coth(3 \cdot 4,966) - \frac{1}{3 \cdot 4,966} \right) = 0,188 ,$$

$$\phi_S > 5 \Rightarrow \eta_S \cong \frac{1}{\phi_S} = \frac{1}{4,966} = 0,201 .$$

Истата вредност за факторот на ефективност може да се прочита и од сликата 7. Тоа што е очигледно е дека внатрешната дифузија има значително влијание врз брзината на процесот, η е далеку помала од 1,0! Ова значи дека ќе има концентрациска распределба во честицата, односно ќе постои промената $C_A(r)$. Бидејќи реакцијата е иреверзибилна, промената на концентрацијата ќе се случува од C_{As} на површината на честицата до некоја вредност $C_A(r=0)$ во нејзиниот центар. Како ќе изгледа оваа зависност ќе може да се пресмета од равенката (124). За тоа ќе треба претходно да се пресмета концентрацијата на надворешната површина! Да одиме по ред:

Прво, откако е пресметана вредноста на факторот на ефективност на честицата, потврда за силното влијание на внатрешната дифузија врз вкупната брзина на реакцијата можеме да добиеме и со пресметка на Weisz-Prater-овиот критериумот, со изразот (144):

$$\Phi = \eta \phi_{N,n}^2 = L_e^2 \frac{n+1}{2} \frac{(-r_A)_{\text{актуелна}}}{D_e C_{As}} , \quad (144)$$

но само со првиот дел од десната страна на равенката, бидејќи не е позната вредноста на актуелната брзина во услови на занемарена надворешна дифузија. Се добива следниов резултат:

$$\Phi = \eta \phi_{N,n}^2 = \eta \phi_S^2 = 0,188 \cdot 4,966^2 = 4,6365 .$$

Овој резултат, исто така, покажува граница од која се смета дека внатрешната дифузија има силно влијание врз вкупната брзина на реакцијата. Условот беше $\phi_{N,n} > 5$, $\eta \rightarrow 1/\phi_{N,n}$, што комбинирани со изразот (144) резултира во $\phi_{N,n} > 5$; $\Phi > 5$.

Второ, со пресметаната вредност за факторот на ефективност на честицата, η , го пресметуваме општиот фактор на ефективност со изразот (187):

$$\Omega^m = \frac{\eta}{1 + \eta \frac{k_v^m}{k_g^m}} = \frac{0,188}{1 + 0,188 \frac{2,3426 \cdot 10^{-4}}{0,2142 \cdot 10^{-4}}} = 0,0615,$$

каде што: $k_v^m = 2,3426 \cdot 10^{-4} \text{ m}_f^3/(\text{kg}_P \text{ s})$

$$k_g^m = k_g (\text{m}_f^3/(\text{m}_{P,\text{ext}}^2 \text{ s})) \cdot S_{\text{ext}} (\text{m}_{P,\text{ext}}^2/\text{kg}_P) \\ = 6 \cdot 10^{-5} \cdot 0,357 = 0,2142 \cdot 10^{-4} \text{ m}_f^3/(\text{kg}_P \text{ s})$$

$$\frac{k_v^m}{k_g^m} = \frac{2,3426 \cdot 10^{-4}}{0,2142 \cdot 10^{-4}} = 10,9365 \approx 11.$$

Како што се гледа, за разгледуваната реакџија, за условите во струјата околу честицата (коефициентот на пренос на маса!) и за карактеристиките на самата порозна каталиџичка честица, и внатрешната и надворешната дифузија имаат силно влијание врз вкупната брзина на реакџијата. Тоа го покажаа големите вредности на Weisz-Prater-овиот (4,6365~5) и на Maers-овиот критериум (2,8>>0,15) и ниските вредности на факторите на ефективност, како на честицата (0,188) така и општиот (0,0615).

Трето, за да видиме како изгледа концентрациската распределба во честицата, концентрациите во неа ќе ги пресметаме со примена на равенката (124). Концентраџијата на надворешната површина на честицата ќе ја пресметаме од изразот (186):

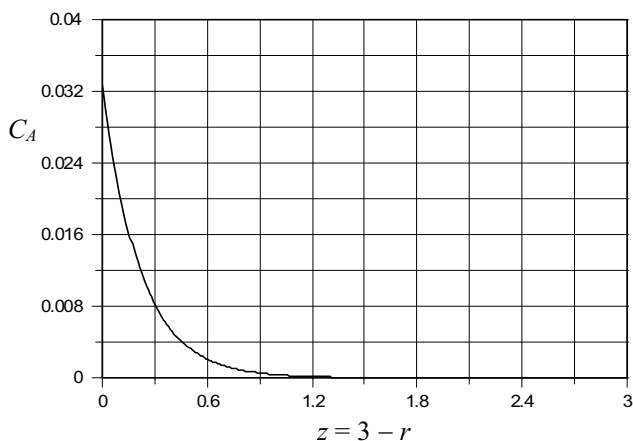
$$C_{As} = \frac{k_g^m}{k_g^m + \eta k_v^m} C_{Ab} = \frac{0,2142 \cdot 10^{-4}}{0,2142 \cdot 10^{-4} + 0,188 \cdot 2,3426 \cdot 10^{-4}} C_{Ab}$$

$$C_{As} = 0,327 \cdot C_{Ab} = 0,327 \cdot 0,1 = 0,0327 \text{ mol}_A/\text{m}_f^3.$$

Концентрациската распределба со равенката (124) ќе ја пресметаме со задавање на повеќе вредности за радиусот во интервалот $r = 0 \div 3 \text{ mm}$ и со вредност на модулот на Thiele, $\phi = R\sqrt{k_v / D_e} = 3 \cdot \phi_S = 3 \cdot 4,966 \cong 14,9$:

$$\frac{C_A(r)}{C_{As}} = \frac{R}{r} \frac{\sinh(r\phi / R)}{\sinh \phi} = \frac{R}{r} \frac{\sinh(14,9 \cdot r / R)}{\sinh(14,9)}.$$

Следи графички приказ на добиените резултати:



Концентрациска распределба во сферична
честица со радиус $R = 3 \text{ mm}$

Конечно се констатира дека ограничувањата од внатрешната дифузија се толкави што е активен само дел од честицата: продорот на реактантот реално е само до една третина од радиусот под надворешната површина!

4.6. Заклучно за влијанието на процесите на трансфер врз кинетиката и дизајнот на реакторите

Сите изведби во поглавјето 4 и пресметките во примерите се однесуваат на микроскала – на ниво на една порозна каталитичка честица. Кога ќе треба да се дизајнира реактор со фиксен слој катализатор, тоа што е потребно од ова поглавје е токму брзинскиот израз кој ќе ги вклучува сите ефекти: ефектите од трите хемиски степени (адсорпција на реактанти, реакција на површината и десорпција на продукти) и ефектите од внатрешната и надворешната дифузија. Факторите на ефективност, на честицата и општиот, се еднозначно определени под претпоставката дека вредностите за брзинските константи и ефективниот коефициент на дифузија се константни. Ова е точно за иреверзи-

билна реакција со кинетика од прв ред и, исто така, за изотермна работа на реакторот. Што се однесува до **концентрациите** во брзинскиот израз (на површината на каталитичката честица или во нејзиното тесно опкружување – стагнантниот филм), **тие се на ниво на честица, што ќе значи дека тоа се концентрации во онаа позиција во реакторот на која таа честица се наоѓа или во оној миг на случување на реакција кога досега се мери со време!** Ова се однесува на секоја положба во реакторот и на секој досег на реакцијата. Кога процесот е неизотермен, концентрациите и температурата ќе се менуваат и на микроскала и на макроскала. Тогаш не може да се смета на единствени нумерички вредности за модулот на Thiele и согласно со тоа на факторите на ефективност. Во вакви случаи факторите на ефективност ќе зависат и од температурата, а за реакции со нелинеарна кинетика и од концентрацијата.

Целта беше, и во ова поглавје и во поглавјето 3, да се добијат брзински изрази преку концентрации на учесниците во реакцијата кои можат да се мерат: значи, концентрации во реакционата смеса околу честиците! Според тоа, кога ќе се работи за макроскала, **на ниво на реакторот, брзинските изрази од типот на кинетика $L-H-H-W$ или Eley-Rideal-овата кинетика, или пак изразите со сфериенска форма, коригирани или не со факторите на ефективност на честицата, ќе бидат применети како што се изведени!** Тие изрази ќе бидат вклучени во равенките за дизајн на разгледуваниот тип реактор. Промените на концентрациите и температурата добиени со решавање на равенките за дизајн на одделен тип реактор се макроскопски промени и ќе се поврзуваат со тие на микроскала, на ниво на честица, преку лоцирање на одредена положба во реакторот или одредено време на случување на реакцијата. На пример, во цевен реактор со фиксен слој катализатор, со модел на струење околу честиците клипно течење, концентрациите и температурата по напречен пресек на одредена положба во него ќе бидат исти и ќе се однесуваат на флуидната фаза околу и во честиците што се токму на таа положба. Или, во одредено време во шаржен реактор концентрациите и температурата ќе бидат исти за секоја поединечна честица.

5. КАТАЛИТИЧКИ РЕАКТОРИ

Дизајнот или анализата на работата на реакторите во кои се случува хетерогена каталитичка реакција малку се разликува од дизајнот и анализата на реакторите за хомогени реакции. Методологија е иста како за хомогените реактори! Но за дизајн на реактор за каталитички реакции во системите флуид/цврст катализатор кои се опишуваат со површинска катализа или со брзински изрази кои вклучуваат ефекти од процесите на трансфер, тоа што е различно е сложениот брзински израз. Тоа се изразите за вкупна брзина на површинската катализа кои беа разгледувани во поглавјето 3 и типизирани како кинетики L-H-H-W или на Eley-Rideal, со повеќе или помалку сложена форма, или изразите разгледувани во поглавјето 4 кои вклучуваат фактори на ефективност. Токму сложеноста на брзинските изрази го прави решавањето на основните равенки за дизајн на реакторите речиси нерешливо по аналитички пат. Но кога изборот на софтверски пакети за решавање на диференцијални или алгебарски равенки е голем, правилно поставениот проблем поврзан со дизајн или анализа на каталитички реактор не е тешко да се реши.

5.1. Равенки за дизајн на идеални каталитички реактори од резервоарски тип (шаржен и проточен реактор)

Равенките за дизајн на идеални каталитички реактори за системите флуид/цврсто се добиваат од аналогните равенки за хомогени реактори и најчесто со замена на волуменот на реакционата смеса или реакторот, V , со масата на цврстиот катализатор, W . Во вакви услови брзината на реакција во равенките за дизајн на каталитичките реактори треба да биде базирана на единица маса катализатор. Волуменот на реакторот, од друга страна, се пресметува преку потребната маса катализатор и густината на системот флуид/цврсто.

За **идеален шаржен реактор**, во кој се случува хетерогена катализирана реакција, диференцијалната форма на молскиот биланс за кој било учесник во реакцијата ќе изгледа вака:

$$\frac{dn_i}{dt} = r_i W ; \quad r_i \equiv (r_i)_{\text{вкупна}}^m, \quad (191)$$

каде што r_i е брзина* на каталитичката реакција во однос на учесникот i , на пример во $\text{mol}_i/(\text{kg}_{\text{кат}} \text{ s})$, додека W е маса на катализаторот присутна во реакторот, на пример во $\text{kg}_{\text{кат}}$. За реакциите што се однесуваат на површинската катализа (занемарени отпори од дифузионите степени) изразот за брзината на реакција ќе биде соодветна форма на L-H-H-W или Eley-Rideal-овата кинетика или нивни симплифицирани форми, додека во општ случај тоа ќе бидат брзински изрази со факторите на ефективност.

* Во поглавјето 3 брзините на каталитичката реакција (површинска катализа) се однесуваат на единица маса цврста фаза (каталитичка честица); во поглавјето 4 брзините главно се однесуваат на единица волумен цврста фаза (каталитичка честица). Но во истото поглавје 4 се изведени и релации помеѓу различните бази за изразување на брзините:

1) брзина по единица волумен на цврста фаза,

$$(-r_A)_{\text{вкупна}}^V (\text{mol}_A/(\text{m}_P^3 \text{ s}));$$

2) брзина по единица маса цврста фаза,

$$(-r_A)_{\text{вкупна}}^m = (-r_A)_{\text{вкупна}}^V / \rho_P (\text{mol}_A/(\text{kg}_P \text{ s}));$$

3) брзина по единица каталитичка површина (вкупна површина флуид/цврсто),

$$(-r_A)_{\text{вкупна}}'' = (-r_A)_{\text{вкупна}}^V / (\rho_P S_g) (\text{mol}_A/(\text{m}_{P,\text{вкупна}}^2 \text{ s}));$$

$$(-r_A)_{\text{вкупна}}'' = (-r_A)_{\text{вкупна}}^m / S_g (\text{mol}_A/\text{m}_{P,\text{вкупна}}^2 \text{ s});$$

4) брзина по единица волумен на катализаторски слој,

$$(-r_A)_{\text{вкупна}}^{\text{слој}} = (-r_A)_{\text{вкупна}}^V \rho_{\text{слој}} / \rho_P (\text{mol}_A/(\text{m}_{\text{слој}}^3 \text{ s})).$$

Во понатамошниот текст индексите со кои се дефинира базата за изразување на брзината на реакција ќе бидат изоставени заради поедноставно пишување на билансните равенки. Но вклучувањето на брзинскиот израз во равенките за дизајн и во топлинските биланси мора да се направи многу внимателно!

Равенката (191) ја претставува равенката за дизајн на идеален каталитички шаржен реактор. Каталитичкиот шаржен реактор е идеален поради идеалното мешање, односно униформноста на сите својства во системот. Исто како за хомогениот шаржен реактор, но со дополнување дека сега и распределбата на цврстата фаза – катализаторот, е униформна. Равенката (191) се применува на секој учесник во каталитичката реакција.

За простите реакциони системи (што се опишуваат со една стехиометриска равенка и еден брзински израз) равенката (191) може да се изрази и преку степенот на конверзија. Ова значи дека се применува на реактантот (на единствениот или на избраниот како база за пресметки од повеќето присутни реактанти). Ако е тоа реактантот A , равенката ќе изгледа вака:

$$n_{Ao} \frac{dX}{dt} = (-r_A)W ; \quad (-r_A) \equiv (-r_A)_{\text{вкупна}}^m, \quad (192)$$

каде што $(-r_A)$ е брзина* на каталитичката реакција во однос на реактантот A и се заменува со соодветна форма на кинетиката L-H-H-W или Eley-Rideal-овата или пак со брзински израз преку факторите на ефективност. И оваа брзина ќе се однесува на единица маса катализатор.

Што се однесува до **равенката на енергетски биланс за идеален каталитички шаржен реактор**, таа ја задржува истата форма како за хомогениот идеален шаржен реактор. Разликата е во замената на волуменот на реакционата смеса со масата на катализаторот. Тука ќе биде претставена само основната форма:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_S + (-\Delta H_r)(-r_A)W}{\sum n_i C_{P,i}}. \quad (193)$$

Во равенката (193) $(-r_A)$ е брзина на каталитичката реакција во однос на реактантот A и се однесува на единица маса катализатор, додека W е маса на катализаторот присутна во реакторот.

*види претходната страна.

За решавање на проблеми поврзани со **неизоџермна ра-
боџа на капиалиџички шаржен реакџор** равенката (193) се
комбинира со равенките (191) и со изразот за брзина на катали-
џичката реакџија.

Равенката (193) може да се изрази преку конверзија ако
за количините на учесниците во реакџијата се замени релаци-
џата:

$$n_i = n_{Ao} \left(\theta_i + \frac{v_i}{(-v_A)} X \right);$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_S + (-\Delta H_r)(-r_A)W}{n_{Ao}(\sum \theta_i C_{P,i} + \Delta C_P X)}. \quad (194)$$

Кога за топлински биланс се користи равенката (194),
тогаш таа се комбинира со равенката за дизајн (192). Равенката
за дизајн (192) потоа се решава со оваа комбинаџија и со замена
на изразот за брзината на реакџијата.

Идеалниџ џроџочен реакџор од резервоарски џиџ,
CSTR, не е реактор џто често се применува за хетерогените
катализираните реакџии. Причините за тоа се проблемите сврзани
со раздвојувањето на фазите, како и мешањето на флуидната
фаза во присуство на цврсти каталиџички честиици. Сепак се
користат во индустријата, но се користат и за кинетички испиту-
вања (изведување на реакџиониот механизам и брзинскиот из-
раз). Катализаторот во реакторот може да биде сместен во спе-
џијална конструкџија на мешачот или пак цврстата фаза да е
како во флуидизирана состојба. Можни се и други варијанти за
каталиџички CSTR.

Претпоставувајќи дека катализаторот присутен во реак-
торот ќе се однесува како униформен флуидизиран слој (идеал-
но мешан хетероген систем цврсто/флуид) и дека нема да се слу-
чува деактивација на катализаторот колку долго и да работи
реакторот, равенката за дизајн на каталиџичкиот CSTR во стаци-
онарен режим на работа ќе има иста форма како за хомоген
систем:

$$F_{io} - F_i + r_i W = 0 \quad (195)$$

или преку конверзија:

$$W = F_{Ao} \frac{X}{(-r_A)}. \quad (196)$$

Изразот за брзина на реакција во равенките (195) и (196) се однесува на единица маса катализатор и е со соодветна форма (L-H-H-W или Eley-Rideal-ова кинетика, нивни симплифицирани форми, или пак изразите со факторите на ефективност).

Волуменот на реакторот е масата на катализаторот поделена со густината на флуидизираниот систем.

Равенката (195) се применува на сите учесници во каталитичката реакција, при што се составува систем од алгебарски равенки, додека равенката (196) се применува тогаш кога пресметките преку конверзијата на реактантот се попрктични. **Равенките (195) и (196) се равенките за дизајн на кинетички CSTR во стационарен режим на работа.**

Забелешка: Хетерогениот каталитички систем во шаржниот реактор не е флуидизиран слој, туку идеално мешан систем (униформна распределба на цврстата фаза). Но во проточниот CSTR честичите на цврст катализатор присутни во него можат да бидат раздвижени и само со струењето на флуидната фаза. Брзината на струењето на флуидната фаза и карактеристиките на катализаторот се најбитните фактори од кои зависи состојбата на цврстата фаза во реакторот. Затоа, кога се работи за каталитички CSTR, хетерогениот систем цврсти честичи/флуид се разгледува како флуидизиран слој.

Равенката на топлински биланс за кинетички CSTR е со иста форма како за хомоген CSTR. Основната форма на топлинскиот биланс за стационарен CSTR ќе изгледа вака:

$$\sum F_{io} \int_{T_{i,o}}^T C_{P,i} dT = \dot{Q} - \dot{W}_S + (-\Delta H_r)(-r_A)W. \quad (197)$$

Ако топлинските капацитети во равенката (197) се земат како средни вредности и ако сите учесници на влезот во реакторот се со иста температура, интегрирањата во равенката (197) можат да се извршат, па се добива:

$$T - T_o = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_s + (-\Delta H_r)(-r_A)W}{\Sigma F_{io} \tilde{C}_{P,i}}. \quad (198)$$

Во равенките (197) и (198) $(-r_A)$ е брзина на каталитичката реакција во однос на реактантот A и се однесува на единица маса катализатор, додека W е маса на катализаторот присутна во реакторот. За решавање на проблеми поврзани со **неизотермна работа на капиталистички CSTR**, равенките (195) или равенката (196), односно равенките за дизајн, се комбинираат со равенките за топлински биланс (197) или (198).

Равенката (198) се добива преку конверзијата ако се комбинира со равенката (196). Ако и влезните протоци се изразат преку молскиот проток на реактантот A , тогаш ја добиваме препознатливата форма за топлинскиот биланс на CSTR:

$$T - T_o = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_s + (-\Delta H_r)F_{Ao}X}{F_{Ao} \Sigma \theta_i \tilde{C}_{P,i}}. \quad (199)$$

Како што се гледа, топлинскиот биланс (199) не ја содржи масата на катализаторот! Оваа едноставна замена е резултат на математичката форма на равенката за дизајн и топлинскиот биланс на идеален стационарен CSTR – тие се алгебарски равенки.

Некои појаснувања: 1) Изразувањето на членот што го опишува *притокој на топлината додавана од околината кон реакциониот систем* ќе зависи од начинот на кој се разменува топлината: преку обвивка, змиевник и сл. За двата типа реактори од резервоарски тип, шаржниот и CSTR, изразите се изведени и прикажани во третиот дел, поглавјата 3 и 4. **2)** Ако работата на реакторите е **неизотермна неадијабатска**, значи со размена на топлина, тогаш прикажаните равенки на топлински биланси (193)/(194) или (198)/(199) ќе се применат во целост. Со ваква работа на реакторите, особено за каталитичките реакции со изразени топлински ефекти, температурата на системот во реакторот ќе се контролира со одведување топлина (егзотермни реакции) или доведување топлина (ендотермни реакции) од/кон реакционата смеса. **3)** Ако реакторите се добро изолирани и не разменуваат топлина со околината, ги имаме случаите на **неизо-**

термна адијабатска работа. Тогаш равенките (193)/(194) или (198)/(199) ќе се применат во нивните редуцирани форми (види ги поглавјата 3.2 и 4.2 во третиот дел). Ќе се пресметуваат најголеми температурни разлики поради случувањето на реакцијата, во позитивна смисла (егзотермни реакции) или во негативна смисла (ендотермни реакции). **4)** За *изотермна работа* на каталитичките реактори од резервоарски тип, шаржен и CSTR, се применуваат исто така редуцирани форми на равенките (193)/(194) или (198)/(199) и истите билансни равенки за медиумот за загревање/ладење како што е дадено во третиот дел во поглавјата 3.3 и 4.3. **5)** Примената на молските биланси односно на равенките за дизајн (191)/(192) или (195)/(196), заедно со топлинските биланси (193)/(194) или (198)/(199), за *дизајн на шаржен реактор или за дизајн на CSTR* (определување релација температура–конверзија наспроти времето или големината на реакторот, за изотермната, адијабатската или работата на реакторот со размена на топлина) *подрезува дека кинетичката на разгледуваната каталитичка реакција е позната*. Исто така, со овие равенки се анализира работата на постоен реактор, односно што тој може да одработи за разгледуваниот каталитички процес. **6)** Билансните равенки се користат, исто така, и за *обработка на експериментални кинетички податоци добиени во овој тип лабораториски реактори*. Кога е ова намената на реакторите, експериментите се изведуваат изотермно на повеќе различни температури. Како резултат на обработката на податоците се добиваат брзински изрази со пресметани кинетички параметри. Тие можат да бидат, како веќе видовме во поглавјата 3 и 4, од типот на кинетиката L-H-H-W или Eley-Rideal-овата, или пак изрази со факторите на ефективност.

5.2. Реактори со фиксен слој катализатор (PBR)

Во вториот дел, во поглавјето 1.4.4, беше изведена равенка за дизајн на цевен реактор со фиксен слој цврста раздробена фаза, со клипно течење како претпоставен модел за протекувањето на флуидната фаза. Кратенката за овој реактор е PBR (Packed-Bed Reactor).

Ако земеме дека цврстата фаза е раздробен цврст катализатор, кога индивидуалните честици се случајно и фиксно позиционирани формирајќи слој во цевниот реактор, тогаш тоа е **каталитички реактор со фиксен слој катализатор**. Флуидната фаза (гасна или течна реакциона смеса) остварува конвективно движење низ празниот простор помеѓу каталитичките честици. Треба да се нагласи дека најголемиот дел индустриски каталитички процеси се одвиваат во овој тип реактори и дека се тоа единици во големотонажни производства како во базичната хемиска индустрија (синтеза на амонијак, синтеза на метанол, оксидација на сулфурдиоксид, многу процеси на реформинг во присуство на водна пареа и други) така и во петрохемиската индустрија (производство на етиленоксид, бутадиен, винилацетат, анхидрид на малеинска киселина, стирен и други), но и во рафинериското производство (каталитички реформинг, изомеризација, полимеризација и други).

Слично како кај цевните реактори со клипно течење за еднофазни системи (хомогени реакции во течна или во гасна/парна фаза) или реакторите PFR, и кај каталитичките реактори со фиксен слој катализатор работата може да биде неизотермна адијабатска, неизотермна неадијабатска или изотермна. Начинот на работа на реакторот предоминантно е определен од топлинските ефекти на каталитичката реакција. Ако се задржиме само на аксијално протекување на флуидната фаза (што е најчест случај), тогаш неизотермната работа на реакторот се остварува со различни аранжмани на фиксниот слој катализатор. На пример, ако *адијабатската работа* се остварува со *еден слој катализатор*, тогаш реакторот е едноставно цилиндричен сад со голем дијаметар. Но, ако пак топлинските ефекти од реакцијата се исклучително големи, големи ќе бидат и температурните разлики, а тие нема да бидат пожелни ниту за ендотермните ниту за егзотермните реакции, за секоја од соодветни и добро познати причини. За ендотермните реакции решение би можело да биде, на пример, разредување на системот со инерт кој би бил истовремено и донор на топлина, што пак нема да остане без други непожелни ефекти. Затоа адијабатската работа во овие реактори најчесто се остварува преку *повеќеслоен аранжман на катализаторскиот слој*. Притоа контрола на

температурата на реакционата смеса се овозможува преку нејзино загревање или ладење поминувајќи низ топлински разменувачи поставени помеѓу два слоја. Топлинските разменувачи можат да бидат надвор или во склоп на реакторот. Ако не се применуваат топлински разменувачи, тогаш се применува варијантата со парцијално додавање на врела или ладна свежа смеса помеѓу два слоја катализатор. Во секоја варијанта за адијабатска работа на реакторот целта е нагонување на температурата преку аранжманот на слојот од катализаторот, и тоа и заради постигнување повисока конверзија (реверзибилни реакции) и заради одржување висока брзина на реакција, како резултат на што се минимизира потребната количина катализатор. Ако се избере *неизотермна неадијабатска работа* на реакторот, тогаш, и речиси по правило, станува збор за конструкцијата на *повеќецевни каталитички реактори со фиксен слој катализатор*. Катализаторскиот слој може да биде сместен во цевките или пак во меѓуцевниот простор. Во првиот случај медиумот за загревање или ладење струи во просторот помеѓу цевките, додека во вториот случај во цевките. Со ваква работа и конструкција на каталитичкиот реактор контролата на температурата во катализаторскиот слој се одвива со контрола на трансферот на топлина од или кон слојот. *Изотермна работа* во хетерогените каталитички реактори тешко се остварува и покрај можноста за добра контрола на влезно-излезните температури на медиумот за загревање или ладење. Причина се локалните температурни градиенти кои се резултат на стагнантните зони во катализаторскиот слој.

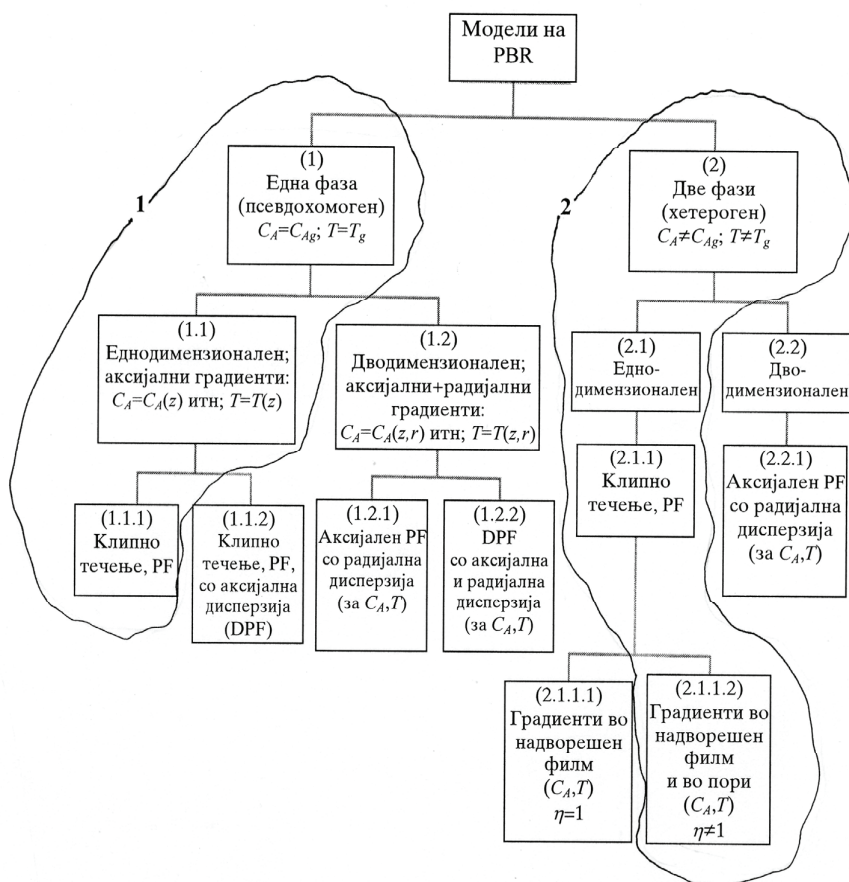
Покрај начинот на работа на реакторот, од аспект на термичките ефекти заедно со аранжманот на фиксниот слој катализатор, важна претпоставка за дизајн е и моделот на струењето на реакционата смеса низ слојот. Исто така, важен фактор за хетерогените реактори е падот на вкупниот притисок низ катализаторскиот слој кој за хомогените цевни реактори најчесто може да се занемари. Овој феномен е резултат на триењето помеѓу флуидната фаза (струјата на реакционата смеса) и честичите на катализаторот. Како што може да се заклучи, врз големината на реакторот (дијаметар и должина), односно потребната количина катализатор, влијание имаат повеќе фактори, од што произле-

гува дека за дизајн на цевен каталитички реактор со фиксен слој катализатор потребни се равенките на молскиот биланс, материјалниот биланс и билансот на количество движење, заедно со комплексниот израз за вкупната брзина на реакцијата и моделот на струењето.

За разлика од каталитичките реактори од резервоарски тип, шаржниот реактор и CSTR, кога потребните равенки за дизајн можеме да ги напишеме по аналогија на хомогените реактори, за цевниот каталитички реактор, дури и со претпоставката за клипно течење, можни се повеќе варијанти на модели за дизајн на овие реактори. Ова е резултат, како е веќе констатирано, на влијанието на повеќе фактори, за секој од кои може да се прават претпоставки.

Фокусирајќи се само на стационарен режим на работа, на кој начин се игнорираат секакви импликации кои би произлегле од деактивација на катализаторот со времето, за секој тип цевен реактор со фиксен слој катализатор, без разлика која е реакцијата, моделите за дизајн и анализа на реакторите се класифицирани во две широки категории: *псевдохомогени модели* и *хетерогени модели*. Псевдохомогените модели хетерогениот систем од цврст катализатор и флуидна фаза (гасна/парна или течна реакциона смеса) го разгледуваат како да е една фаза. Ова значи дека се занемаруваат концентрациските и температурните градиенти внатре во каталитичките честичи, па концентрациите и температурата каде било во слојот од катализаторот се како во струјата на тоа место! Нели ова беше претпоставката за површинска катализа (види го поглавјето 3)?! Со хетерогените модели реакциониот систем се разгледува како двофазен, каков што и е: концентрациските и температурните градиенти во честичите не се игнорираат, а масените и топлинскиот биланс се пишуваат за двете фази (види го поглавјето 4). Во рамките на секоја од овие две широки категории модели се врши натамошна класификација со растечка комплексност. И едните и другите модели се *едно- или дводимензионални*. Кај еднодимензионалните модели се разгледуваат концентрациските и температурните градиенти само во аксијален правец на ниво на слој катализатор. Кај дводимензионалните модели овие градиенти и во аксијален и во радијален правец се однесуваат на ниво на слој

калоризатор. Сите модели за дизајн на реакторите се засновани на аксијално протекување со моделот клипно течење, со и без аксијална дисперзија. На сликата 9 е претставена класификација на моделите за цевен реактор со фиксен слој катализатор. На истата слика се претставени и енвелопите на моделите кои ќе бидат прикажани подолу.



Сл. 9. Класификација на моделите за цевен реактор со фиксен слој катализатор

5.2.1. Псевдохомоген еднодимензионален модел

Базичниот модел, што се користи најмногу и се избира прв за дизајн или анализа на реакторите со фиксен слој катализатор, е **псевдохомогениот еднодимензионален модел**. Овој модел е наједноставен: слојот катализатор заедно со флуидната фаза (реакционата смеса) се разгледува како една фаза, а *температурниот и концентрацискиот градиент се само на ниво на слој и само во аксијален правец* (една димензија). Ова значи дека концентрациите и температурата во која било честица (надвор и внатре во неа), на која било аксијална позиција во слојот од катализаторот, се како во струјата на флуидната фаза околу честичите. Единствениот механизам на пренос во аксијален правец е со самото протекување, а тоа се разгледува како *клино течење*. Овој модел за дизајн на цевен реактор со фиксен слој катализатор се препознава и како *псевдохомоген еднодимензионален модел со клино течење без аксијална дисперзија*.

Равенките што го опишуваат овој модел и со кои ќе се дизајнира или анализира реакторот (работни равенки), за прост реакционен систем (една реакција) за стационарен режим на работа се: (1) молските биланси на сите учесници во каталитичката реакција или само равенката за дизајн изразена преку конверзија (диференцијални равенки кои опишуваат концентрациска распределба или промена на конверзијата во аксијален правец); (2) топлинскиот биланс (диференцијална равенка која опишува температурна распределба во аксијален правец); (3) билансот на количество движење од кој произлегува диференцијалната равенка која ја опишува промената на вкупниот притисок во аксијален правец. Изразот за брзината на реакција во овие равенки ќе значи вкупна брзина и, со оглед на занемарените концентрациски и температурни градиенти околу и во самата честица, терминот вкупна брзина ќе ги подразбира само ефектите од трите хемиски степени. Ќе станува збор за L-H-N-W или Eley-Rideal-ова кинетика со концентрации и температура во честичите како во струјата на реакционата смеса околу нив.

Потсетувајќи се дека брзината на струењето (аксијалната брзина w) е иста по напречен пресек (A_c), $w = v / A_c$ и дека во ци-

линдрични координати аксијалната димензија се бележи со z , еве како ќе изгледа сетот работни равенки:

1) Молски биланс на реактантот A во изрази на молска концентрација:

$$-w \frac{dC_A}{dz} = \rho_{\text{слој}}(-r_A). \quad (200)$$

2) Топлински биланс преку специфична топлина на реакционата смеса:

$$w \cdot \rho_{\text{смеса}} C_{P,\text{смеса}} \frac{dT}{dz} = U \cdot a_V (T_a - T) + (-\Delta H_r)(-r_A) \rho_{\text{слој}}. \quad (201)$$

3) Од билансот на количество движење за z -компонентата на брзинскиот вектор се добива следнава равенка за градиентот на вкупниот притисок во аксијален правец:

$$\frac{dP}{dz} = -f \frac{w^2 \rho_{\text{смеса}}}{D_p}. \quad (202)$$

Во равенките (200), (201) и (202) ознаките се:

z – аксијална координата (координата по која се мери должината на слојот на катализаторот во правец на протокот (m)

C_A – молска концентрација на реактантот A ($\text{mol}_A/\text{m}^3_f$)

T – температура на реакционата смеса (K; °C)

P – вкупен притисок (Pa, atm, . .)

w – аксијална брзина на реакционата смеса (флуидна фаза, гасна, парна или течна):

$$w = v / A_c \left(\frac{\text{m}^3_f}{\text{s}} \right) / \frac{\text{m}^3_{\text{слој}}}{\text{m}} \equiv \text{m/s}$$

v – волуменски проток на реакционата смеса (m^3_f/s)

R и D – радиус и дијаметар на реакторот (m)

L – должина на реакторот (катализаторскиот слој) (m)

A_c – цел напречен пресек на реакторот: $A_c = V_{\text{слој}} / L = \pi R^2$ (m^2)

$\rho_{\text{слој}} \equiv \rho_b$ – густина на слојот катализатор:

$$V_{\text{слој}} \rho_{\text{слој}} = W_{\text{катализатор}}$$

$\rho_{\text{смеса}} \equiv \rho_f$ – густина на реакционата смеса (kg_f/m^3_f)

$V_{\text{слој}} \equiv V$ – волумен на катализаторски слој (реактор) ($\text{m}^3_{\text{слој}}$)

$W_{\text{катализатор}} \equiv W$ – маса катализатор сместена во реакторот
($\text{kg}_{\text{слој}}$; kg_P)

$(-r_A) \equiv (-r_A)_{\text{вкупна}}^m$ – вкупна брзина на реакџија (на надворешна површина на каталитичките честици и внатре во нив, насекаде со концентраџија $C_{Ab} \equiv C_{Ag}$) во однос на реактантот A , по единица маса катализатор ($\text{mol}_A/(\text{kg}_P \text{ s})$)

$C_{P,\text{смеса}}$ – специфична топлина на реакционата смеса,
по единица маса на смесата ($\text{J}/(\text{kg}_f \text{ K})$)

a_V – специфична површина на топлинска размена
(цилиндрична површина на реакторот по единица волумен реактор односно катализаторски слој)

$$a_V = \frac{2\pi RL}{\pi R^2 L} = \frac{2}{R} = \frac{4}{D} \quad (\text{m}^2/\text{m}^3_{\text{слој}})$$

ΔH_r – топлина на реакџија во однос на реактантот A (J/mol_A)

U – општ коефициент на пренос на топлина ($\text{J}/(\text{m}^2 \text{ K s})$)

T_a – температура на медиумот за ладење/загревање (K ; $^\circ\text{C}$)

f – фрикционен фактор

D_P – дијаметар на честичите од катализаторот (m)

Иако на прв поглед се чини дека равенките (200), (201) и (202) се нови, сепак вистината е следното:

1) Равенката (200) е равенка за дизајн на PBR изведена во вториот дел во поглавјето 1.4.4. Таа равенка е аналогна на равенката за дизајн на PFR каде што волуменот на реактор V е заменет со масата на катализатор W , додека изразот за брзината на реакџија се однесува на единица маса катализатор. Лесно е да се докаже оваа аналогџија со оглед на тоа дека псевдохомогениот еднодимензионален модел системот го разгледува како хомоген,

при што единствениот механизам на пренос во аксијален правец е со самото протекување, кое пак е со клипно течење. Еве вака:

Општиот молски биланс на реактантот A се применува на диференцијална маса катализатор, а релацијата со диференцијален волумен на реакторот е: $\Delta W = \Delta V \cdot \rho_{\text{слој}} = A_c \Delta z \cdot \rho_{\text{слој}}$. Со користење и на релацијата $F_A = C_A v$ се добива следново:

$$\begin{aligned}
 & F_A|_z - F_A|_{z+\Delta z} + r_A \Delta W = 0 \\
 & (F_A|_z - F_A|_{z+\Delta z} + r_A A_c \Delta z \rho_{\text{слој}} = 0) / (A_c \Delta z) \\
 & \frac{F_A|_z - F_A|_{z+\Delta z}}{A_c \Delta z} + r_A \rho_{\text{слој}} = 0 \\
 & \Delta z \rightarrow 0 \\
 & -\frac{1}{A_c} \frac{dF_A}{dz} + r_A \rho_{\text{слој}} = 0
 \end{aligned} \tag{203}$$

$$\begin{aligned}
 F_A = C_A v = C_A w A_c & \Rightarrow \frac{dF_A}{dz} = w A_c \frac{dC_A}{dz} \\
 -w \frac{dC_A}{dz} & = (-r_A) \rho_{\text{слој}}
 \end{aligned} \tag{204}$$

Изведбата може да се одвива и на следниов начин:

$$\begin{aligned}
 & (F_A|_z - F_A|_{z+\Delta z} + r_A \Delta W = 0) / \Delta W \\
 & \frac{F_A|_z - F_A|_{z+\Delta z}}{\Delta W} + r_A = 0 \\
 & \Delta W \rightarrow 0 \\
 & -\frac{dF_A}{dW} = (-r_A)
 \end{aligned} \tag{205}$$

или преку конверзијата на реактантот:

$$X = \frac{F_{Ao} - F_A}{F_{Ao}} \Rightarrow \frac{dX}{dW} = -\frac{1}{F_{Ao}} \frac{dF_A}{dW}$$

$$F_{Ao} \frac{dX}{dW} = (-r_A) \quad (206)$$

Како што се гледа од прикажаните изведби, со примена на базичниот модел за дизајн на реактор со фиксен слој катализатор, всушност се добива равенка за дизајн аналогна на равенката за хомоген цевен реактор со клипно течење, за PFR.

Ситие равенки за молски биланс на реакцијата A, (200), (203)–(206), се равенките за дизајн на реакторот со фиксен слој катиализатор. Изразот за брзината на реакција вклучен во нив е врз база на единица маса катализатор, а согласно со претпоставките за псевдохомоген еднодимензионален модел се однесува на површинска катализа и е со соодветна форма на кинетиката L-H-H-W или Eley-Rideal-овата или пак нивни симплифицирани форми.

2) Равенката за топлински биланс (201) е аналогна на равенката за топлински биланс на PFR изведена во третиот дел, поглавјето 5.1.

Во равенката (201) сите членови се однесуваат на единица волумен на слојот катализатор. Ако сакаме решение $T(V)$ наместо $T(z)$, потребно е само да се примени замената $w = V / A_c$ и A_c да се внесе под диференцијалот:

$$v \cdot \rho_{\text{смеса}} C_{P,\text{смеса}} \frac{dT}{dV} = U \cdot a_V (T_a - T) + (-\Delta H_r)(-r_A) \rho_{\text{слој}}. \quad (207)$$

Ако пак равенката (207) се подели со густината на слојот, а таа се внесе под диференцијалот dV , ќе се добие формата на топлинскиот биланс по единица маса катализатор:

$$v \cdot \rho_{\text{смеса}} C_{P,\text{смеса}} \frac{dT}{dW} = U a_W (T_a - T) + (-\Delta H_r)(-r_A), \quad (208)$$

каде што $a_W = a_V / \rho_{\text{слој}} = 4 / (D \cdot \rho_{\text{слој}})$ е специфична површина на топлинска размена по единица маса катализатор. Равенките на топлинските биланси (207) и (208) се аналогни на равенките за топлински биланс за PFR.

Уште една аналогна форма на равенката за топлински биланс се добива преку молските протоци на сите учесници во каталитичкиот процес:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{U \cdot a_V (T_a - T) + (-\Delta H_r)(-r_A)\rho_{\text{слој}}}{\sum F_i C_{P,i}} \quad (209)$$

или

$$\frac{dT}{dW} = \frac{U \cdot a_W (T_a - T) + (-\Delta H_r)(-r_A)}{\sum F_i C_{P,i}}. \quad (210)$$

Равенката (210) ќе се добие во изрази со конверзија ако за молските протоци на учесниците во реакцијата се замени релацијата:

$$F_i = F_{Ao} \left(\theta_i + \frac{v_i}{(-v_A)} X \right)$$

$$\frac{dT}{dW} = \frac{U \cdot a_W (T_a - T) + (-\Delta H_r)(-r_A)}{F_{Ao} (\sum \theta_i C_{P,i} + \Delta C_P X)} \quad (211)$$

Равенките (201), (207)–(211) се формите на топлински биланси потребни за дизајн на неизотермен реактор со фиксен слој каталитичкиот. За неизотермна неадијабатска работа на реакторот овие равенки се користат во целост. За адијабатска или пак за изотермна работа, равенките на топлинските биланси се редуцираат соодветно и аналогно на PFR (види трет дел, поглавјата 5.2, 5.3 и 5.4). Изразот за брзината на реакција вклучен во топлинските биланси е врз база на единица маса катализатор.

3) Пред да ја разгледаме диференцијалната равенка која ја опишува промената на вкупниот притисок во аксијален правец, треба да се анализираат равенките за дизајн и топлинските биланси во корелација со промената на вкупниот притисок во системот. Се разбира, ова е важен дел за реакциите во гасна или во парна фаза. Во равенките на молските и топлинските биланси се појавува брзината на реакција. Ако ниту еден друг член во овие равенки не зависи од вкупниот притисок, во брзинскиот израз се појавуваат концентрациите и брзинските константи кои мораат

да бидат соодветно изразени пред да се решаваат тие равенки. Брзинските константи зависат од температурата и поради нив се чини дека комбинацијата на равенката за дизајн и топлинскиот биланс е доволна. Но концентрациите вклучени во брзинскиот израз, без разлика дали се молски концентрации или парцијални притисоци, можат да бидат зависни од вкупниот притисок. Оттука произлегува дека равенките на молските и топлинските биланси ќе опишуваат истовремена промена на состав, температура и притисок. Според тоа, тие не ќе можат да се решат ако не се додаде уште една равенка која ќе ги вклучува сите, или дел од нив, или само променливиот притисок! Тоа е равенката (202). Оваа равенка тука е нова и можеме да ја примениме во таа форма или пак да се изрази по единица волумен или единица маса катализатор.

Но за процена на падот на притисокот во постоеен реактор и за процена на димензиите на реакторот за ограничен пад на притисок, може да се претпостави дека десната страна од равенката (202) е константна. Во вакви околности равенката (202) може да се интегрира самостојно, па за падот на притисокот низ слојот од катализаторот (надолж реакторот) се добива следнава алгебарска равенка:

$$\frac{dP}{dz} = -f \frac{w^2 \rho_{\text{смеса}}}{D_P} \quad (202)$$

$$\int_{P_o}^{P_L} dP = -f \frac{w^2 \rho_{\text{смеса}}}{D_P} \int_0^L dz$$

$$-\Delta P = -(P_L - P_o) = (P_o - P_L) = f \frac{w^2 \rho_{\text{смеса}}}{D_P} L,$$

или, за која било положба z во реакторот,

$$-\Delta P = -(P - P_o) = (P_o - P) = f \frac{w^2 \rho_{\text{смеса}}}{D_P} z. \quad (212_z)$$

Ако аксијалната координата z се замени со масата катализатор W ,

$$W = \rho_{\text{слој}} V = \rho_{\text{слој}} (\pi D^2 / 4) z \Rightarrow z = 4W / (\pi \rho_{\text{слој}} D^2),$$

се добива форма која ќе се комбинира со равенките за молски биланс (205) или (206) и за топлински биланс (208), (210) или (211):

$$-\Delta P = -(P - P_o) = (P_o - P) = f \frac{4 \cdot w^2 \rho_{\text{смеса}}}{\pi \cdot D^2 \rho_{\text{слој}} D_P} W. \quad (212_w)$$

Равенките (212) се наједноставната форма за определување или ойишување на падот на притисокот низ катализаторскиот слој. Тоа е линеарна зависност со негативен наклон, чија пак вредност зависи од карактеристиките на катализаторот, протекувањето и реакционата смеса. Задржувањето на диференцијалната форма на равенката (202) и нејзината трансформација по единица маса катализаторски слој нека остане за вежба, односно за некој од примерите што следат!

За изразување или пресметување на фрикционен фактор f во равенките (202) или (212) на располагање се голем број емпирички равенки. Најчесто се користи Ergun-овата равенка:

$$f = \frac{(1-\phi)}{\phi^3} \left(1,75 + 150 \frac{(1-\phi)}{\text{Re}'} \right). \quad (213)$$

Во Ergun-овата равенка ϕ е порозност на слој од каталитички честици (катализаторски слој), додека Re' е модифициран Reynolds-ов број. Се изразуваат на следниот начин:

$$\phi = \frac{V_{\text{слој}} - V_{\text{честици}}}{V_{\text{слој}}}; \quad V_{\text{слој}} \equiv V; \quad \phi = \frac{V - V \frac{\rho_{\text{слој}}}{\rho_{\text{честици}}}}{V} = 1 - \frac{\rho_{\text{слој}}}{\rho_{\text{честици}}} \quad (214)$$

$$\text{Re}' = \frac{D_P w \rho_{\text{смеса}}}{\mu_{\text{смеса}}} = \frac{D_P G}{\mu_{\text{смеса}}}; \quad G = \frac{\dot{m}}{A_c} = w \rho_{\text{смеса}} \quad (215)$$

Во изразите за порозноста (214) и за Reynolds-овиот број (215) се појавуваат:

- $\rho_{\text{честици}} \equiv \rho_P$ – густина на цврстиот катализатор (kg_P/m_P^3)
 $\dot{m}$ – масен проток на реакционата смеса (kg_f/s)
 G – масена брзина на реакционата смеса по единица цел напречен пресек на реакторот (катализаторскиот слој) ($\text{kg}_f/(\text{m}^2 \text{ s})$)
 $\mu_{\text{смеса}}$ – вискозитет на реакционата смеса ($\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$)

Со замена на аксијалната координата z со масата катализатор W и со изборот на линеарната форма за падот на притисокот, се добива *сеџ рабџџни равенки за цевен реакџор со фиксен слој капиализаџор, со базичниџ џсевдохомџџен еднџдимензиџнален модел, базирани на единица маса капиализаџор*:

$$1) \quad \frac{dF_i}{dW} = r_i \quad \text{или} \quad -\frac{dF_A}{dW} = (-r_A) \quad \text{или} \quad F_{Ao} \frac{dX}{dW} = (-r_A).$$

$$2) \quad \nu \cdot \rho_{\text{смеса}} C_{P,\text{смеса}} \frac{dT}{dW} = U a_W (T_a - T) + (-\Delta H_r)(-r_A)$$

или

$$\frac{dT}{dW} = \frac{U \cdot a_W (T_a - T) + (-\Delta H_r)(-r_A)}{\Sigma F_i C_{P,i}}$$

или

$$\frac{dT}{dW} = \frac{U \cdot a_W (T_a - T) + (-\Delta H_r)(-r_A)}{F_{Ao} (\Sigma \theta_i C_{P,i} + \Delta C_P X)}.$$

(216)

$$3) \quad -\Delta P = -(P - P_o) = (P_o - P) = f \frac{4 \cdot w^2 \rho_{\text{смеса}}}{\pi \cdot D^2 \rho_{\text{слој}} D_P} W.$$

Како што се гледа, сетот од трите равенки (216), две диференцијални и една алгебарска, се решава со поставување гранични услови, а тоа се условите на влезот во реакторот, односно во катализаторскиот слој:

$$\begin{aligned} z = 0 // V = 0 // W = 0 \\ F_i = F_{i,o} // F_A = F_{Ao} // C_A = C_{Ao} // X = 0 \\ T = T_o ; P = P_o. \end{aligned} \quad (217)$$

За решавање или интегрирање на равенките (216) ќе биде потребна компјутерска поддршка од софтверски пакет со солвер за диференцијални равенки. На овој начин не само што ќе се решат равенките за зададени услови, туку ќе може да се произведат повеќе решенија со промена на условите, односно ќе може да се изврши симулација на процесот. Како резултат на решавањето треба да се добијат одговори на следниве прашања важни за дизајн на овој тип реактори: 1) Колкава е потребната количина на катализатор за да се постигне одреден степен на конверзија на реактантите? 2) Со каква должина на слојот? 3) Колкав треба односно мора да биде дијаметарот на слојот катализатор? 4) Каква ќе биде температурата на сидовите на реакторската цевка /цевки (температурата е иста по напречен пресек!)? 5) Каков треба да биде аранжманот на катализаторскиот слој? И слични прашања.

Примената на равенките (216) за различни операции на реакторите со фиксен слој катализатор: адијабатска работа со еден слој катализатор, адијабатска работа во повеќеслоен аранжман со ладење/загревање помеѓу слоевите, неадијабатска работа во повеќецевни реактори итн., ќе биде дадена низ примери.

5.2.2. Хетероген еднодимензионален модел кој ги вклучува надворешната и внатрешната дифузија

Базични хетерогени модели за дизајн на цевен каталитички реактор со фиксен слој катализатор се *двајта еднодимензионални модели*: 1) Моделот што ги вклучува само ефектите од дифузијата и преносот на топлина низ филмот околу каталитичките честици (се воспоставуваат концентрациски и температурни градиенти низ филмот). Условите внатре во честицата се претпоставуваат исти насекаде и еднакви на оние на површината на честиците. 2) Моделот што ги вклучува ефектите од надворешната и внатрешната дифузија и исто така ефектите од преносот на топлина низ филмот и во честицата (се воспоставуваат концентрациски и температурни градиенти како низ филмот околу честиците така и внатре во нив). И двата модела се базирани на клипно течење за моделот на струењето на реакционата смеса низ слојот од катализаторот. Овие модели се карактерис-

тични за многу брзи реакции со значајни топлински ефекти, кога условите во струјата на реакционата смеса и условите на површината и внатре во честиците се разликуваат. Тука ќе биде разгледан еднодимензионалниот хетероген модел што ги вклучува концентрациските и температурните градиенти низ филмот и во честицата. На сликата 9 е обележен со енвелопата 2.

За стационарен режим на работа на реакторот и за реакција што се опишува со една стехиометриска равенка и еден брзински израз, кога се присутни физичките степени (преносот на топлина и маса низ филмот и во честицата), молскиот и топлинскиот биланс се пишуваат и за флуидната фаза (струјата на реакционата смеса во реакторот) и за цврстата фаза (каталитичките честици). Билансните равенки за реакционата смеса во реакторот (200) и (201) се ограничуваат на надворешната површина на сите каталитички честици во слојот, додека равенките за цврстата фаза на она што се случува во честиците.

1) Молскиот и тојлинскиот биланс на флуидната фаза:

$$-w \frac{dC_A}{dz} = k_g S_{\text{ext}} \rho_{\text{слој}} (C_A - C_{As}) \quad (218)$$

$$w \cdot \rho_{\text{смеса}} C_{P,\text{смеса}} \frac{dT}{dz} = \alpha_f S_{\text{ext}} \rho_{\text{слој}} (T_s - T) + U \cdot a_V (T_a - T). \quad (219)$$

Сите членови во равенките (218) и (219) се однесуваат на единица волумен катализаторски слој. Ознаките во равенките веќе се дадени при поставување на Maers-овиот критериум (190₂) и равенките (157), (164), (200) и (201). Но променливите концентрација, C_A , и температура, T , во равенките (218) и (219) се однесуваат на оние во струјата на флуидната фаза (реакционата смеса) на некоја положба z во реакторот!

2) Молскиот и тојлинскиот биланс на цврстата фаза, за сферични честици (равенката (122) и аналогна на (148)) :

$$\frac{D_e}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC_A}{dr} \right) - \rho_P (-r_A) = 0 \quad (220)$$

$$\frac{\lambda_e}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dT}{dr} \right) + \rho_P (-\Delta H_r) (-r_A) = 0 \quad (221)$$

Сите членови во равенките (220) и (221) се однесуваат на единица волумен каталитички честици! Променливите концентрација, C_A , и температура, T , во равенките (220) и (221) се однесуваат на оние во флуидната фаза внатре во каталитичките честици на некоја радијална положба r ! Брзината на реакцијата во равенките (220) и (221) се однесува на единица маса катализатор (цврста фаза) и се изразува како функција од концентрациите и температурата во флуидната фаза внатре во каталитичките честици.

Системот од нелинеарните од втор ред диференцијални равенки (218)–(221) се решава симултано со следниве гранични услови:

$$1) \text{ на влезот во реакторот, } z = 0: C_A = C_{A0} ; T = T_o , \quad (222)$$

$$2) \text{ во центарот на честичките, } r = 0: \frac{dC_A}{dr} = \frac{dT}{dr} = 0 , \quad (223)$$

$$3) \text{ на надворешната површина на честичките, } r = R_p:$$

$$-D_e \frac{dC_A}{dr} = k_g (C_{As} - C_A) , \quad (224)$$

$$-\lambda_e \frac{dT}{dr} = \alpha_f (T_s - T) . \quad (225)$$

Се подразбира дека за решавање на овој систем од диференцијални равенки ќе биде потребна компјутерска поддршка. *Аналитичко решение е возможно само за изотермни услови внатре во кинетичките честици и за иреверзибилна реакција со кинетика од прв ред.* За среќа, дури и за силно егзотермни реакции честичките остануваат практично изотермни! Во поглавјето 4.4 беше разгледувано влијанието на температурните градиенти во каталитичките честици врз факторот на ефективност на честичката и беше покажано дека во индустриските процеси ретко кога се постигнува критериумот на Luss, равенката (156). Затоа главен отпор во внатрешноста на честичките врз брзината на реакцијата е преносот на маса (внатрешната дифузија), додека главен отпор низ надворешниот филм околу честичките е преносот на топлина. Под овие претпоставки брзината на

реакција се изразува преку факторот на ефективност на честицата (η) и концентрациите и температурата кои владеат на надворешната површина на честиците, па системот од равенките (218) до (221) се редуцира само на равенките (218) и (219) со граничните услови (222) и следниве алгебарски равенки (226) и (227) кои ќе ги заменат равенките (220) и (221):

$$k_g S_{\text{ext}} \rho_{\text{слој}} (C_A - C_{As}) = \eta \rho_{\text{слој}} (-r_A), \quad (226)$$

$$\alpha_f S_{\text{ext}} \rho_{\text{слој}} (T_s - T) = \eta \rho_{\text{слој}} (-\Delta H_r) (-r_A). \quad (227)$$

Во равенките (226) и (227) $(-r_A)$ се однесува на единица маса катализатор и се изразува како функција од концентрациите и температурата кои владеат на надворешната површина на честиците. Факторот на ефективност на честицата, η , не е еднозначно определен или не е само една нумеричка вредност. Се изразува преку концентрациите и температурата кои владеат на надворешната површина на честиците, откако претходно е добиен израз за него преку аналитичка интеграција на равенката (220) (види ги поглавјата 4.3 за η и 4.5 за C_{As} , а кои се однесуваат на изотермна честица и кинетика од прв ред).

Според тоа, решавањето на равенките (218) и (219) заедно со условите дадени со равенките (226) и (227) воопшто не е едноставно дури ни за кинетика од прв ред. Ова е така бидејќи концентрациите и температурата во реакторот се менуваат во аксијален правец, што значи дека и модулот на Thiele, па оттука и факторот на ефективност, ќе се менуваат во аксијален правец! Сепак, за кинетика од прв ред модулот на Thiele не ја содржи концентрацијата (само температурата и тоа преку брзинската константа и коефициентот на ефективна дифузија), а изразите за факторот на ефективност се зависност само од модулот!

Ако кинетиката не е линеарна, дополнителна компликација е дека во модулот на Thiele ќе се појави и променливата концентрација (види го поглавјето 4.3). Тогаш се применуваат апроксимативни изрази за генерализираните модули на Thiele, со што се избегнува нумеричкото интегрирање на равенката (220), а факторот на ефективност се проценува од готови дијаграми.

На крајот, под претпоставката дека *внатрешноста на честичката може да се смета за изотермна* (се избегнува равенката (221), а претходно на одреден начин се решава равенката (220)), но дека *градиентот во филмот околу честичката има*, тогаш, за да се избегнат условите на надворешната површина на честичките, се применува општиот фактор на ефективност, Ω , наместо факторот на ефективност на честичката, η . Во билансните равенки ќе се појават само концентрациите и температурата во реакционата смеса, кои пак ќе се менуваат во аксијален правец на ниво на слој катализатор! Ќе остане да се решат равенките (218) и (219) заедно со условите дадени со равенките (226) и (227), во кои факторот на ефективност на честичката η е заменет со општиот фактор Ω :

$$k_g S_{\text{ext}} \rho_{\text{слој}} (C_A - C_{As}) = \Omega \rho_{\text{слој}} (-r_A), \quad (228)$$

$$\alpha_f S_{\text{ext}} \rho_{\text{слој}} (T_s - T) = \Omega \rho_{\text{слој}} (-\Delta H_r) (-r_A). \quad (229)$$

Во равенките (228) и (229) $(-r_A)$ се однесува на единица маса катализатор и се изразува како функција од концентрациите и температурата кои владеат во струјата на реакционата смеса. За општ фактор на ефективност за изотермен филм и кинетика од прв ред види го поглавјето 4.5.

Со комбинирање на равенките (218) и (219) со равенките (228) и (229) се добива систем од равенки кои се однесуваат само на промени во реакционата смеса на ниво на катализаторскиот слој:

$$-w \frac{dC_A}{dz} = \Omega \rho_{\text{слој}} (-r_A), \quad (230)$$

$$w \cdot \rho_{\text{смеса}} C_{P,\text{смеса}} \frac{dT}{dz} = U \cdot a_V (T_a - T) + \Omega \rho_{\text{слој}} (-\Delta H_r) (-r_A). \quad (231)$$

Слично како во равенките (218) и (219), и во равенките (230) и (231) сите членови се однесуваат на единица волумен катализаторски слој. Променливите концентрација C_A и темпера-

тура T се однесуваат на оние во струјата на реакционата смеса на некоја положба z во реакторот!

Равенките (230) и (231) го претставуваат хетерогениот еднодимензионален модел за дизајн на цевен катиалистички реактор со фиксен слој катиализатор, што ги вклучува ефектите од надворешната и внатрешната дифузија и ефектите од преносот на топлина низ филмот околу катиалистичките честичи. Овие равенки се решаваат со примена на граничните услови (222). По својот облик се аналогни на базичниот псевдохомоген еднодимензионален модел претставен со равенките (200) и (201). Иако разликата е во додадениот општ фактор на ефективност Ω , потсетувајќи се колку е комплексно прашањето за неговото изразување или определување, ќе се разбере дека оваа разлика всушност е голема.

Замената на аксијалната координата z со масата на катализаторот W во равенките (230) и (231) е сосема аналогна на изведените замени во равенките (200) и (201).

Заклучоци за моделирање:

1) Целта на прикажување на класификацијата на моделите за цевните реактори со фиксен слој катализатор беше да се покаже дека не постои единствен модел за овие реактори, и тоа поради фактот дека во хетерогениот систем цврст катализатор/флуидна реакциона смеса се појавуваат нови моменти (во однос на хомогените реактори и реакции). Тие моменти се: како се обезбедува контактот на фазите; каков е моделот на струењето; какво е влијанието на процесите на трансфер (пренос на маса и топлина во порите на каталитичките честичи и низ надворешниот филм) врз вкупната брзина на реакцијата. Се фокусиравме само на два еднодимензионални модела: базичниот псевдохомоген модел и двофазниот хетероген модел кој ги вклучува сите процеси на трансфер.

2) **Псевдохомогениот еднодимензионален модел** за дизајн на цевен реактор со фиксен слој катализатор, согласно со претпоставките, природно се покажа аналоген на моделот за PFR. Овој модел секогаш ќе се избира како прв кога ќе се анализираат процеси за кои феномените на преносот на маса внатре

во и околу каталитичките честици немаат влијание врз брзината на реакцијата. Ова се утврдува преку пресметка на факторите на ефективност и различните критериуми поместени во поглавјето 4. Брзинскиот израз во овој модел е базиран на единица маса катализатор и ја отсликува површинската катализа. Тоа е вистинската брзина на реакцијата што се одигрува на површината (вкупна), при што концентрациите и температурата во флуидната фаза внатре во честиците на катализаторот се исти како во струјата околу нив! Оваа вкупна брзина ги вклучува само ефектите од хемиските брзински степени што се одвиваат на целата цврсто/флуид површина: адсорпцијата на реактантите, реакцијата во адсорбирана состојба и десорпцијата на продуктите. Брзинските изрази се од типот на кинетиката L-H-H-W или Eley-Rideal-овата. Но честопати ќе има случаи кога брзинските изрази, иако реакцијата е каталитичка, ќе личат на формално елементарна кинетика или пак на кинетика за хомогени реакции. Ова ќе биде резултат или на симплифицираните форми на изразите за брзина на површинската катализа или пак изразот ќе биде со емпириски карактер, што добро ги усогласува експерименталните кинетички податоци во даден интервал на промена на релевантните параметри.

3) Хетерогениот еднодимензионален модел за дизајн на цевен реактор со фиксен слој катализатор, што ги вклучува ефектите од надворешната и внатрешната дифузија и ефектите од преносот на топлина низ филмот околу каталитичките честици (изотермни честици!), по својот облик се покажа аналоген на псевдохомогениот еднодимензионален модел со клипно течење. Иако привидно битна разлика нема: брзинскиот израз е ист како во псевдохомогениот модел, вклучениот општ фактор на ефективност Ω разликата ја прави огромна. Треба само да се вратиме во поглавјето 4, за да се потсетиме колку е комплексно прашањето за неговото изразување или определување. Равенките (230) и (231), како симплифицирана варијанта, се применуваат и за случај кога надворешните ефекти се занемаруваат: едноставно $\Omega \rightarrow \eta$!

5.3. Примери за дизајн и анализа на каталитички реактори

Пример 1. Производсџво на еџилаџетџаџ

Производството на еџилаџетат се изведува во џевен каталитички реактор со фиксен слој катализатор, во парна фаза, изотермно на 277 °C и притисок од 1 atm. Катализатор е силикагел со насипна густина (густина на слојот од каталитички честиџи) од 700 kg/m³.

Влезната струја во реакторот претставува смеса од еџил-алкохол (A), оџетна киселина (B) и вода (Q) во сооднос A:B:Q = 46/23/31 mas% и не содржи еџилаџетат.

Најдено е дека брзинскиот израз, на влезна температура и атмосферски притисок, е со следнава форма:

$$\begin{aligned} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH} &\rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \\ (A + B &\rightleftharpoons P + Q) \\ (-r_B) &= \frac{0,942 \cdot 10^{-5} \frac{1}{p_A} \left(p_A p_B - \frac{p_P p_Q}{9,8} \right)}{(1 + 15,35 p_P)} \quad (\text{kmol}/(\text{kg}_{\text{кат}}\text{s})). \end{aligned}$$

Во брзинскиот израз парџијалните притисоџи се изразуваат во атмосфери.

Производноста на реакторот е 50000 kg/ден еџилаџетат со 35% конверзија на киселината. Падот на притисокот низ катализаторскиот слој се занемарува.

1) Брзинскиот израз личи на кинетиката L-H-H-W или Eley-Rideal-овата. Да се изведе зададената форма на брзинскиот израз и да се констатира ограниџувачкиот брзински степен.

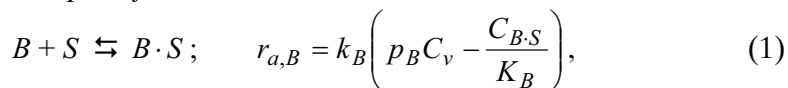
2) Да се пресмета потребната маса катализатор, односно големината на реакторот, за да се обезбеди зададената производност со саканата конверзија.

Решение:

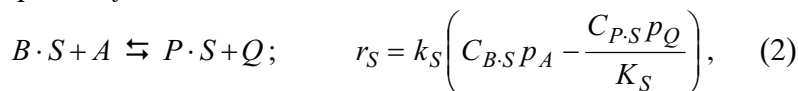
1) За изведба на изразот за вкупна брзина на разгледуваната реакција, првичните претпоставки можат да се извлечат од неговата форма: 1) очигледно е дека етилацетатот (продукт) е во адсорбирана состојба (именител со адсорпциона константа за етилацетатот); 2) именителот не е на квадрат, што значи дека реакцијата во адсорбирана состојба не е ограничувачкиот брзински степен; 3) бидејќи во именителот не фигурираат реактантите и водата, може да се претпостави дека некои од нив реагираат од флуидната фаза, додека некои од нив се слабо адсорбирани; 4) сепак, мора да се адсорбира барем едниот реактант за да може да се случува реакција во адсорбирана состојба. (Па зарем оваа реакција не е каталитичка?) Оттука следува дека еден од реактантите и продуктот P ќе бидат адсорбирани; 5) реакцијата е реверзибилна, за што зборува погонската сила. Според тоа, можат да се претпостават неколку варијанти за механизми и за секој механизам различни ограничувачки степени.

Тука ќе биде прикажан наједноставниот механизам кој резултира во форма на израз за вкупна брзина како што е зададениот. Овој механизам подразбира: 1) молекуларна адсорпција на киселината (реактантот B) со механизам на еден активен центар; 2) реакција помеѓу адсорбираната киселина и алкохолот (другиот реактант A) во слободна состојба во парната фаза. Се создава адсорбиран продукт (етилацетат P) и вода во слободна состојба; 3) десорпција на продуктот P :

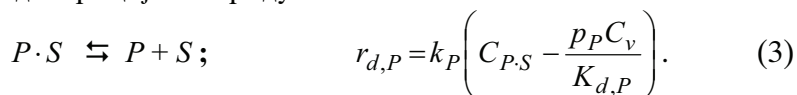
– адсорпција на киселината:



– реакција:



– десорпција на продуктот:



Значи, се одлучивме за Eley-Rideal-овата кинетика! Сега треба да се избере кој од трите брзински степени е ограничувачки! Со оглед на анализата на зададениот израз за брзината на реакцијата, ограничувачки степен може да биде само атсорпцијата на реактантот B . Релацијата на брзини е следнава:

$$\frac{r_{a,B}}{k_B} \gg \frac{r_S}{k_S}; \frac{r_{d,P}}{k_P} \Rightarrow \frac{r_S}{k_S} \rightarrow 0; \frac{r_{d,P}}{k_P} \rightarrow 0. \quad (4)$$

Согласно со релацијата (4), со примена на брзинските изрази (2) и (3) и релацијата на вистинската рамнотежна константа K со атсорпционите константи,

$$K = K_B K_S K_{d,P} = \frac{p_P p_Q}{p_A p_B}, \quad (5)$$

се добиваат изразите за концентрациите на атсорбираните B и P :

$$C_{P,S} = \frac{p_P C_v}{K_{d,P}}; K_{d,P} = \frac{1}{K_P}; C_{P,S} = K_P p_P C_v; \quad (6)$$

$$C_{B,S} = \frac{C_{P,S} p_Q}{p_A K_S} = \frac{p_P p_Q}{p_A} \frac{1}{K_{d,P} K_S} C_v;$$

$$C_{B,S} = \frac{p_P p_Q}{p_A} \frac{K_B}{K} C_v. \quad (7)$$

Се составува билансот на активни центри:

$$C_t = C_v + C_{B,S} + C_{P,S}. \quad (8)$$

Се комбинираат билансната равенка (8) со изразите (6) и (7) и се добива изразот за концентрација на слободните активни центри:

$$C_t = C_v + \frac{p_P p_Q}{p_A} \frac{K_B}{K} C_v + \frac{p_P}{K_{d,P}} C_v; \frac{1}{K_{d,P}} = K_P;$$

$$C_t = C_v \left(1 + \left[\frac{p_Q}{p_A} \frac{K_B}{K} + K_P \right] p_P \right)$$

$$C_v = \frac{C_t}{\left(1 + \left[\frac{p_Q}{p_A} \frac{K_B}{K} + K_P\right] p_P\right)}. \quad (9)$$

На крајот брзинскиот израз за ограничувачкиот степен (1) се комбинира со изразите (7) и (9):

$$\begin{aligned} r_{a,B} \equiv (-r_B) &= k_B \left(p_B C_v - \frac{1}{K_B} \frac{p_P p_Q}{p_A} \frac{K_B}{K} C_v \right), \\ (-r_B) &= \frac{k_B C_t \frac{1}{p_A} \left(p_A p_B - \frac{p_P p_Q}{K} \right)}{\left(1 + \left[\frac{p_Q}{p_A} \frac{K_B}{K} + K_P\right] p_P\right)}. \end{aligned} \quad (10)$$

Како што се гледа, изразот (10) се разликува од зададениот брзински израз! А разликата е во именителот. Како да ја објасниме? Ако се примени нумеричка вредност за вистинската рамнотежна константа K и ако се има предвид дека влезната струја е смеса со голем вишок на едниот реактант (алкохолот) и голема количина вода (која е и продукт на реакцијата), што пак значи дека нивниот однос нема битно да се менува во текот на реакцијата (види го решението под 2)!), ќе можеме да ги составиме следниве приближувања:

$$\begin{aligned} \left[\frac{p_Q}{p_A} \frac{K_B}{K} + K_P \right] &= 15,35; \\ \frac{p_Q}{p_A} &\approx \text{const.} \approx 2; \quad \frac{p_Q}{p_A} \frac{K_B}{9,8} \approx 2 \cdot \frac{K_B}{9,8} \approx 0,2 K_B; \\ 0,2 K_B + K_P &= 15,35 \equiv K'_P \end{aligned}$$

Со изведените претпоставки, брзинскиот израз (10) се симплифицира како што следи:

$$(-r_B) = \frac{k \frac{1}{p_A} \left(p_A p_B - \frac{p_P p_Q}{K} \right)}{\left(1 + K'_P p_P \right)}; \quad k \equiv k_B C_I. \quad (11)$$

Забелешка: Иако изведениот израз (11) е во согласност со зададениот израз за брзината на разгледуваната каталитичка реакција и е дадено толкување за користените претпоставки, сепак, за да бидеме сигурни дека е така, потребно е да се консултира литература која се однесува на кинетички испитувања на каталитичка естерификација во парна фаза.

2) Потребната маса катализатор (или волумен на реакторот) со која ќе се обезбеди бараната производност на реакторот со 35% конверзија на киселината, изотермно и со занемарен пад на притисокот, се пресметува со примена на соодветен модел за дизајн на цевен реактор со фиксен слој катализатор. Наједноставната пресметка ќе се изведе со примена на базичниот модел за PBR. Равенката за дизајн е аналогна на PFR и со оглед на тоа дека располагаме со брзински израз во однос на единица маса катализатор, тоа е равенка како равенките (205) или (206) применети на ограничувачкиот реактант, оцетната киселина:

$$-\frac{dF_B}{dW} = (-r_B) \quad (12)$$

или преку конверзијата на реактантот:

$$X_B \equiv X = \frac{F_{Bo} - F_B}{F_{Bo}} \Rightarrow \frac{dX}{dW} = -\frac{1}{F_{Bo}} \frac{dF_B}{dW}$$

$$F_{Bo} \frac{dX}{dW} = (-r_B). \quad (13)$$

Со оглед на тоа дека реакторот работи во изотермни услови, со веќе занемарениот пад на притисок, равенката (13) е единствената равенка што треба да се реши. Бидејќи брзинскиот израз е комплексен, препорачливо е равенката (13) да се реши со примена на солвер за диференцијални равенки. Претходно е потребна замена на парцијалните притисоци во брзинскиот из-

раз преку конверзијата на избраниот реактант. За таа цел ќе составиме стехиометриска таблица. Претходно составот на влезната смеса ќе го претставиме преку молски удели:

$$y_{io} = \frac{(\text{mas \%}) / M_i}{\sum_1^3 (\text{mas \%}) / M_i}$$

$$\sum_1^3 \left(\frac{(\text{mas \%})}{M_i} \right) = \frac{46}{46} + \frac{23}{60} + \frac{31}{18} = 1 + 0,3833 + 1,7222 = 3,1055$$

$$y_{Ao} = \frac{1}{3,1055} = 0,3220; y_{Bo} = \frac{0,3833}{3,1055} = 0,1234; y_{Qo} = \frac{1,7222}{3,1055} = 0,5545$$

Откако ги имаме сите потребни податоци за изразување на брзината на реакцијата преку конверзија, како и условите на влезот во реакторот, равенката (13) можеме да ја решиме или со некоја графичка интеграција или пак со примена на солвер за диференцијални равенки. Ако се одлучиме за првиот начин, го пишуваме интегралниот облик на равенката (13):

$$\frac{W}{F_{Bo}} = \int_0^{0,35} \frac{dX}{(-r_B)} \quad (14)$$

и ја средуваме подинтегралната функција со замена на парцијалните притисоци преку конверзиите:

$$(-r_B) = \frac{0,942 \cdot 10^{-5} \frac{1}{P_A} \left(P_A P_B - \frac{P_P P_Q}{9,8} \right)}{(1 + 15,35 P_P)}$$

$$(-r_B) = \frac{0,942 \cdot 10^{-5} \frac{0,1234}{(2,6094 - X)} \left((2,6094 - X)(1 - X) - \frac{X(4,4934 + X)}{9,8} \right)}{(1 + 15,35 \cdot 0,1234 X)} \quad (15)$$

	M_i	F_{io}	$F_i(\xi)$	$F_i(X)$	$p_i(X) = y_i(X)P$ $p_i(X) = \frac{F_i(X)}{F_T} P; P = 1 \text{ atm}$
A	46	F_{Ao}	$F_{Ao} - \xi$	$F_A = F_{Ao} - F_{Bo}X$ $= F_{Bo}(\theta_A - X)$	$p_A = \frac{F_{Bo}(\theta_A - X)}{F_{To}} P$ $p_A = y_{Bo}(\theta_A - X)$ $p_A = 0,1234(2,6094 - X)$
B	60	F_{Bo}	$F_{Bo} - \xi$	$F_B = F_{Bo}(1 - X)$	$p_B = \frac{F_{Bo}(1 - X)}{F_{To}} P$ $p_B = y_{Bo}(1 - X)$ $p_B = 0,1234(1 - X)$
P	88	0	ξ	$F_P = F_{Bo}X$	$p_P = \frac{F_{Bo}X}{F_{To}} P = y_{Bo}X$ $p_P = 0,1234X$
Q	18	F_{Qo}	$F_{Qo} + \xi$	$F_Q = F_{Qo} + F_{Bo}X$ $= F_{Bo}(\theta_Q + X)$	$p_Q = \frac{F_{Bo}(\theta_Q + X)}{F_{To}} P$ $p_Q = y_{Bo}(\theta_Q + X)$ $p_Q = 0,1234(4,4934 + X)$
Σ		F_{To}		$F_T = F_{To} = 0,15225$	$\Sigma p_i = P = 1 \text{ atm}$
$F_P = F_{Bo}X$ $F_P = \frac{50000}{24 \cdot 3600 \cdot 88} = 0,006576 \text{ kmol}_P/\text{s}$ $F_{Bo} = \frac{F_P}{X} = \frac{0,006567}{0,35} = 0,01879 \text{ kmol}_B/\text{s}$ $\theta_i = F_{io}/F_{Bo} = y_{io}/y_{Bo}$ $\theta_A = 0,3220/0,1234 = 2,6094;$ $\theta_B = 1,0; \theta_P = 0; \theta_Q = 0,5545/0,1234 = 4,4934$ $F_{Ao} = F_{Bo}\theta_A = 0,01879 \cdot 2,6094 = 0,04903 \text{ kmol}_A/\text{s}$ $F_{Qo} = F_{Bo}\theta_B = 0,01879 \cdot 4,4934 = 0,08443 \text{ kmol}_Q/\text{s}$ $F_{To} = 0,01879 + 0,04903 + 0,08443 = 0,15225 \text{ kmol/s}$					

Понатаму се применува, на пример, наједноставното Simpson-ово 1/3 правило. Но не знаеме како ќе се менува кривата за реципрочната вредност на брзината на реакцијата од конверзијата! Ако се добива крива што расте нагло, резултатот би бил многу несигурен, односно неточен. Ако пак е тоа крива со наклон што се менува бавно (приближно линеарна зависност во интервалот на промена на конверзијата), тогаш ова правило може да даде приближно точен резултат.

Затоа решението на равенката (13) во комбинација со брзинскиот израз (15) ќе го побараме преку користење на солверот за диференцијални равенки од софтверскиот пакет POLYMATH. 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>
W	0	0	10000	10000
X	0	0	0.3497748	0.3497748
pQ	0.5544856	0.5544856	0.5976478	0.5976478
Fbo	0.01879	0.01879	0.01879	0.01879
pA	0.322	0.2788378	0.322	0.2788378
pB	0.1234	0.0802378	0.1234	0.0802378
pP	0	0	0.0431622	0.0431622
R	1.162E-06	4.011E-07	1.162E-06	4.011E-07
Y	1.7220051	1.7220051	2.1433531	2.1433531
Z	8.603E+05	8.603E+05	2.493E+06	2.493E+06

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

[1] $d(X)/d(W) = R/Fbo$

Explicit equations as entered by the user

[1] $pQ = 0.1234 \cdot (4.4934 + X)$

[2] $Fbo = 0.01879$

[3] $pA = 0.1234 \cdot (2.6094 - X)$

[4] $pB = 0.1234 \cdot (1 - X)$

[5] $pP = 0.1234 \cdot X$

[6] $R = 0.942 \cdot (10^{-5}) \cdot (1/pA) \cdot (pB \cdot pA - (pQ \cdot pP/9.8)) / (1 + 15.35 \cdot pP)$

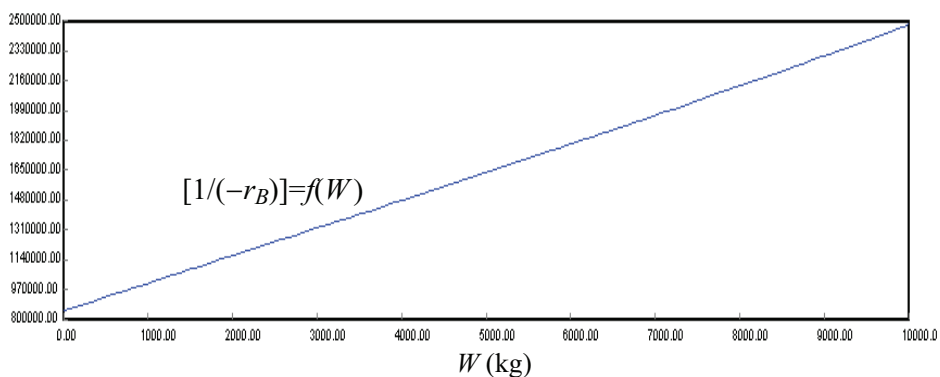
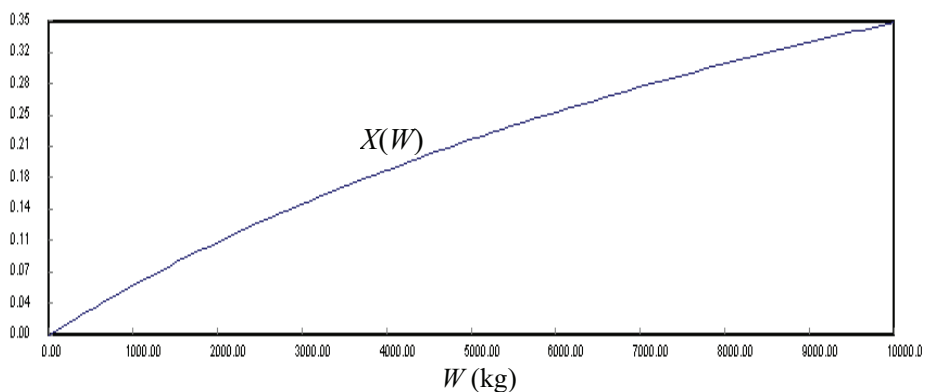
[7] $Y = pQ/pA$

[8] $Z = 1/R$

Значи, за дневно производство од 50000 kg етилацетат ($F_P = 0,006576 \text{ kmol/s}$) со 35% конверзија на киселината ќе бидат потребни 10000 kg катализатор. Волуменот на реакторот треба да биде:

$$V = W / \rho_{\text{слој}} = 10000 / 700 = 14,3 \text{ m}^3.$$

Во врска со тоа дали равенката за дизајн може да се реши со примена на Simpson-овото 1/3 правило, треба да се види како се менувала реципрочната вредност на брзината на реакцијата: $Z = 1/R \equiv 1/(-r_B) = (8,603 \div 24,93) \cdot 10^5$! Во интервалот на промена на конверзијата од 0 до 35%, како што може да се види од графициите што следат, оваа крива е речиси права.



Всушност и промената на конверзијата надолж реакторот е речиси праволиниска! Ова е така бидејќи 35% конверзија се многу далеку од рамнотежата (рамнотежната конверзија, до која би се приближиле со количина катализатор за 10 пати поголема од пресметаната за 35% конверзија, е $X^* = 0,7735!$). Да се вратиме на Simpson 1/3! Да, со овој метод ќе се пресмета добар резултат, но зошто да се работи „пешки“ кога може со компјутер!

Тоа што уште треба да се погледне во резултатите е како се менувал односот $p_Q/p_A = Y$: од 1,722 до 2,143! Оттука се чини издржана претпоставката кога е симплифициран брзинскиот израз (10) во (11), дека овој однос нема битно да се менува во текот на реакцијата. За процена е земена вредноста $p_Q/p_A \approx \text{const.} \approx 2$.

Пример 2. Хидрогенација на *изо-октен* до *изо-октан*

Хидрогенацијата на *изо-октен* (*O*) со водород (H_2) до *изо-октан* (*P*), $O + H_2 \rightleftharpoons P$, е студирана во диференцијален реактор на 200°C. Независни променливи биле парцијалните притисоци на сите учесници во каталитичката реакција, *изо-октен*, *изо-октан* и водород. Во примерот 2 во поглавјето 3.7 се анализирани и обработени добиените експериментални кинетички податоци и е изведен брзински израз конзистентен на претпоставениот механизам и ограничувачкиот брзински степен.

Се покажало дека, ако се претпостави следниов механизам,

- адсорпција на реактантот *O*: $O + S \rightleftharpoons O \cdot S$
- адсорпција на реактантот H_2 : $H_2 + S \rightleftharpoons H_2 \cdot S$
- реакција во адсорбирана состојба: $O \cdot S + H_2 \cdot S \rightarrow P \cdot S + S$
- десорпција на продуктот *P*: $P \cdot S \rightleftharpoons P + S$

и ако реакцијата во адсорбирана состојба се земе како ограничувачки брзински степен, се изведува следнава форма за вкупната брзина:

$$(-r_O) = r_S = \frac{k(p_O p_{H_2})}{(1 + K_O p_O + K_{H_2} p_{H_2} + K_P p_P)^2},$$

што е типична форма на кинетиката L-H-H-W. Со овој брзински израз се добиени најдобри сложувања помеѓу експерименталните и пресметаните вредности за брзината на реакцијата.

Брзинскиот израз за каталитичката хидрогенација на *изо*-октен до *изо*-октан, на температура од 200°C, со пресметаните вредности за константите, изгледа вака:

$$(-r_O) = \frac{0,1150(p_O p_{H_2})}{(1 + 0,4926 p_O + 0,3174 p_{H_2} + 0,4263 p_P)^2} \text{ (mol}_O\text{/(g}_{\text{кат}}\text{h))}.$$

Во брзинскиот израз парцијалните притисоци на учесниците во реакцијата се заменуваат во atm.

Во овој пример треба да се анализира изотермна работа на $T = 200^\circ\text{C}$, во PBR и во CSTR одделно.

Условите на влезот во реакторот се:

– *изо*-октенот и водородот се додаваат во стехиометриски однос со вкупен молски проток од $F_{T,o} = 1 \text{ kmol/min}$,

– температурата и притисокот се: $T_o = 200^\circ\text{C}$; $P_o = 3 \text{ atm}$.

1) Ако во реакторите треба да се постигнат 80% конверзија на *изо*-октенот, да се пресмета потребната количина катализатор занемарувајќи го падот на притисокот.

2) Ако се претпостави дека има на располагање PBR со дијаметар $D = 50 \text{ cm}$ и должина $L = 5 \text{ m}$, да се пресмета дали со овој реактор, со земање во предвид падот на притисокот, ќе се постигнат 80% конверзија на *изо*-октенот. Други потребни податоци за ова решение се:

– дијаметар на каталитичките честици, $D_p = 0,00318 \text{ m}$,

– густина на цврстиот порозен катализатор,

$$\rho_{\text{честици}} = 2600 \text{ kg/m}^3,$$

– порозност на катализаторскиот слој, $\phi = 40\%$.

Решение:

1) Равенката за дизајн на изотермен PBR со занемарлив пад на притисокот, во изрази на конверзијата, е равенката (206). Применета на *изо*-октенот изгледа вака:

$$F_{Oo} \frac{dX}{dW} = (-r_O). \quad (1)$$

Пред да ја решиме равенката (1), ги усогласуваме единиците на молските протоци и брзинскиот израз:

$$F_{T,o} = F_{Oo} + F_{H_2o} = 1 \text{ kmol/min}$$

$$F_{Oo} = F_{H_2o} = 0,5 \text{ kmol/min} = 0,00833 \text{ kmol/s}$$

$$(-r_O) = \frac{(0,1150/3600)(p_O p_{H_2})}{(1 + 0,4926 p_O + 0,3174 p_{H_2} + 0,4263 p_P)^2} \text{ (kmol}_O\text{/(kg}_{\text{кат}}\text{s))}$$

$$(-r_O) = \frac{3,194 \cdot 10^{-5} (p_O p_{H_2})}{(1 + 0,4926 p_O + 0,3174 p_{H_2} + 0,4263 p_P)^2} \text{ (kmol}_O\text{/(kg}_{\text{кат}}\text{s))} \quad (2)$$

Следниот чекор е да се состави стехиометриска таблица за да можеме парцијалните притисоци да ги изразиме преку конверзија.

Стехиометриска таблица:

	F_{io}	$F_i(\xi)$	$F_i(X)$	$p_i = y_i P =$ $= \frac{F_i(X)}{F_T(X)} P \text{ (atm)}$
O	F_{Oo}	$F_{Oo} - \xi$	$F_{Oo}(1-X)$	$p_O = \frac{(1-X)}{(2-X)} P$
H_2	$F_{H_2,o}$	$F_{H_2,o} - \xi$ $= F_{Oo} - \xi$	$F_{Oo}(1-X)$	$p_{H_2} = \frac{(1-X)}{(2-X)} P$
P	0	ξ	$F_{Oo}X$	$p_P = \frac{X}{(2-X)} P$
Σ	$F_{To} = 2F_{Oo}$	$F_T = 2F_{Oo} - \xi$	$F_T = F_{Oo}(2-X)$	$\Sigma p_i = P$
$X_O \equiv X = \frac{F_{Oo} - F_O}{F_{Oo}} \Rightarrow \xi = F_{Oo}X$				

Сега равенката (1) може да се реши во комбинација со брзинскиот израз (2). Со занемарување на падот на притисокот надолж катализаторскиот слој, за притисок од $P = 3 \text{ atm}$ диференцијалната равенка ќе изгледа вака:

$$\frac{dX}{dW} = \frac{1}{F_{Oo}} (-r_O) = \frac{1}{0,00833} \frac{3,194 \cdot 10^{-5} (p_O p_{H_2})}{(1 + 0,4926 p_O + 0,3174 p_{H_2} + 0,4263 p_P)^2} \quad (1/\text{kg}_{\text{кат}}) \cdot \quad (3)$$

Се избира солверот за диференцијални равенки од софтверскиот пакет POLYMATH и се задаваат вредности за масата на катализаторот сè до онаа вредност за која ќе се добие излезна конверзија од $X_{\text{излез}}=0,8$. Се добиваат следниве резултати (како извештај и графички):

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
W	0	0	1167	1167
X	0	0	0.8001247	0.8001247
FOo	0.00833	0.00833	0.00833	0.00833
P	3	3	3	3
k	3.194E-05	3.194E-05	3.194E-05	3.194E-05
Ko	0.4926	0.4926	0.4926	0.4926
Kh	0.3174	0.3174	0.3174	0.3174
Kp	0.4263	0.4263	0.4263	0.4263
Pp	0	0	2.0005198	2.0005198
Po	1.5	0.4997401	1.5	0.4997401
Ph	1.5	0.4997401	1.5	0.4997401
R	1.465E-05	1.565E-06	1.465E-05	1.565E-06
D	6.826E+04	6.826E+04	6.389E+05	6.389E+05

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

[1] $d(X)/d(W) = R/FOo$

Explicit equations as entered by the user

[1] $FOo = 0.00833$

[2] $P = 3$

[3] $k = 0.115/3600$

[4] $Ko = 0.4926$

[5] $Kh = 0.3174$

[6] $Kp = 0.4263$

[7] $Pp = X \cdot P / (2 - X)$

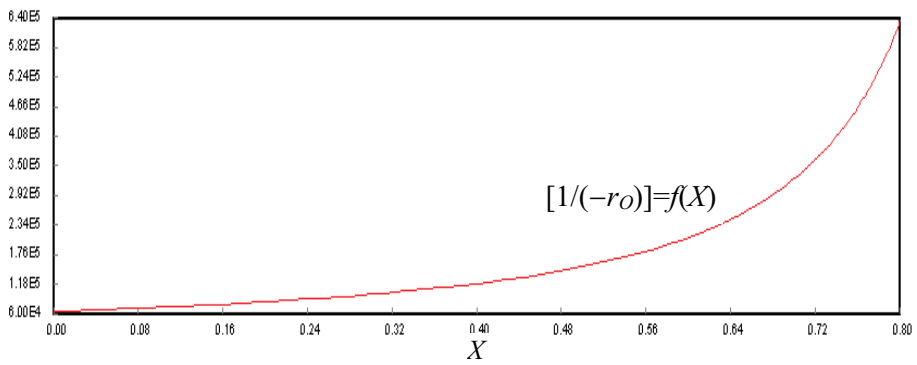
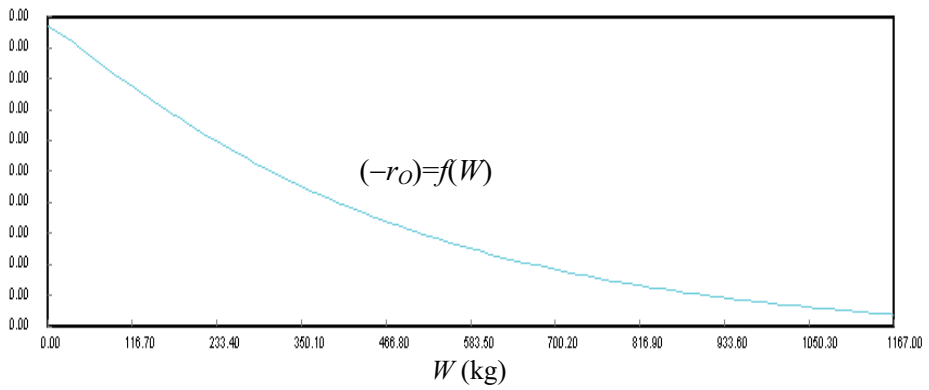
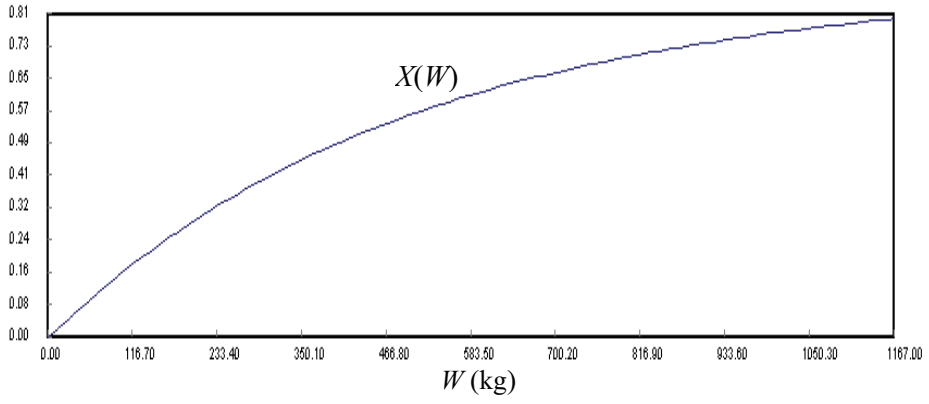
[8] $Po = (1 - X) \cdot P / (2 - X)$

[9] $Ph = (1 - X) \cdot P / (2 - X)$

[10] $R = k \cdot Po \cdot Ph / ((1 + Ko \cdot Po + Kh \cdot Ph + Kp \cdot Pp)^2)$

[11] $D = 1/R$

5. Каталитички реактори



Согласно со добиените резултати, за 80% конверзија и со занемарен пад на притисокот, *PBR* треба да биде исполнет со $W = 1167 \text{ kg}$ капиализаијор, додека неговиот волумен треба да биде:

$$V = W / \rho_{\text{слој}} = 1167 / 1560 = 0,748 \text{ m}^3.$$

Забелешка: Вредноста за $\rho_{\text{слој}}$ е пресметана со релацијата $\rho_{\text{слој}} = \rho_{\text{честички}} (1 - \phi)$.

Од графикот за зависноста на реципрочната вредност на брзината на реакција од конверзијата се гледа дека овој проблем не би требало да се решава со примена на нумеричка интеграција со Simpson-овото 1/3 правило!

Ако хидрогенацијата на *изо*-октенот треба да се случи во CSTR под исти услови како во PBR, тогаш потребната маса катализатор и волуменот на CSTR со флуидизирана состојба на катализаторот ќе ги пресметаме со равенката за дизајн (196) применета на *изо*-октенот,

$$W = F_{Oo} \frac{X}{(-r_O)}. \quad (4)$$

Вредноста за брзината на реакција за конверзијата $X = 0,8$ можеме да ја пресметаме од брзинскиот израз (2) или пак да ја земеме од извештајот со добиените резултати за PBR. Таа вредност е:

$$(-r_O)|_{X=0,8} = 1,209 \cdot 10^{-6} \text{ kmol}_O / (\text{kg}_{\text{кат}} \text{ s}).$$

Со замена во равенката (4), за *количинаија на капиализаијор* и *волуменот на CSTR* се пресметуваат следниве вредности:

$$W_{\text{CSTR}} = F_{Oo} \frac{X}{(-r_O)} = 0,00833 \frac{0,8}{1,209 \cdot 10^{-6}} = 5512 \text{ kg}$$

$$V_{\text{CSTR}} = W / \rho_{\text{слој}} = 5512 / 1560 = 3,53 \text{ m}^3.$$

Секако, за очекување беше дека за CSTR, за иста конверзија, ќе се пресмета поголем волумен, односно поголема количина на катализатор! Особено ако се анализираат зависностите

$$(-r_O) = f(W) \text{ или } D \equiv \frac{1}{(-r_O)} = f(X),$$

прикажани на графици со решението за PBR: со пораст на конверзијата од $X = 0$ до $X = 0,8$ брзината на реакцијата опаѓа за цел ред на големина, а количината на катализаторот или волуменот на CSTR се пресметуваат со најниската вредност на брзината!

Тука нема да ги коментираме резултатите во смисла дали за зададените услови на влезот во реакторите пресметаните волумени се големи или мали. Такви информации можат да се добијат од литературата за разгледуваната реакција. Ова е само вежба и целта е да се покаже како ќе се дизајнираат реакторите!

2) Сега пресметката треба да ја повториме со вклучување на падот на притисокот надолж каталитичкиот слој во PBR и да утврдиме дали реакторот што е на располагање е доволно голем за да ја обезбеди конверзијата од $X = 0,8$.

Според тоа, иако условите на работа на реакторот се изотермни, равенката

$$F_{O_0} \frac{dX}{dW} = (-r_O) \quad (1)$$

не ќе може да се реши без да се додаде уште една равенка со која ќе се дефинира промената на притисокот надолж реакторот. Оваа равенка може да биде: 1) равенката (212_w) изведена во поглавјето 5.2.1 или пак 2) равенката (202) преуредена за да се однесува на единица маса катализатор и потоа применета во целост. Тука ќе бидат покажани три решенија: едно со равенката (212_w) и две решенија со равенката (202).

2.1) Решение со линеарна зависност за промената на притисокот надолж каталитичкиот слој

Поаѓајќи од равенката (202), во поглавјето 5.2.1, за падот на притисокот беше изведена алгебарска форма како линеарна зависност од масата на катализаторот. Притоа беше претпоставено дека густината и аксијалната брзина на реакционата смеша надолж реакторот ќе останат константни. Беше добиена равенката (212_w),

$$-\Delta P = -(P - P_o) = (P_o - P) = f \frac{4 \cdot w^2 \rho_{\text{смеса}}}{\pi \cdot D^2 \rho_{\text{слој}} D_P} W. \quad (212_w)$$

Во оваа равенка треба да се заменат нумеричките вредности за сите величини што ги вклучува, притоа водејќи сметка за димензионалната хомогеност. Во равенката за дизајн (1), вклучувајќи го и брзинскиот израз (2), притисокот се изразува во (atm), додека масата на катализаторот во (kg). Затоа и во равенката (212_w) двете страни треба да се изразени во (atm). Водејќи сметка за единиците, еве како треба да изгледа конечната форма на оваа линеарна зависност за притисокот:

Фрикциониот фактор f го изразуваме и пресметуваме со примена на равенката (213),

$$f = \frac{(1-\phi)}{\phi^3} \left(1,75 + 150 \frac{(1-\phi)}{\text{Re}'} \right). \quad (213)$$

Со замените дадени со изразите (215) се добива следново:

$$f = \frac{(1-\phi)}{\phi^3} \left(1,75 + 150 \frac{(1-\phi)}{D_P G} \mu_{\text{смеса}} \right). \quad (5)$$

За пресметка и комбинирање на равенките (212) и (5) претходно треба да се пресметаат густината и вискозитетот на реакционата смеса, масената брзина по единица напречен пресек на реакторот или целиот слој катализатор G и густината на слојот катализатор. Другите податоци се зададени.

Густината на реакционата смеса ќе ја пресметаме со примена на равенката на состојба за $P = 3 \text{ atm}$ и $T = 200 + 273 = 473 \text{ K}$:

$$\rho_{\text{смеса}} = \frac{P M_{\text{смеса}}}{R T}$$

$$M_{\text{смеса}} = \sum y_{i,o} M_i = y_{O,o} M_O + y_{H_2,o} M_{H_2} = 0,5 \cdot 112 + 0,5 \cdot 2 = 57$$

$$\rho_{\text{смеса}} = \frac{3 \text{ atm} \cdot 57 \text{ kg/kmol}}{0,08206 (\text{m}^3 \text{ atm}) / (\text{kmol} \cdot \text{K}) \cdot 473 \text{ K}} = 4,406 \text{ kg/m}^3$$

Масената брзина има вредност:

$$G = \frac{\dot{m}}{A_c} ;$$

$$\dot{m} = F_{O_2} M_{O_2} + F_{H_2} M_{H_2} = 0,00833 (112 + 2) = 0,94962 \text{ kg/s}$$

$$A_c = 0,785 D^2 = 0,785 \cdot 0,5^2 = 0,19625 \text{ m}^2$$

$$G = \frac{0,94962}{0,19625} = 4,8388 \text{ kg/(m}^2\text{s)}$$

За вискозитетот на смесата, на зададените температура и притисок, вредноста би била од редот $10^{-5} \text{ (kg/(m}\cdot\text{s))}$. Овој податок ќе го примениме за процена на членовите во изразот (5).

Со замена на веќе пресметаните нумерички вредности, и другите, во изразот (5), за фрикциониот фактор се добива вредноста:

$$f = \frac{(1-0,4)}{0,4^3} \left(1,75 + 150 \frac{(1-0,4)}{0,00318 \text{ m} \cdot 4,8388 \text{ kg/(m}^2\text{s)}} (10^{-5} \text{ kg/(m}\cdot\text{s)}) \right)$$

$$f = 9,375 (1,75 + 0,0585 \cdot 10^{-5}) \approx 9,375 (1,75 + 0) = 16,4$$

Густината на слојот од каталитичките честици или густината на фиксниот слој катализатор се пресметува од густината на катализаторот (честиците):

$$\phi = 1 - \frac{\rho_{\text{слој}}}{\rho_{\text{честици}}} \Rightarrow \rho_{\text{слој}} = \rho_{\text{честици}} (1 - \phi) = 2600(1 - 0,4) = 1560 \text{ kg/m}^3$$

Сега се враќаме во равенката (212 w), ја комбинираме со изразот за масената брзина G ,

$$P - P_o = - f \frac{G^2}{A_c \rho_{\text{смеса}} \rho_{\text{слој}} D_P} W ,$$

и за зависноста $P(W)$ ја добиваме равенката:

$$P - P_o = -16,4 \frac{4,8388^2 \text{ kg}^2\text{/m}^4\text{s}^2}{0,19625 \text{ m}^2 4,406 \text{ kg/m}^3 1560 \text{ kg/m}^3 0,00318 \text{ m}} W \text{ (kg)} ,$$

$$P - P_o = - 89,5186 W \text{ (kg/(m}\cdot\text{s}^2))$$

$$P - P_o = - \frac{89,5186}{1,0133 \cdot 10^5} W = - 88,34 \cdot 10^{-5} W \text{ (atm)}$$

$$P = P_o - 88,34 \cdot 10^{-5} W \text{ (atm)} \quad (6)$$

Конечно, равенката (1) ќе се реши во комбинација со изразот за брзина на реакција (2) и равенката (6). Со примена на солверот за диференцијални равенки од POLYMATH се добиваат следниве резултати:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
W	0	0	1490	1490
X	0	0	0.800669	0.800669
FOo	0.00833	0.00833	0.00833	0.00833
P0	3	3	3	3
k	3.194E-05	3.194E-05	3.194E-05	3.194E-05
Ko	0.4926	0.4926	0.4926	0.4926
Kh	0.3174	0.3174	0.3174	0.3174
Kp	0.4263	0.4263	0.4263	0.4263
P	3	1.683734	3	1.683734
Pp	0	0	1.2058351	1.1240547
Po	1.5	0.2798397	1.5	0.2798397
Ph	1.5	0.2798397	1.5	0.2798397
R	1.465E-05	8.597E-07	1.465E-05	8.597E-07
D	6.826E+04	6.826E+04	1.163E+06	1.163E+06

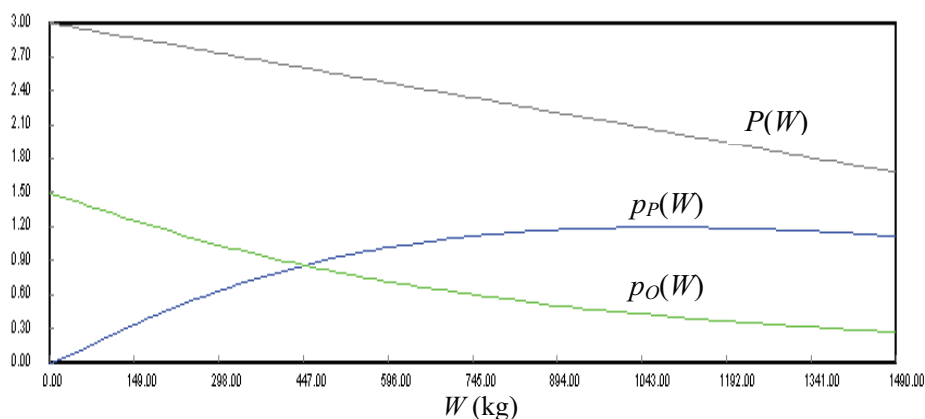
ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

[1] $d(X)/d(W) = R/FOo$

Explicit equations as entered by the user

[1] $FOo = 0.00833$
 [2] $P0 = 3$
 [3] $k = 0.115/3600$
 [4] $Ko = 0.4926$
 [5] $Kh = 0.3174$
 [6] $Kp = 0.4263$
 [7] $P = P0 - 0.0008834 \cdot W$
 [8] $Pp = X \cdot P / (2 - X)$
 [9] $Po = (1 - X) \cdot P / (2 - X)$
 [10] $Ph = (1 - X) \cdot P / (2 - X)$
 [11] $R = k \cdot Po \cdot Ph / ((1 + Ko \cdot Po + Kh \cdot Ph + Kp \cdot Pp)^2)$
 [12] $D = 1/R$



Согласно со добиените резултати, со линеарната зависност за падот на притисокот надолж реакторот и за 80% конверзија на *изо*-октенот, PBR треба да биде исполнет со $W = 1490$ kg катализатор, додека неговиот волумен треба да биде:

$$V = W / \rho_{\text{слој}} = 1490 / 1560 = 0,955 \text{ m}^3.$$

За да заклучиме дали овој волумен е колку и волуменот на PBR кој е на располагање, ќе ја пресметаме неговата вредност:

$$V = 0,785 D^2 L = 0,785 \cdot 0,5^2 \cdot 5 = 0,98125 \text{ m}^3;$$

$$W = V \rho_{\text{слој}} = 0,98125 \cdot 1560 = 1530,75 \text{ kg}.$$

Како што се гледа, со реакторот што е на располагање се постигнуваат 80% конверзија, дури и повеќе. Ако се повтори пресметката, резултатот е $X = 80,05\%$!

Од добиените резултати исто така се гледа дека падот на притисокот е значителен: од $P_o = 3$ atm до $P_L = 1,684$ atm! За очекување беше дека ваков пад на притисокот ќе покаже влијание врз потребната големина на реакторот во однос на решението кога падот на притисокот е занемарен: $W = 1167$ kg наспроти $W = 1490$ kg! Падот на притисокот има влијание и врз промената на парцијалните притисоци надолж реакторот на сите учесници во реакцијата. Од прикажаниот график се гледа дека кривата на промената на парцијалниот притисок на продуктот поминува низ максимумот! Ова значи дека, иако вкупниот притисок опаѓа до

некоја негова вредност P , парцијалниот притисок p_P сепак ќе расте поради порастот на конверзијата, но потоа вкупниот притисок ќе има поголемо влијание, и тоа негативно (види стехиометриска таблица!).

2.2) Решение со целосна зависност за падоџ на џриџисокоџ надолж капиализаџорскоџ слој

За да се добие ова решение, равенката (202) треба да се преуреди за да се однесува на единица маса катализатор и потоа да се примени во целост, т.е. земајќи ги предвид промените на густината и аксијалната брзина на реакционата смеса.

Равенката (202),

$$\frac{dP}{dz} = -f \frac{w^2 \rho_{\text{смеса}}}{D_P}, \quad (202)$$

најнапред се преуредува за да се однесува на единица маса катализатор. Аксијалната координата z се заменува со масата на катализаторот W на следниов начин:

$$W = V \rho_{\text{слој}} = 0,785 D^2 z \rho_{\text{слој}}$$

$$z = \frac{W}{0,785 D^2 \rho_{\text{слој}}} \Rightarrow dz = \frac{1}{0,785 D^2 \rho_{\text{слој}}} dW. \quad (7)$$

Се комбинираат равенката (202) и релацијата за изводите (7),

$$\frac{dP}{dW} = -f \frac{1}{0,785 D^2 \rho_{\text{слој}}} \frac{w^2 \rho_{\text{смеса}}}{D_P}. \quad (8)$$

Равенката (8) е уште една диференцијална равенка која ќе се решава заедно со диференцијалната равенка (1) која ја претставува равенката за дизајн на PBR.

Фрикциониот фактор во равенката (8) се заменува со изразот (5),

$$f = \frac{(1-\phi)}{\phi^3} \left(1,75 + 150 \frac{(1-\phi)}{D_P G} \mu_{\text{смеса}} \right). \quad (5)$$

Пред да се направи комбинацијата на равенките (8) и (5), во равенката (8) се внесува замена за масената брзина:

$$G = \rho_{\text{смеса}} w = \rho_{\text{смеса}} \frac{v}{A_c} = \frac{\dot{m}}{A_c} = \text{const.} = 4,8388 \text{ kg/(m}^2\text{s)}. \quad (9)$$

Секако, масената брзина е константна! Но иако температурата е константна (изотермна работа на реакторот), густината и волуменскиот проток на реакционата смеса ќе се менуваат и поради случувањето на реакцијата (реакција во гасна фаза со променлив вкупен број молови) и поради промената на вкупниот притисок (отпори од триење, струење низ порозен слој од каталитички честици). Притоа опаѓањето на вкупниот притисок може да има битно влијание врз промената на парцијалните притисоци на учесниците во реакцијата (види стехиометриска таблица), а со тоа и на брзината на реакцијата.

Изразот (9) се комбинира со равенката (8):

$$\frac{dP}{dW} = -f \frac{1}{0,785 D^2 \rho_{\text{слој}}} \frac{G^2}{\rho_{\text{смеса}} D_P}. \quad (10)$$

Од комбинацијата пак на равенките (10) и (5) се добива следново:

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dW} &= - \frac{1}{0,785 D^2 \rho_{\text{слој}}} \frac{G^2}{\rho_{\text{смеса}} D_P} \frac{(1-\phi)}{\phi^3} \left(1,75 + 150 \frac{(1-\phi)}{D_P G} \mu_{\text{смеса}} \right); \\ \frac{dP}{dW} &= - \frac{1}{0,785 D^2 \rho_{\text{слој}}} \frac{G}{\rho_{\text{смеса}} D_P} \frac{(1-\phi)}{\phi^3} \left(1,75 G + 150 \frac{(1-\phi)}{D_P} \mu_{\text{смеса}} \right). \end{aligned} \quad (11)$$

Во равенката (11), ако се претпостави дека вискозитетот на реакционата смеса нема да се менува (изотермна работа), единствената променлива е густината на реакционата смеса.

Бидејќи реакцијата е во гасна фаза и се одликува со променлив вкупен број молови (се намалува!), густината на реакционата смеса ќе се менува поради промената на температурата, притисокот и конверзијата. Зависноста $\rho_{\text{смеса}} = f(T, P, X)$ се добива преку дефиницијата за масениот проток и равенката на состојба и со користење на стехиометријата:

$$\begin{aligned} \dot{m} &= v \cdot \rho_{\text{смеса}} = v_o \rho_{\text{смеса},o} \Rightarrow \rho_{\text{смеса}} = \rho_{\text{смеса},o} \frac{v_o}{v} \\ \frac{v}{v_o} &= \frac{F_T}{F_{T_o}} \frac{T}{T_o} \frac{P_o}{P} = (1 + \varepsilon X) \frac{T}{T_o} \frac{P_o}{P} \\ \rho_{\text{смеса}} &= \rho_{\text{смеса},o} \frac{1}{(1 + \varepsilon X)} \frac{T_o}{T} \frac{P}{P_o} = f(T, P, X) \end{aligned} \quad (12)$$

Изразот (12) се заменува во равенката (11),

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dW} &= \\ &= - \frac{1}{0,785 D^2 \rho_{\text{слој}}} \frac{G}{\rho_{\text{смеса},o} D_P} \frac{(1 - \phi)}{\phi^3} \left(1,75 G + 150 \frac{(1 - \phi)}{D_P} \mu_{\text{смеса}} \right) (1 + \varepsilon X) \frac{T}{T_o} \frac{P_o}{P}, \end{aligned}$$

потоа сите константни величини се комбинираат во следниов израз:

$$Y = \frac{1}{0,785 D^2 \rho_{\text{слој}}} \frac{G}{\rho_{\text{смеса},o} D_P} \frac{(1 - \phi)}{\phi^3} \left(1,75 G + 150 \frac{(1 - \phi)}{D_P} \mu_{\text{смеса}} \right) \left(\frac{1}{\text{ms}^2} \right) \quad (13)$$

и се добива конечна компактна форма на диференцијалната равенка за падот на притисокот надолж катализаторскиот слој:

$$\frac{dP}{dW} = -Y (1 + \varepsilon X) \frac{T}{T_o} \frac{P_o}{P} \left(\frac{\text{kg}}{\text{ms}^2} \right) / \text{kg}_{\text{катализатор}}. \quad (14)$$

Примената на равенката (14) мора да се направи внимателно! Со оглед на нејзината комбинација со равенката за дизајн, во која притисокот се појавува во брзинскиот израз, и тоа во атмосфери, равенката (14) во овие единици се добива со внесување на конверзиониот фактор:

$$\frac{dP}{dW} = - \frac{Y}{1,0133 \cdot 10^5} (1 + \varepsilon X) \frac{T}{T_o} \frac{P_o}{P} \left(\frac{\text{atm}}{\text{kg}_{\text{катализатор}}} \right). \quad (15)$$

Равенките (14) и (15) се применуваат за секој PBR моделиран со базичниот псевдохомоген еднодимензионален модел, во кој се одигрува каталитичка реакција која се опишува со еден

брзински израз (преку конверзија). Равенките ја даваат **пре-
таа релација конверзија-температура-притисок** (покрај
равенката за дизајн и равенката за топлински биланс), па според
тоа ќе се применуваат и за изотермни и за неизотермни процеси.

Вредноста на Y во овој пример е:

$$Y = \frac{1}{0,785 \cdot 0,5^2 1560} \frac{4,8388}{4,406 \cdot 0,00318} \frac{(1-0,4)}{0,4^3} (1,75 \cdot 4,8388 + \approx 0) (1/(\text{ms}^2))$$

$$Y = 89,52 \text{ 1/}(\text{ms}^2)$$

$$Y = \frac{89,52}{1,0133 \cdot 10^5} = 88,34 \cdot 10^{-5} \text{ atm/kg}_{\text{катализатор}}$$

Диференцијалната равенка (15) применета на изотермни
услови се комбинира со добиената вредност за Y и со вредноста
за ε :

$$\varepsilon = y_{O_0} \frac{\sum \nu_i}{(-\nu_O)} = 0,5 \frac{1-1-1}{1} = -0,5$$

$$\frac{dP}{dW} = -88,34 \cdot 10^{-5} (1 - 0,5X) \frac{P_0}{P} \text{ (atm/kg}_{\text{катализатор}}). \quad (16)$$

Решението на системот од двете диференцијални равенки,
(1) и (16), заедно со брзинскиот израз (2) и другите потребни
информации, во POLYMATH, е дадено подолу:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
W	0	0	1420	1420
X	0	0	0.8002813	0.8002813
P	3	1.900124	3	1.900124
FO ₀	0.00833	0.00833	0.00833	0.00833
Pp	0	0	1.2993082	1.2674919
k	3.194E-05	3.194E-05	3.194E-05	3.194E-05
K ₀	0.4926	0.4926	0.4926	0.4926
K _h	0.3174	0.3174	0.3174	0.3174
K _p	0.4263	0.4263	0.4263	0.4263
P ₀	1.5	0.316316	1.5	0.316316
Ph	1.5	0.316316	1.5	0.316316
R	1.465E-05	9.903E-07	1.465E-05	9.903E-07
D	6.826E+04	6.826E+04	1.01E+06	1.01E+06
P0	3	3	3	3

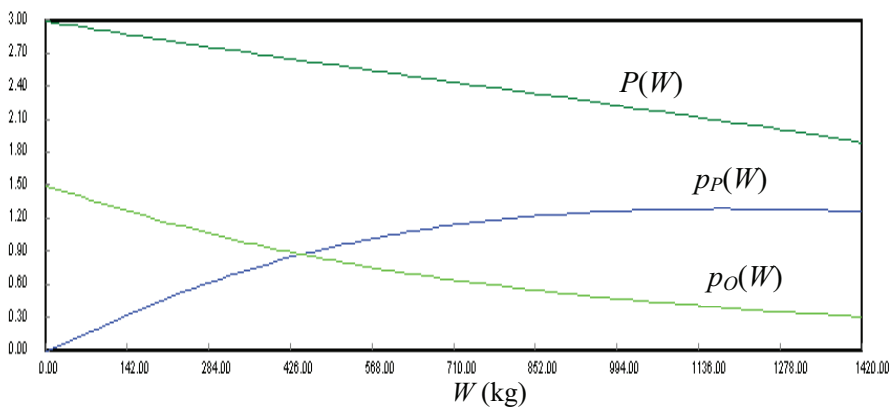
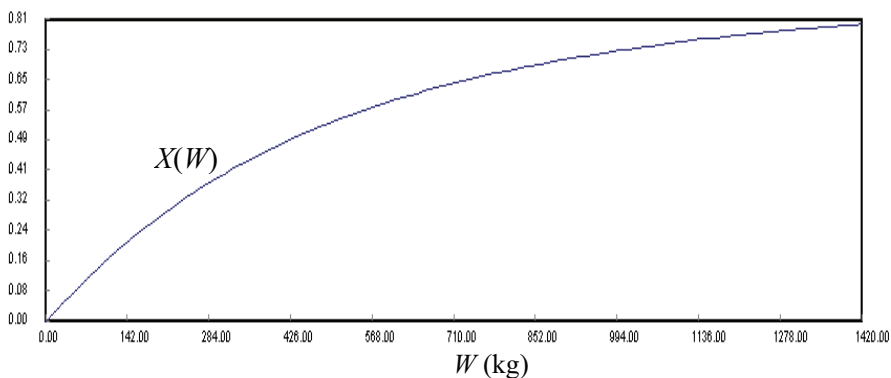
ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

- [1] $d(X)/d(W) = R/FO_o$
- [2] $d(P)/d(W) = -0.0008834 \cdot (1 - 0.5 \cdot X) \cdot (P_0/P)$

Explicit equations as entered by the user

- [1] $FO_o = 0.00833$
- [2] $P_p = X \cdot P / (2 - X)$
- [3] $k = 0.115/3600$
- [4] $K_o = 0.4926$
- [5] $K_h = 0.3174$
- [6] $K_p = 0.4263$
- [7] $P_o = (1 - X) \cdot P / (2 - X)$
- [8] $P_h = (1 - X) \cdot P / (2 - X)$
- [9] $R = k \cdot P_o \cdot P_h / ((1 + K_o \cdot P_o + K_h \cdot P_h + K_p \cdot P_p)^2)$
- [10] $D = 1/R$
- [11] $P_0 = 3$



Од резултатите добиени со примена на равенката (15) (целосна зависност за падот на притисокот) и за 80% конверзија, *PBR* треба да биде исполнет со $W = 1420$ kg катализатор, додека неговиот волумен треба да биде:

$$V = W / \rho_{\text{слој}} = 1420 / 1560 = 0,91 \text{ m}^3.$$

И со ова решение се покажува дека реакторот што е на располагање ($V = 0,98125 \text{ m}^3$; $W = 1530,75 \text{ kg}$) е доволен за наменетата задача. Падот на притисокот е од $P_o = 3$ до $P_L = 1,9 \text{ atm}$! Ако ова решение се спореди со решението добиено со линеарната зависност на падот на притисокот, ќе се констатира дека, барем во овој пример, не е толку битно дали ќе се примени равенката (6) или (15)! Во графикот во кој се прикажани кривите за промената на вкупниот и парцијалните притисоци, повторно се појавува крива со максимум на парцијалниот притисок на продуктот! Ова е резултат на спротивните влијанија на конверзијата и притисокот.

На крајот, ако во равенката (15) се занемари производот εX и се побара решение за реакторот што е на располагање, ќе се добие следниов резултат:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
W	0	0	1530.75	1530.75
X	0	0	0.7850481	0.7850481
P	3	0.9414949	3	0.9414949
FOo	0.00833	0.00833	0.00833	0.00833
Pp	0	0	1.0961602	0.6083524
k	3.194E-05	3.194E-05	3.194E-05	3.194E-05
Ko	0.4926	0.4926	0.4926	0.4926
Kh	0.3174	0.3174	0.3174	0.3174
Kp	0.4263	0.4263	0.4263	0.4263
Po	1.5	0.1665713	1.5	0.1665713
Ph	1.5	0.1665713	1.5	0.1665713
R	1.465E-05	4.559E-07	1.465E-05	4.559E-07
D	6.826E+04	6.826E+04	2.193E+06	2.193E+06
P0	3	3	3	3

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

[1] $d(X)/d(W) = R/FO_o$

[2] $d(P)/d(W) = -0.0008834*(P0/P)$

Explicit equations as entered by the user

```
[1] FOo = 0.00833
[2] Pp = X*P/(2-X)
[3] k = 0.115/3600
[4] Ko = 0.4926
[5] Kh = 0.3174
[6] Kp = 0.4263
[7] Po = (1-X)*P/(2-X)
[8] Ph = (1-X)*P/(2-X)
[9] R = k*Po*Ph/((1+Ko*Po+Kh*Ph+Kp*Pp)^2)
[10] D = 1/R
[11] P0 = 3
```

Заклучок: Занемарувањето на производот εX во равенката (15) даде нереален резултат: ниту една количина катализатор не би обезбедила 80% конверзија, бидејќи притисокот би паднал речиси на нула! Бидејќи вкупниот број молови со реакцијата се намалува, волуменскиот проток и аксијалната брзина се намалуваат, времето на задржување се зголемува и притисокот опаѓа побавно и помалку! Затоа е препорачливо секогаш да се поаѓа од целосната равенка за падот на притисокот (14)/(15), а потоа да се прават процените за нејзино симплифицирање, бидејќи резултатите можат да бидат несигурни. И, секако, падот на притисокот треба да се минимизира, бидејќи на тој начин ќе се зголеми продуктивноста на реакторот со иста количина катализатор!

Пример 3. Каталитичка оксидација на SO_2 во SO_3 во производството на сулфурна киселина

Во производството на сулфурна киселина основни се овие три чекори: 1) производство на SO_2 ; 2) конверзија на SO_2 во SO_3 ; 3) апсорпција на SO_3 .

Вториот чекор, оксидацијата на SO_2 , се одвива во конвертори, односно каталитички реактори со фиксен слој катализатор. Катализаторот е од типот порозен со носач, во кој активната компонента најчесто е V_2O_5 . Процесот се одвива адијабатски или со размена на топлина. Адијабатската работа, типично, подразбира двостепен систем, односно два реактора – два слоја катализатор, сместени во едно тело, со ладење на реакционата смеса помеѓу нив. Процесот со размена на топлина се случува во повеќецевни реактори кога катализаторот е сместен во цевките

додека медиумот за ладење струи околу цевките. Медиумот е течност на точка на вриење (константна температура на медиумот). Ова значи дека температурата на реакционата смеса ќе се менува.

Во овој пример ќе биде анализирана *адијабатската работа во двостепен конвертор* со ладење на реакционата смеса помеѓу слоевите до иста влезна температура. Падот на притисокот низ слојот од катализатор се занемарува, додека за топлината на реакцијата и топлинските капацитети се усвојуваат средни вредности.

Податоци потребни за решавање на проблемот:

Влезна смеса:

- состав: 7,8 mol% SO₂; 10,8 mol% O₂; 81,4 mol % N₂;
- проток: $F_{T_o} = 55000 \text{ kg/h} = 55000/31,24^* = 1760 \text{ kmol/h}$;
- температура: $T_o = 415 \text{ }^\circ\text{C} = 688 \text{ K}$ и $450 \text{ }^\circ\text{C} = 723 \text{ K}$;
- притисок: $P_o = 1 \text{ atm}$.

Кинетика: Брзинскиот израз е добиен за притисок $P = 1 \text{ atm}$, во температурен интервал $\Delta T = 700\text{--}860 \text{ K}$ и за состав како на влезната смеса. Стехиометријата и брзинскиот израз се:

$$\begin{aligned} \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 &\xrightarrow{\text{V}_2\text{O}_5} \text{SO}_3 \\ A + \frac{1}{2} B &\xrightarrow{\text{V}_2\text{O}_5} C \end{aligned}$$

$$(-r_{\text{SO}_2}) = \frac{k_1 p_{\text{O}_2} p_{\text{SO}_2} \left(1 - \frac{p_{\text{SO}_3}}{K_P p_{\text{SO}_2} p_{\text{O}_2}^{0,5}} \right)}{22,414(1 + K_2 p_{\text{SO}_2} + K_3 p_{\text{SO}_3})^2} \text{ (kmol/(kg}_{\text{кат}}\text{h))} \quad (1)$$

$$(-r_A) = \frac{k_1 p_A p_B \left(1 - \frac{p_C}{K_P p_A p_B^{0,5}} \right)}{22,414(1 + K_2 p_A + K_3 p_C)^2} \text{ (kmol/(kg}_{\text{кат}}\text{h))}$$

* Молекулската маса на влезната смеса е пресметана согласно со дефиницијата: $M_{\text{смеса}} = \sum y_{i0} M_i$.

Во брзинскиот израз (1) парцијалните притисоци се изразуваат во (atm), а температурните зависности на константите се:

$$k_1 = \exp(12,16 - \frac{5473}{T}); \quad K_P = \exp(\frac{11300}{T} - 10,68);$$

$$K_2 = \exp(-9,953 + \frac{8619}{T}); \quad K_3 = \exp(-71,745 + \frac{52596}{T}); \quad T(K).$$

Тојлина на реакција и тојлински капацитети:

$$\Delta H_r(T) = -97500 \text{ KJ/kmol}$$

$$\tilde{C}_{P,SO_2} = 51,0 \text{ KJ/(kmol} \cdot \text{K)}; \quad \tilde{C}_{P,SO_3} = 75,5 \text{ KJ/(kmol} \cdot \text{K)};$$

$$\tilde{C}_{P,O_2} = 33,0 \text{ KJ/(kmol} \cdot \text{K)}; \quad \tilde{C}_{P,N_2} = 30,5 \text{ KJ/(kmol} \cdot \text{K)}.$$

Решение:

Процесот е неизотермен адијабатски, во гасна фаза со променлив вкупен број молови, со средни вредности за топлината на реакцијата и за топлинските капацитети! Равенките што го опишуваат процесот се равенката за дизајн и топлинскиот биланс за PBR. Со оглед на обликот на брзинскиот израз би можело да се претпостави дека тој не е со сосема типична форма на кинетиката L-H-N-W, но од друга страна тешко може да се открие дали во брзинските константи се вклучени и факторите на ефективност. Потсетувајќи се дека и хетерогениот модел за PBR со воведување на факторите на ефективност се сведува на псевдохомогениот модел (види ги поглавјата 5.2.1 и 5.2.2), за решавање на овој проблем ќе ги користиме равенката (206) и редуцираната форма на равенката (211). Двете равенки претставуваат зависности на конверзијата и температурата надолж катализаторскиот слој:

$$\frac{dX}{dW} = \frac{(-r_A)}{F_{Ao}} = F_1(X, T) \quad (2)$$

$$\frac{dT}{dW} = \frac{(-r_A)(-\Delta H_r^o)}{F_{Ao}(\sum \theta_i C_{Pi} + \Delta C_P X)} = F_2(X, T) \quad (3)$$

За овие две равенки да можат симултано да се решат, потребно е сите вклучени величини во нив да се изразат преку конверзијата и температурата.

За равенката на молскиот биланс, односно брзинскиот израз во него, потребни се изразите за парцијалните притисоци преку конверзијата. Нема да составуваме стехиометриска таблица! Ќе ги направиме следниве изведби:

$$\begin{aligned}
 p_i &= y_i P = \frac{F_i(X)}{F_T(X)} P; \\
 y_{Ao} &= 0,078; \quad y_{Bo} = 0,108; \quad y_I = 0,814; \\
 \varepsilon &= y_{Ao} \frac{\sum v_i}{(-v_A)} = 0,078 \frac{1-1-0,5}{1} = 0,039; \\
 X &= \frac{F_{Ao} - F_A}{F_{Ao}}; \quad F_i(X) = F_{Ao} (\theta_i + v_{i/A} X); \quad \theta_i = \frac{F_{io}}{F_{Ao}}; \quad v_{i/A} = \frac{v_i}{(-v_A)}; \\
 F_{To} &= F_{Ao} \sum \theta_i = F_{Ao} (1 + (0,108/0,078) + (0,814/0,078)) \\
 &= F_{Ao} (1 + 1,384 + 10,436) = 12,82 F_{Ao}; \\
 F_T(X) &= \sum F_i(X) = F_{To} + F_{Ao} \frac{\sum v_i}{(-v_A)} X = F_{Ao} (12,82 - 0,5X); \\
 F_{Ao} &= y_{Ao} F_{To} = 0,078 \cdot 1760 = 137,28 \text{ kmol/h}; \\
 F_{Bo} &= y_{Bo} F_{To} = 0,108 \cdot 1760 = 190,08 \text{ kmol/h}; \\
 F_I &= y_I F_{To} = 0,814 \cdot 1760 = 1432,64 \text{ kmol/h}.
 \end{aligned}$$

Зависностите на парцијалните притисоци од конверзијата се:

$$\begin{aligned}
 p_i &= y_i P = \frac{F_i(X)}{F_T(X)} P; \quad P = 1 \text{ atm} \\
 p_A &= \frac{F_A(X)}{F_T(X)} P = \frac{F_{Ao} (1 - X)}{F_{Ao} (12,82 - 0,5X)} P = 0,078 \frac{(1 - X)}{(1 - 0,039X)} \\
 p_B &= \frac{F_B(X)}{F_T(X)} P = \frac{F_{Ao} (1,384 - 0,5X)}{F_{Ao} (12,82 - 0,5X)} P = 0,108 \frac{(1 - 0,361X)}{(1 - 0,039X)} \\
 p_C &= \frac{F_C(X)}{F_T(X)} P = \frac{F_{Ao} X}{F_{Ao} (12,82 - 0,5X)} P = \frac{0,078 \cdot X}{(1 - 0,039X)}
 \end{aligned}$$

Равенката на појлинскиот биланс исто така треба да се подготви за примена. За таа цел најнапред равенката (3) ја комбинираме со равенката (2) и потоа добиената нова диференцијална равенка ја интегрираме:

$$\frac{dT}{dW} = \frac{F_{Ao} \frac{dX}{dW} (-\Delta H_r^o)}{F_{Ao} (\sum \theta_i \tilde{C}_{Pi} + \Delta \tilde{C}_P X)}$$

$$T = T_o + \frac{(-\Delta H_r)}{(\sum \theta_i \tilde{C}_{Pi} + \Delta \tilde{C}_P X)} X \quad (4)$$

Вредностите за $\sum \theta_i \tilde{C}_{Pi}$ и $\Delta \tilde{C}_P$ се:

$$\theta_A = 1; \theta_B = (10,8/7,8) = 1,384; \theta_C = 0; \theta_I = (81,4/7,8) = 10,436$$

$$\sum \theta_i \tilde{C}_{P,i} = 51,0 + \frac{10,8}{7,8} 33,0 + \frac{81,4}{7,8} 30,5 = 415 \text{ KJ/(kmol} \cdot \text{K)}$$

$$\Delta \tilde{C}_P = -51,0 - 0,5 \cdot 33,0 + 75,5 = 8,0 \text{ KJ/(kmol} \cdot \text{K)}$$

Овие вредности се заменуваат во равенката на топлинскиот биланс (4):

$$T = T_o + \frac{-(-97500)}{(415 + 8 \cdot X)} \equiv T_o + 235X. \quad (5)$$

Системот на равенки што треба да се реши се состои од една диференцијална равенка, равенката (2) и една алгебарска равенка, равенката (5). За таа цел може да се користи некој нумерички метод (на пример Simpson-овото 1/3 правило) или да се примени солвер за диференцијални равенки од некој софтверски пакет.

Ќе се избере софтверскиот пакет POLYMATH.

Крајот на интегрирањето (или количината катализатор во слојот) е ограничен со рамнотежата. Се избира количина на катализатор од која понатаму промените на конверзијата и температурата се минимални.

Подолу се извештаите и графичките прикази од примена на солверот за диференцијални равенки од POLYMATH. Решенијата се однесуваат на влезна температура $T = 688 \text{ K}$.

Првиот реактор, односно првиот слој капитализатор:

а) Извештај и резултати:

POLYMATH Results**Calculated values of the DEQ variables**

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
W	0	0	7000	7000
X	0	0	0.7660194	0.7660194
T	688	688	868.01455	868.01455
Pso3	0	0	0.0615895	0.0615895
K	312.44192	10.362722	312.44192	10.362722
Fao	137.28	137.28	137.28	137.28
Po2	0.108	0.108	0.1082473	0.1082473
Pso2	0.078	0.0188125	0.078	0.0188125
A	1	0.0397651	1	0.0397651
k1	67.024494	67.024494	348.90727	348.90727
K2	13.126279	0.9768297	13.126279	0.9768297
K3	110.24161	1.435E-05	110.24161	1.435E-05
R	0.00615	0.0012155	0.0312245	0.0012155

ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user

[1] $d(X)/d(W) = R/Fao$

Explicit equations as entered by the user

[1] $T = 688 + 235 \cdot X$

[2] $Pso3 = 0.078 \cdot X / (1 - 0.039 \cdot X)$

[3] $K = \exp(-10.68 + (11300/T))$

[4] $Fao = 137.28$

[5] $Po2 = 0.108 \cdot (1 - 0.0361 \cdot X) / (1 - 0.039 \cdot X)$

[6] $Pso2 = 0.078 \cdot (1 - X) / (1 - 0.039 \cdot X)$

[7] $A = (1 - (Pso3/Pso2 / (Po2^{0.5}/K)))$

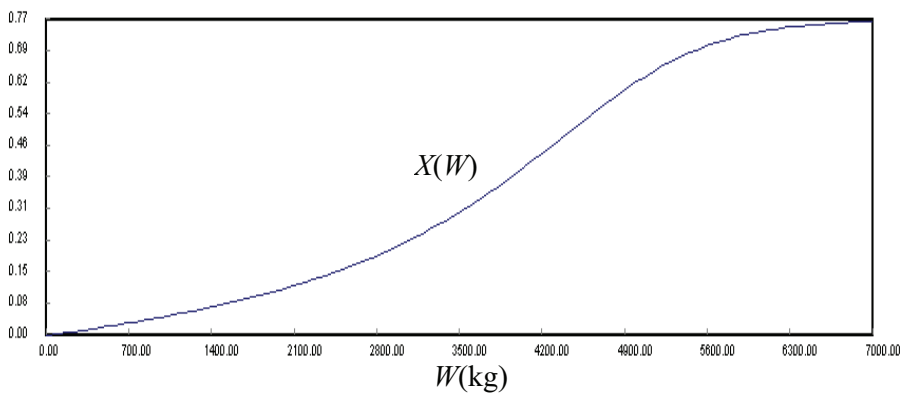
[8] $k1 = \exp(12.16 - (5473/T))$

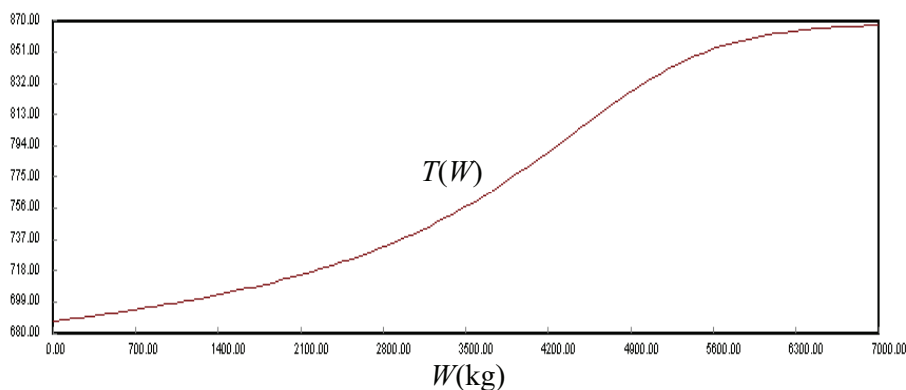
[9] $K2 = \exp(-9.953 + (8619/T))$

[10] $K3 = \exp(-71.745 + (52596/T))$

[11] $R = k1 \cdot Po2 \cdot Pso2 \cdot A / 22.414 / ((1 + K2 \cdot Pso2 + K3 \cdot Pso3)^2)$

б) Графичко претставување на промената на конверзијата и температурата низ катализаторскиот слој:





Како што се гледа, *џрвиоџ реакџор, односно џрвиоџ слој* би *џребало да биде со најмногу* $W_1 = 7000 \text{ kg}$ *катиализаџор*! Потоа не се менуваат ниту температурата ниту конверзијата! Вредностите на платото на кривите секако се рамнотежната адијабатска конверзија и температура! Затоа за првиот слој катализатор треба да се избераат вредности подалеку од платото. Изборот е следен:

- *излезна конверзија*: $X_1 = 0,74$
- *излезна џемџераџура*: $T_1 = 862 \text{ K}$
- *количина катиализаџор*: $W_1 = 6000 \text{ kg}$

Вџориоџ реакџор, односно вџориоџ слој катиализаџор:

а) Извештај и 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>
W	0	0	7.0E+04	7.0E+04
X	0.74	0.74	0.9689796	0.9689796
T	688	688	741.8102	741.8102
Pso3	0.0594353	0.0594353	0.0785488	0.0785488
K	312.44192	94.917409	312.44192	94.917409
Fao	137.28	137.28	137.28	137.28
Po2	0.1082387	0.1082387	0.1083154	0.1083154
Pso2	0.0208827	0.0025146	0.0208827	0.0025146
A	0.9723116	5.619E-05	0.9723116	5.619E-05
k1	67.024494	67.024494	119.35496	119.35496
K2	13.126279	5.2903007	13.126279	5.2903007
K3	110.24161	0.430518	110.24161	0.430518
R	1.073E-04	7.433E-08	0.0022338	7.433E-08

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

[1] $d(X)/d(W) = R/F_{ao}$

Explicit equations as entered by the user

[1] $T = 688 + 235 \cdot (X - 0.74)$

[2] $P_{so3} = 0.078 \cdot X / (1 - 0.039 \cdot X)$

[3] $K = \exp(-10.68 + (11300/T))$

[4] $F_{ao} = 137.28$

[5] $P_{o2} = 0.108 \cdot (1 - 0.0361 \cdot X) / (1 - 0.039 \cdot X)$

[6] $P_{so2} = 0.078 \cdot (1 - X) / (1 - 0.039 \cdot X)$

[7] $A = (1 - (P_{so3}/P_{so2} / (P_{o2}^{0.5}/K)))$

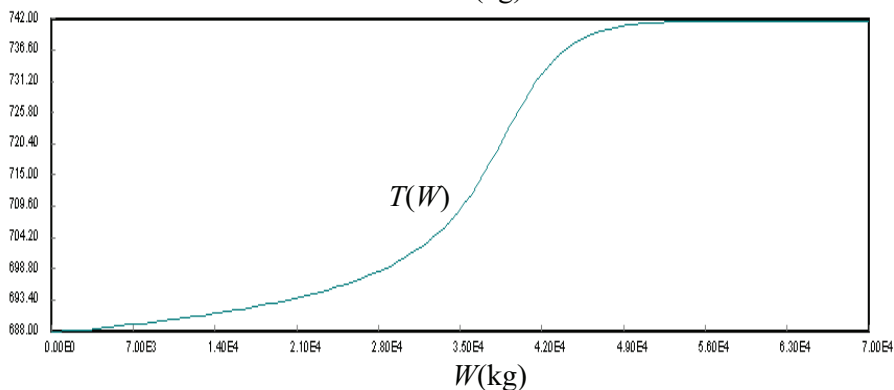
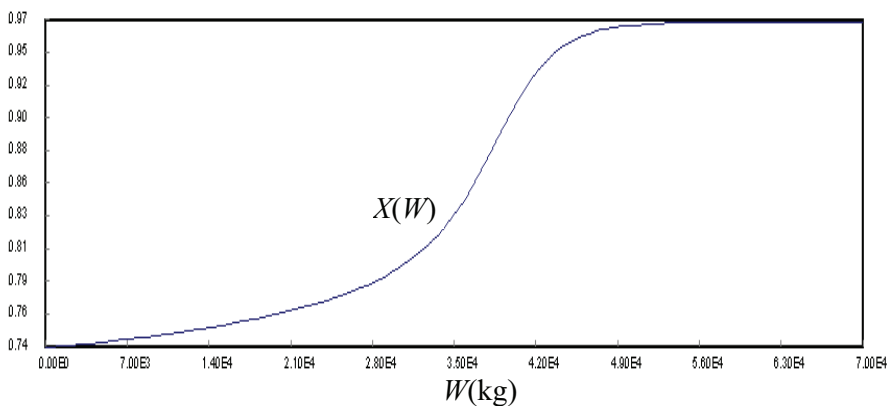
[8] $k_1 = \exp(12.16 - (5473/T))$

[9] $K_2 = \exp(-9.953 + (8619/T))$

[10] $K_3 = \exp(-71.745 + (52596/T))$

[11] $R = k_1 \cdot P_{o2} \cdot P_{so2} \cdot A / 22.414 / ((1 + K_2 \cdot P_{so2} + K_3 \cdot P_{so3})^2)$

б) Графичко претставување на промената на конверзијата и температурата низ катализаторскиот слој:



Од добиените резултати, особено од графичката презентација, се гледа дека и за *вџориоџи реакџор*, односно *вџориоџи слој катиализаџор*, количината на катализаторот треба да се ограничи! По $W_2 = 50000$ kg катализатор не се менуваат ниту температурата ниту конверзијата! Вредностите на платото на кривите, повторно, се адијабатските рамнотежна конверзија и температура! За вториот слој се избрани:

- *излезна конверзија*: $X_2 = 0,92$
- *излезна џемџераџура*: $T_2 = 730$ K
- *количина катиализаџор*: $W_2 = 41000$ kg

Сега пресметката ја повторуваме со влезна температура од $T_o = 723$ K, притоа задржувајќи се на иста излезна конверзија заради споредба со резултатите добиени со $T_o = 688$ K.

Сите резултати заедно се:

$$\begin{aligned} T_o = 688 \text{ K: } & X_1 = 0,74; \quad T_1 = 862 \text{ K}; \quad W_1 = 6000 \text{ kg} \\ & X_2 = 0,92; \quad T_2 = 730 \text{ K}; \quad W_2 = 41000 \text{ kg} \\ & W_{\text{вкупно}} = 47000 \text{ kg} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T_o = 723 \text{ K: } & X_1 = 0,7^*; \quad T_1 = 887,5 \text{ K}; \quad W_1 = 3700 \text{ kg} \\ & X_2 = 0,92; \quad T_2 = 774,5 \text{ K}; \quad W_2 = 6000 \text{ kg} \\ & W_{\text{вкупно}} = 9700 \text{ kg} \end{aligned}$$

За очекување беше потребната количина катализатор да биде пониска за адијабатска работа со повисока влезна температура! Но толку ли значајна разлика?

Реакџионен џлан и џрафичко џреџсџавување на адијабатскиџе оџерациони линии

Ако се претстави графички дизајнот на овој двослоен реактор во график X – T , сликата веројатно ќе биде појасна. За таа цел го пресметуваме и цртаме *реакџиониоџи џлан* за оваа реакџија и потоа ги внесуваме операционите адијабатски линии.

* Избрана е конверзијата $X_1 = 0,7$ за излез од првиот слој, бидејќи адијабатската рамнотежна конверзија е $X_{\text{адијабатска}}^* \sim 0,711$!

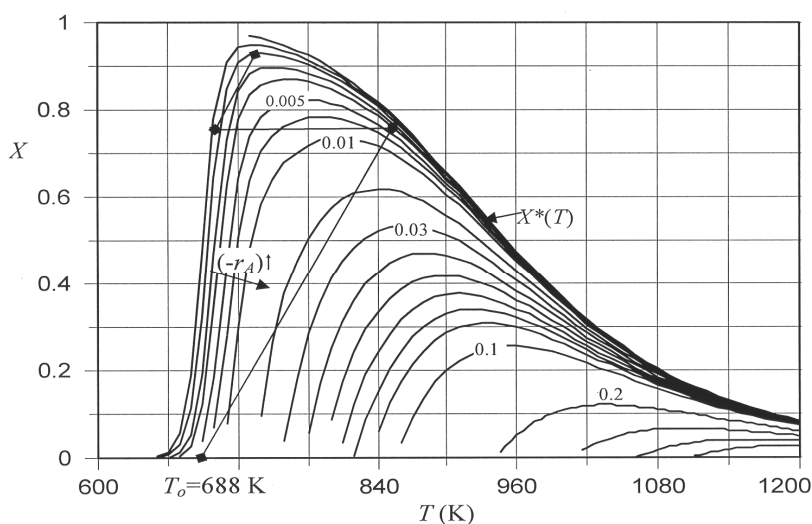
Реакциониот план претставува график $X-T$ во кој се цртаат рамнотежната линија $X^*(T)$ и параметарските линии за константна брзина на реакција $(-r_A) = \text{const}$.

Рамнотежната линија се пресметува со решавање на равенката (1) користејќи го условот $(-r_A) = 0$. Притоа се задаваат различни вредности за температурата, се пресметуваат константите и на крајот се пресметува рамнотежната конверзија.

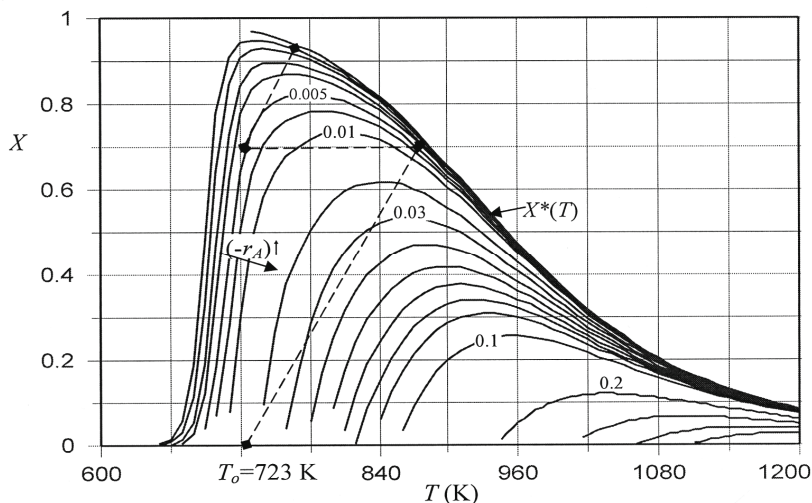
Параметарските линии за константна брзина се добиваат на ист начин како рамнотежната линија. Разликата е во тоа што за $(-r_A)$ се задаваат одредени вредности поголеми од нула. За секоја вредност се следи постапката како за $X^*(T)$. Пресметките се изведуваат во истиот температурен интервал за кој се пресметува рамнотежната конверзија. Податоците најбрзо се добиваат со примена на соодветен софтвер.

Со примена на софтверскиот пакет *E-Z Solve* е добиен реакциониот план за оксидацијата на SO_2 во SO_3 , во кој потоа се нацртани адијабатските операциони линии. Пресметката е направена за истите услови со кои е дефинирана влезната смеса во разгледуваниот реактор конвертор. Еве како изгледа:

а) Реакционен план и адијабатска работа со $T_o = 688 \text{ K}$:



б) Реакционен план и адијабатска работа со $T_o = 723$ K:



Анализата на положбата на адијабатите, особено за вториот слој, јасно покажува зошто е потребна толку голема количина катализатор за несразмерно помал пораст на конверзијата: брзините на реакцијата се во подрачјето каде што тие се многу ниски! Ова може да се види и во извештаите со резултатите од POLYMATH.

**Пример 4. Кинетичка оксидација на SO_2 во SO_3
во производството на сулфурна киселина.
Неизоермен неадијабатски процес**

Сега истата реакција од примерот 3 ќе ја анализираме во конвертор кој е повеќецевен реактор со фиксен слој катализатор сместен во цевките. Околу цевките струи медиумот за размена на топлина.

Врз база на податоците добиени со двостепениот адијабатски процес во примерот 3 се избираат влезната температура $T_o \geq 450 - 550$ °C = 723 – 823 K и вкупната количина катализатор $W = 10000$ kg.

Податоците за влезната смеса и кинетиката се исти како во примерот 3.

Други потребни податоци се:

Топлината на реакција и топлински капацитети:

– топлината на реакција е функција од температурата:

$$T_R = 700 \text{ K} : \Delta H_{r, T_R}^o = -98700 \text{ kJ/kmol}_{\text{SO}_3}$$

$$\Delta H_r(T) = \Delta H_{r, T_R}^o + \int_{700}^T \Delta C_p dT$$

– температурни зависности за топлинските капацитети:

$$C_{p, \text{SO}_2} = 30,186 + 42,43 \cdot 10^{-3} T - 18,18 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ KJ/(kmol} \cdot \text{K)}$$

$$C_{p, \text{O}_2} = 24,01 + 17,497 \cdot 10^{-3} T - 66,193 \cdot 10^{-7} T^2 \text{ KJ/(kmol} \cdot \text{K)}$$

$$C_{p, \text{SO}_3} = 35,64 + 71,68 \cdot 10^{-3} T - 31,49 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ KJ/(kmol} \cdot \text{K)}$$

$$C_{p, \text{N}_2} = 26,167 + 66,12 \cdot 10^{-4} T - 28,85 \cdot 10^{-8} T^2 \text{ KJ/(kmol} \cdot \text{K)}$$

Податоци за размена на топлина:

– коефициент на пренос на топлина: $U = 204,25 \text{ KJ/(m}^2 \text{ h K)}$

– температура на медиумот за ладење: $T_a = 430 \text{ }^\circ\text{C} = 703 \text{ K}$

– специфична површина на топлинска размена:

$$a_W = 0,1046 \text{ m}^2/\text{kg}_{\text{кат}}$$

Податоци за каталитичкиот слој:

– дијаметар на катализаторските честички: $D_p = 0,0045 \text{ m}$

– густина на катализаторскиот слој: $\rho_{\text{слој}} = 550 \text{ kg/m}^3$

– порозност на катализаторскиот слој: $\phi = 0,45$

Податоци за реакторот:

– волумен на реакторските цевки (вкупен): $V = 20 \text{ m}^3$

– вкупен напречен (празен) пресек на цевките: $A_c = 8,6 \text{ m}^2$

– количина катализатор: $W_{\text{кат}} = 10000 \text{ kg}$

Решение:

Процесот е неизотермен, реакторот е каталитички со фиксен слој катализатор, реакцијата е во гасна фаза со променлив вкупен број молови! Ако се земе предвид и падот на притисокот надолж слојот катализатор, тоа значи дека, за да се опише работата на реакторот, ќе бидат потребни равенката за дизајн и топлинскиот биланс за реакторот, како и равенката за пад на притисокот. Основните облици на трите равенки за PBR се:

1) Равенката на молскиот биланс преку конверзија е веќе дадена во примерот 3. Тоа е равенката (2). Но, заради вклучување на падот на притисокот, за неизотермниот процес, десната страна од равенката ќе претставува функција од сите три променливи (конверзијата, температурата и притисокот):

$$\frac{dX}{dW} = \frac{(-r_A)}{F_{Ao}} = F_1(X, T, P) \left(\frac{1}{\text{kg}_{\text{катализатор}}} \right). \quad (1)$$

2) Равенката на топлинскиот биланс, која вклучува и размена на топлина, преку конверзија, е равенката (211). Тука ќе ѝ дадеме нов број:

$$\frac{dT}{dW} = \frac{U \cdot a_w (T_a - T) + (-\Delta H_r)(-r_A)}{F_{Ao} (\sum \theta_i C_{P,i} + \Delta C_P X)} = F_2(X, T, P) \left(\frac{\text{K}}{\text{kg}_{\text{катализатор}}} \right). \quad (2)$$

3) Равенката за пад на притисокот е равенката (14) или (15) заедно со изразот (13) од примерот 2. Бидејќи парцијалните притисоци во брзинскиот израз се заменуваат во атмосфери, ја избираме равенката (15) и ѝ даваме нов број:

$$\frac{dP}{dW} = - \frac{Y}{1,0133 \cdot 10^5} (1 + \varepsilon X) \frac{T}{T_o} \frac{P_o}{P} = F_3(X, T, P) \left(\frac{\text{atm}}{\text{kg}_{\text{катализатор}}} \right). \quad (3)$$

$$Y = \frac{1}{0,785 D^2 \rho_{\text{слој}}} \frac{G}{\rho_{\text{смеса},o} D_P} \frac{(1-\phi)}{\phi^3} \left(1,75 G + 150 \frac{(1-\phi)}{D_P} \mu_{\text{смеса}} \right) \left(\frac{1}{\text{ms}^2} \right)$$

Кон сетот од трите диференцијални равенки, (1), (2) и (3), се додава брзинскиот израз:

$$(-r_A) = \frac{k_1 p_A p_B \left(1 - \frac{p_C}{K_P p_A p_B^{0,5}}\right)}{22,414(1 + K_2 p_A + K_3 p_C)^2} \quad (\text{kmol}/(\text{kg}_{\text{кат}} \text{h})) \quad (4)$$

Забелешка: При решавање на сетот диференцијални равенки треба многу да се внимава на мерните единици! Така како што се напишани се димензионо усогласени, но при замена на нумеричките вредности за величините вклучени во равенките треба да се проверат мерните единици за секоја величина!

Пред сетот диференцијални равенки да биде решаван, потребно е секоја од равенките да се подготви за решавање:

1) Во равенката на молскиот биланс е потребно брзинскиот израз да се претстави како зависност од X , P и T . Всушност, потребни се изразите за парцијалните притисоци преку конверзијата и вкупниот притисок. Зависноста од температурата се вклучува преку константите во брзинскиот израз. За парцијалните притисоци на учесниците во реакцијата изведбите се дадени при решавање на адијабатскиот процес. Тука само ќе ги повториме како што се изведени во примерот 3:

$$\begin{aligned} p_i &= y_i P = \frac{F_i(X)}{F_T(X)} P \\ p_A &= \frac{F_A(X)}{F_T(X)} P = \frac{F_{Ao}(1-X)}{F_{Ao}(12,82-0,5X)} P = 0,078 \frac{(1-X)}{(1-0,039X)} P \\ p_B &= \frac{F_B(X)}{F_T(X)} P = \frac{F_{Ao}(1,384-0,5X)}{F_{Ao}(12,82-0,5X)} P = 0,108 \frac{(1-0,361X)}{(1-0,039X)} P \\ p_C &= \frac{F_C(X)}{F_T(X)} P = \frac{F_{Ao}X}{F_{Ao}(12,82-0,5X)} P = \frac{0,078 \cdot X}{(1-0,039X)} P \end{aligned} \quad (5)$$

До тука ги имаме сите потребни податоци за равенката на молскиот биланс (1). F_{Ao} се заменува со вредноста пресметана во примерот 3: $F_{Ao} = 137,28 \text{ kmol/h}$.

2) Равенката на топлинскиот биланс, исто така, треба да се претстави како диференцијална равенка со три зависно променливи. За таа цел е потребно во равенката (2) да се внесат следниве температурни зависности:

– изрази за $\Sigma \theta_i C_{P,i}$ и ΔC_P како функција од температурата:

$$\theta_A = 1; \theta_B = (10,8/7,8) = 1,384; \theta_C = 0; \theta_I = (81,4/7,8) = 10,436$$

$$\Sigma \theta_i C_{P,i} = (30,186 + 42,43 \cdot 10^{-3} T - 18,18 \cdot 10^{-6} T^2) +$$

$$+ \frac{10,8}{7,8} (24,01 + 17,497 \cdot 10^{-3} T - 6,6193 \cdot 10^{-6} T^2) +$$

$$+ \frac{81,4}{7,8} (26,167 + 6,612 \cdot 10^{-3} T - 0,2885 \cdot 10^{-6} T^2)$$

$$\Sigma \theta_i C_{P,i} = 336,496 + 135,65 \cdot 10^{-3} T - 30,352 \cdot 10^{-6} T^2 \quad (\text{KJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})) \quad (6)$$

$$\Delta C_P = -(30,186 + 42,43 \cdot 10^{-3} T - 18,18 \cdot 10^{-6} T^2) -$$

$$- 0,5(24,01 + 17,497 \cdot 10^{-3} T - 6,6193 \cdot 10^{-6} T^2) +$$

$$+ (35,64 + 71,68 \cdot 10^{-3} T - 31,49 \cdot 10^{-6} T^2)$$

$$\Delta C_P = -6,551 + 20,502 \cdot 10^{-3} T - 10 \cdot 10^{-6} T^2 \quad (\text{KJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})) \quad (7)$$

– топлина на реакција како функција од температурата:

$$\Delta H_r(T) = \Delta H_r(700) + \int_{700}^T \Delta C_P dT =$$

$$= -98700 + \int_{700}^T (-6,551 + 20,502 \cdot 10^{-3} T - 10^{-5} T^2) dT$$

$$\Delta H_r(T) = -98700 - 6,551(T - 700) + 10,25 \cdot 10^{-3}(T^2 - 700^2) - 3,333 \cdot 10^{-6}(T^3 - 700^3) \quad (\text{KJ}/\text{kmol}). \quad (8)$$

Брзината на реакцијата се заменува со брзинскиот израз (4), додека F_{Ao} се заменува со $F_{Ao} = 137,28 \text{ kmol/h}$.

3) Равенката за пад на притисокот (3) треба внимателно да се подготви за решавање. Најнапред се определува нумеричката вредност за Y . Се внесуваат дадените податоци, се земаат од

литература или се пресметуваат тие што недостигаат, и се добива следново:

$$Y = \frac{1}{0,785 D^2 \rho_{\text{слој}}} \frac{G}{\rho_{\text{смеса},o} D_P} \frac{(1-\phi)}{\phi^3} \left(1,75 G + 150 \frac{(1-\phi)}{D_P} \mu_{\text{смеса}} \right) \left(\frac{1}{\text{m s}^2} \right)$$

Зададени податоци:

$$0,785 D^2 = A_c = 8,6 \text{ m}^2$$

$$\rho_{\text{слој}} = 550 \text{ kg/m}^3; \phi = 0,45; D_P = 0,0045 \text{ m}.$$

Треба да се пресметат:

а) Масената брзина по единица слободен напречен пресек G ,

$$G = \frac{\dot{m}}{A_c}; \dot{m} = F_{T_o} M_{T_o} = 55000 \text{ kg/h}$$

$$G = \frac{55000}{3600 \cdot 8,6} = 1,776 \text{ kg/(m}^2 \text{ s)}$$

б) Густината на влезната смеса, $\rho_{\text{смеса},o}$. Бидејќи температурата на влезната смеса ќе се менува, тука ќе биде прикажана пресметката само за $T_o = 777 \text{ K}$!

$$T_o = 777 \text{ K} :$$

$$\nu_o = \frac{F_{A_o}}{C_{A_o}}; C_{A_o} = \frac{y_{A_o} P_o}{R T_o} = \frac{0,078 \cdot 1}{0,082 \cdot 777} = 0,001224 \text{ kmol/m}^3$$

$$\nu_o = \frac{137,28}{0,001224} = 112157 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$\rho_{\text{смеса},o} = \frac{\dot{m}}{\nu_o} = \frac{55000}{112157} = 0,49 \text{ kg/m}^3; \left(\rho_o = \frac{M_{\text{смеса}} P_o}{R T_o} \right)$$

в) Вискозитетот на реакционата смеса се пресметува од податоците за вискозитетите на учесниците во реакцијата земени од литературата. На температура од 777 K и 1 atm се добива вредноста $\mu = 3,721 \cdot 10^{-5} \text{ kg/(m} \cdot \text{s)}$ и ќе се претпостави дека нема да се менува со промена на температурата.

За Y се пресметува следнава вредност:

$$Y = \frac{1}{8,6 \cdot 550} \frac{1,776}{0,49 \cdot 0,0045} \frac{(1-0,45)}{0,45^3} \left(1,75 \cdot 1,776 + 150 \frac{(1-0,45)}{0,0045} 3,721 \cdot 10^{-5} \right)$$

$$Y = \frac{0,9768}{0,9504} (3,108 + 0,682) = 3,895 \left(\frac{1}{\text{ms}^2} \right) \quad (9)$$

На крајот се пресметува односот на вкупниот молски проток:

$$F_{To} = F_{Ao} \Sigma \theta_i = F_{Ao} (1 + (0,108 / 0,078) + (0,814 / 0,078))$$

$$= F_{Ao} (1 + 1,384 + 10,436) = 12,82 F_{Ao}$$

$$F_T(X) = \Sigma F_i(X) = F_{To} + F_{Ao} \frac{\Sigma v_i}{(-v_A)} X = F_{Ao} (12,82 - 0,5X)$$

$$\frac{F_T(X)}{F_{To}} = \frac{F_{Ao} (12,82 - 0,5X)}{12,82 F_{Ao}} = (1 - 0,039X) \quad (10)$$

Решенијата за Y и F_T/F_{To} се заменуваат во равенката (3):

$$\frac{dP}{dW} = - \frac{3,895}{1,0133 \cdot 10^5} (1 - 0,039X) \frac{T}{T_o} \frac{P_o}{P}$$

$$\frac{dP}{dW} = -3,845 \cdot 10^{-5} (1 - 0,039X) \frac{T}{T_o} \frac{P_o}{P} \left(\frac{\text{atm}}{\text{kg}_{\text{катализатор}}} \right). \quad (11)$$

Во равенката (11) температурата се заменува во (K), а притисокот во (atm).

Системот диференцијални равенки што треба да се реши се равенките (1), (2) и (3), односно (11) за температура на влезната смеса од 777 K.

За примена на равенката (3) за температура на влезната смеса од 723 K и 823 K се пресметува нова вредност за густина на влезната смеса, односно нова вредност за Y , односно се изведува нова равенка (11).

За решавање на равенките е избран софтверскиот пакет *E-Z Solve*. Се составува следнава програма:

```
//
X'=R/Fao
T'=((204.25*0.1046*(703-T))+(-delta*R))/suma
P'=-3.845*(10^(-5))*(1-0.039*X)*(T/To)*(Po/P)
//
t=W
//
Fao=137.28
delta=-98700-6.551*(T-700)+10.25*0.001*((T^2)-(700^2))
To=777
Po=1
suma=Fao*(sumateta+deltacpiks)
sumateta=336.496+135.65*0.001*T-30.352*0.000001*T*T
deltacpiks=X*(-6.551+20.502*0.001*T-0.00001*T*T)
R=(k1*pA*pB/22.414)*Z/(Y^2)
Z=1-(pC/Kp/pA/(pB^0.5))
Y=1+K2*pA+K3*pC
k1=exp(12.16-(5473/T))
pA=0.078*(1-X)*P/(1-0.039*X)
pB=0.108*(1-0.361*X)*P/(1-0.039*X)
pC=0.078*X*P/(1-0.039*X)
Kp=exp((11300/T)-10.68)
K2=exp(-9.953+(8619/T))
K3=exp(-71.745+(52596/T))
//
```

Крајот на интегрирањето на равенките може да биде ограничен од падот на притисокот! Сепак да видиме дали тоа ќе се случува со количина катализатор од $W = 10000$ kg. Добиени се следниве резултати:

1) $T_o = 504$ °C = 777 K, $P_o = 1$ atm:

- излезна конверзија: $X = 0,835$
- излезна температура: $T = 719,85$ K
- притисок на излезот: $P = 0,506$ atm

$T_{\max} = 822,75$ K на $W = 1800$ kg:

$X|_{T_{\max}} = 0,494$; $P|_{T_{\max}} = 0,926$ atm

2) $T_o = 450\text{ }^{\circ}\text{C} = 723\text{ K}$, $P_o = 1\text{ atm}$:

– излезна конверзија: $X = 0,74$

– излезна температура: $T = 724,65\text{ K}$

– притисок на излезу: $P = 0,522\text{ atm}$

$T_{\max} = 768,8\text{ K}$ на $W = 3600\text{ kg}$:

$X|_{T_{\max}} = 0,4737$; $P|_{T_{\max}} = 0,857\text{ atm}$

3) $T_o = 550\text{ }^{\circ}\text{C} = 823\text{ K}$, $P_o = 1\text{ atm}$:

– излезна конверзија: $X = 0,853$

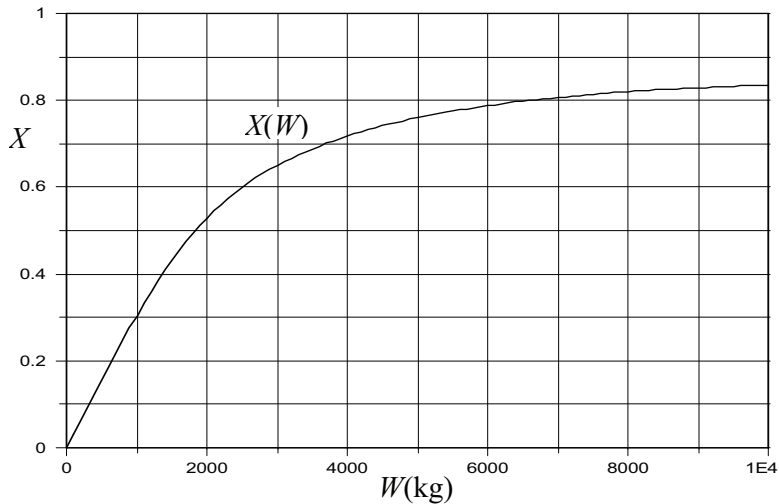
– излезна температура: $T = 719,24\text{ K}$

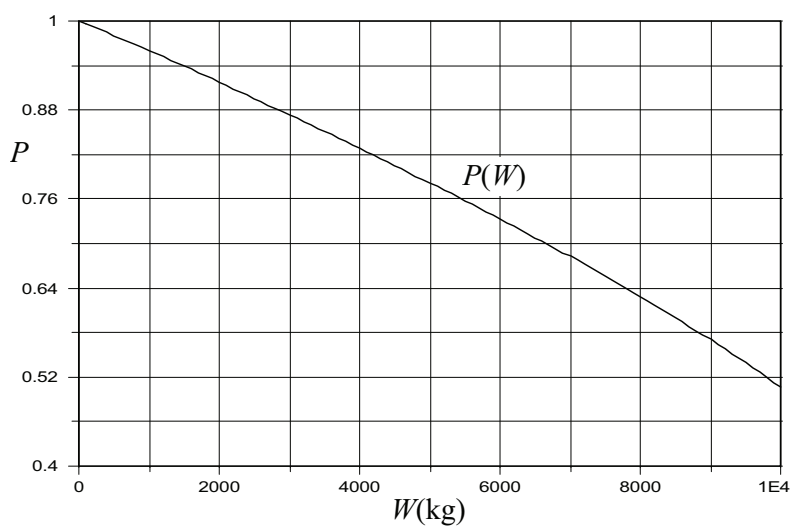
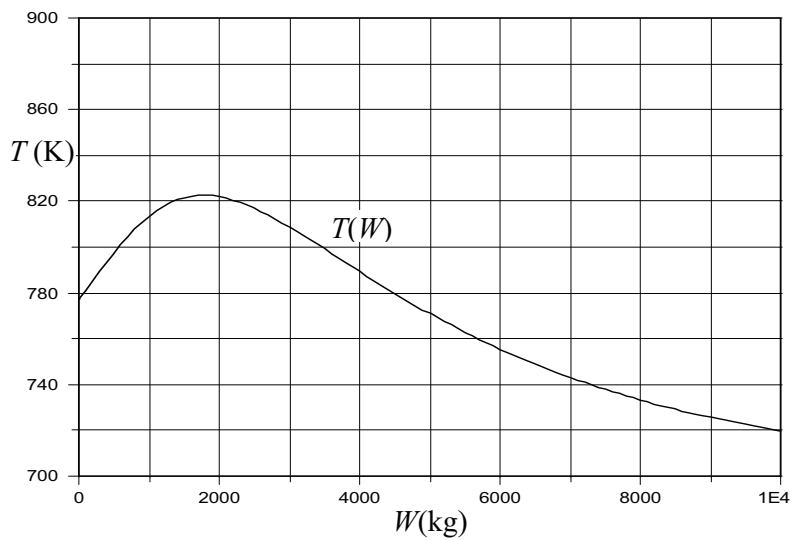
– притисок на излезу: $P = 0,494\text{ atm}$

$T_{\max} = 870,6\text{ K}$ на $W = 1100\text{ kg}$:

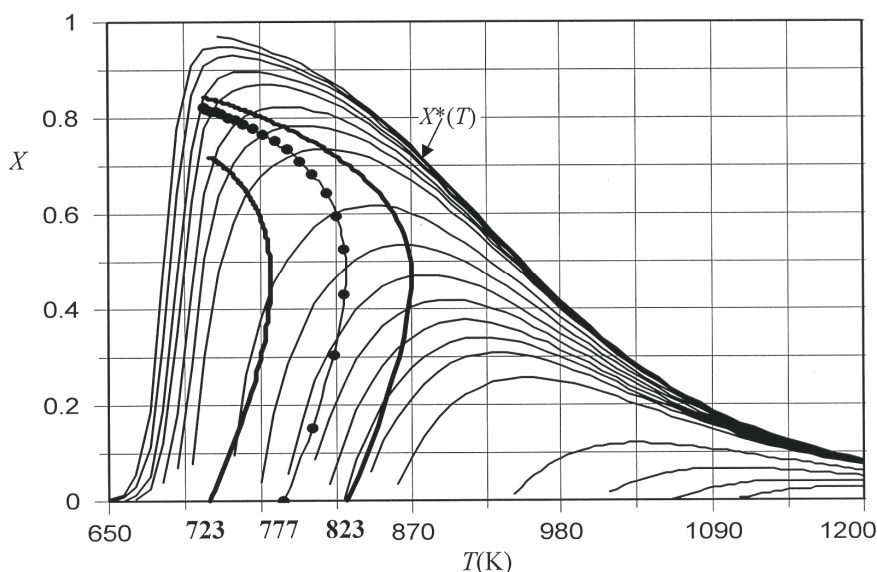
$X|_{T_{\max}} = 0,473$; $P|_{T_{\max}} = 0,953\text{ atm}$

Графичко представување на резултатите
за $T_o = 504\text{ }^{\circ}\text{C} = 777\text{ K}$, $P_o = 1\text{ atm}$:





Операционните линии во реакциониот план $X-T$ за сите три влезни температури се претставени на следниов график:



Како што може да се види од добиените резултати, прикажани прегледно и графички, со иста количина катализатор од $W = 10000$ kg најдобар излезен ефект се постигнува со највисоката влезна температура, $T_o = 823$ K. Операционата линија до $X = 0,473$, што одговара на максимумот на температурата, е во подрачјето каде што брзината на реакцијата расте, односно е висока, а потоа продолжува по максимумите на брзините или во близина на нив! Слично се однесува и операционата линија за $T_o = 777$ K, при што излезниот ефект не е многу различен од случајот со $T_o = 823$ K. Затоа, ако треба да се прави избор, влезната температура од $T_o = 777$ K би била избор за работа на реакторот со размена на топлина!

Пример 5. Катиалиичка дехидрогенација на етилбензен

Дехидрогенацијата на етилбензен до стирен и водород се одвива во цевен реактор со фиксен слој катализатор. Реакцијата е ендотермна и се одвива во присуство на големи количини водна пара. Ова овозможува процесот да се изведува во адијабат-

ски услови: поради големото разредување со водната пареа, без разлика колкаво е приближувањето да рамнотежната адијабатска конверзија, опаѓањето на температурата нема да биде премногу големо.

Да се пресмета потребната количина катализатор за адијабатска работа на реакторот до 40% конверзија на етилбензенот. Исто така да се пресмета колку оваа конверзија е далеку од рамнотежната адијабатска конверзија.

Ако дозволениот пад на притисок низ слојот катализатор е $\Delta P = 0,08 \text{ atm}$, да се пресмета какви мораат да бидат дијаметарот и должината на катализаторскиот слој!

Познати се следниве податоци:

1) Стехиометрија и кинетика:



$$(-r_{\text{EB}}) = k(T) \left(p_{\text{EB}} - \frac{p_{\text{S}} p_{\text{H}_2}}{K(T)} \right) (\text{mol}/(\text{kg}_{\text{кат}} \text{s}))$$

$$p_i (\text{atm}); T (\text{K}):$$

$$k(T) = 3,5 \cdot 10^3 \exp(-10980/T) (\text{mol}/(\text{kg}_{\text{кат}} \text{s atm}))$$

$$K(T) = 8,093 \cdot 10^6 \exp(-15200/T) (\text{atm})$$

2) Влезна смеса во реакторот:

$$F_{\text{EB},o} = 11 \text{ mol/s}; F_{\text{H}_2\text{O}} = 165 \text{ mol/s}$$

$$T_o = 922 \text{ K}; P_o = 2,37 \text{ atm}$$

3) Својствата на реакционата смеса се земаат константни:

$$\rho_{\text{смеса}} = 0,563 \text{ kg/m}^3; \mu_{\text{смеса}} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ kg}/(\text{m} \cdot \text{s});$$

$$C_{P,\text{смеса}} = 2,4 \text{ KJ}/(\text{kg} \cdot \text{K}).$$

4) Топлината на реакција е $\Delta H_r = 126 \text{ KJ/mol}$.

5) Порозноста на катализаторскиот слој е $\phi = 0,5$.

6) Честиците на катализаторот се цилиндрични со дијаметар на еквивалентна сфера $D_p = 7 \text{ mm} = 0,007 \text{ m}$.

7) Густината на катализаторскиот слој е $\rho_{\text{слој}} = 500 \text{ kg/m}^3$.

Решение:

Дехидрогенацијата на етилбензен до стирен е хетерогена каталитичка реакција. Катализаторот е цврст и порозен калиум-карбонат и железен оксид. Од кинетички аспект, во условите во кои се одвива реакцијата, се чини дека не се работи за кинетиката L-H-H-W! Во брзинскиот израз не се појавува именител со адсорпциони рамнотежни константи. Ова може да значи дека сите три хемиски степени (површинска катализа) се брзи и дека нивното влијание се занемарува. Што се однесува до влијанието на физичките степени, односно преносот на маса и топлина низ надворешниот филм и внатре во порите на каталитичките честичи, ако го има, тогаш тоа е вклучено во брзинската константа. Единствено во што сме сигурни е дека позитивните ефекти од присуството на катализаторот исто така се вклучени во брзинската константа. Инаку, овој процес е мултиреакционен. Покрај стиренот се создаваат и други продукти, па според тоа катализаторот ја има и улогата да селектира која реакција ќе биде забрзувана, односно да обезбеди голем досег на главната реакција во која продукти се стиренот и водородот.

Индустриските постројки обично претставуваат повеќе-степени адијабатски слоеви катализатор, со аксијално или радијално струење на реакционата смеса. Реакционата смеса помеѓу два слоја се загрева до иста или различна влезна температура во секој слој.

Потребната количина катализатор за адијабатска работа на реакторот до 40% конверзија на етилбензено, со еден слој, ќе се пресмета само со примена на равенките на молскиот и топлинскиот биланс. Со оглед на претпоставките за брзинскиот израз, ќе се примени базичниот псевдохомоген еднодимензионален модел за дизајн на PBR, а тоа е равенката (206) применета на етилбензено и топлинскиот биланс (208) применет за адијабатска работа. Равенката за пад на притисокот се занемарува, бидејќи дозволениот пад на притисокот е многу мал, помалку од 4% од влезниот притисок.

За да се користи равенката за дизајн во изрази на конверзија, ќе биде потребно парцијалните притисоци во брзинскиот

израз да се заменат преку конверзија. Најнапред ќе составиме стехиометриска таблица:

	$F_{i,o}$	$F_i(\xi)$	$F_i(X)$	$p_i = y_i P$ $p_i = \frac{F_i(X)}{F_T(X)} P$
EB	$F_{EB,o}$	$F_{EB,o} - \xi$	$F_{EB,o}(1-X)$	$p_{EB} = \frac{(1-X)}{(16+X)} P$
S	0	ξ	$F_{EB,o}X$	$p_S = \frac{X}{(16+X)} P$
H_2	0	ξ	$F_{EB,o}X$	$p_{H_2} = \frac{X}{(16+X)} P$
H_2O	$F_{H_2O} = 15 F_{EB,o}$	$15 F_{EB,o}$	$15 F_{EB,o}$	$p_{H_2O} = \frac{15}{(16+X)} P$
Σ	$F_{T0} = 16 F_{EB,o}$	$F_T =$ $= 16 F_{EB,o} + \xi$	$F_T =$ $= F_{EB,o}(16+X)$	$\Sigma p_i = P$

Брзинскиот израз сега ќе ја има следнава форма:

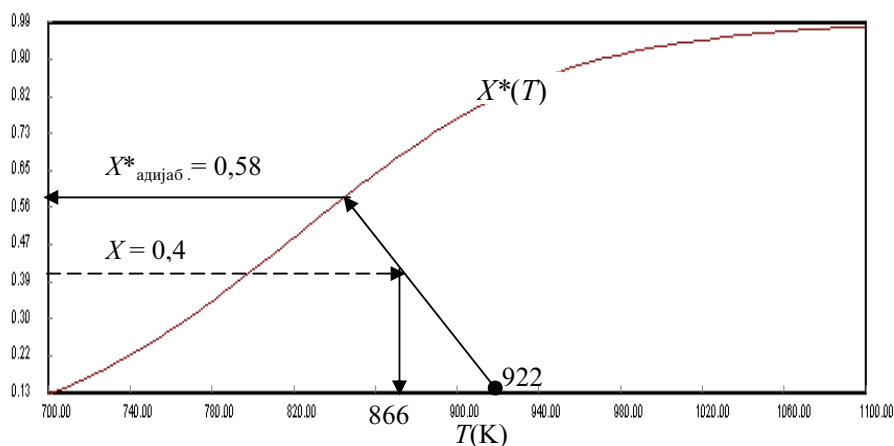
$$(-r_{EB}) = k(T) \left(\frac{(1-X)}{(16+X)} P - \frac{X^2 P^2}{(16+X)^2 K(T)} \right) \text{ (mol/(kg}_{\text{кат}}\text{s))} \quad (1)$$

Изразот за рамноотежна конверзија како функција од температурата ќе го добиеме од брзинскиот израз (1):

$$(-r_{EB}) = 0$$

$$X^* = \frac{-15(K/P) + \sqrt{(15K/P)^2 + 64(K/P)(1+K/P)}}{2(1+K/P)} \quad (2)$$

Пред да се изведат другите пресметки, ќе ја побараме зависноста $X^*(T)$ во поширок температурен интервал. Оваа пресметка може да се направи на различни начини, почнувајќи од оној „точка по точка“ со дигитрон. На графикот што следи е претставена зависноста $X^*(T)$ добиена со примена на POLYMATH. На истиот график е нацртана и адијабатска операциона линија која ќе биде изведена понатаму.



Равенката за дизајн (206) применета на етилбензенот ќе изгледа вака:

$$\frac{dX}{dW} = \frac{(-r_{EB})}{F_{EB,o}}. \quad (3)$$

Равенката (3) ќе ја решиме во комбинација со равенката на топлинскиот биланс. Оваа равенка ќе претставува редуцирана форма на равенката (208). Се избира оваа основна равенка на топлинскиот биланс бидејќи се дадени својствата на смесата како цела и се претпоставуваат константни (големата количина водна пареа ја оправдува ваквата претпоставка). Топлинскиот биланс за адијабатска работа е равенката:

$$v \cdot \rho_{\text{смеса}} C_{P,\text{смеса}} \frac{dT}{dW} = (-\Delta H_r)(-r_{EB}). \quad (4)$$

Понатаму диференцијалната равенка (4) ја комбинираме со равенката (3) и ја решаваме:

$$\begin{aligned} \dot{m} \cdot C_{P, \text{смеса}} \frac{dT}{dW} &= (-\Delta H_r) F_{EB, o} \frac{dX}{dW} \\ \dot{m} &= \sum F_{i, o} M_i = F_{EB, o} M_{EB} + F_{H_2O} M_{H_2O} \\ \dot{m} &= 11 \text{ (mol/s)} \cdot 106 \text{ (g/mol)} + 165 \text{ (mol/s)} \cdot 18 \text{ (g/mol)} \\ \dot{m} &= 4136 \text{ g/s} = 4,136 \text{ kg/s} \\ 4,136 \text{ (kg/s)} \cdot 2,4 \text{ KJ/(kg K)} \frac{dT}{dW} &= -126 \text{ (KJ/mol)} \cdot 11 \text{ (mol/s)} \frac{dX}{dW} \\ T &= T_o - 139,63 X \end{aligned} \quad (5)$$

Равенката (5) е адијабатска операциона линија и е претставена на графикот погоре. Како што се гледа, пресекот на операционата и рамнотежната линија е на $X^*_{\text{адијабатска}} = 0,58$. 40% конверзија на етилбензенот е далеку од оваа вредност!

Равенката за дизајн (3) се комбинира со брзинскиот израз (1) и алгебарската форма на топлинскиот биланс (5), се избира солверот за диференцијални равенки од POLYMATH и 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>
W	0	0	2707	2707
X	0	0	0.3999971	0.3999971
P	2.37	2.37	2.37	2.37
pS	0	0	0.0578045	0.0578045
pEB	0.148125	0.0867078	0.148125	0.0867078
pH2	0	0	0.0578045	0.0578045
FEBo	11	11	11	11
To	922	922	922	922
T	922	866.1484	922	866.1484
k	0.023556	0.0109295	0.023556	0.0109295
K	0.5602399	0.1935062	0.5602399	0.1935062
R	0.0034892	7.589E-04	0.0034892	7.589E-04

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

[1] $d(X)/d(W) = R/FEBo$

Explicit equations as entered by the user

[1] $P = 2.37$

[2] $pS = X \cdot P / (16 + X)$

- [3] $p_{EB} = (1-X) \cdot P / (16+X)$
- [4] $p_{H2} = p_S$
- [5] $FEBo = 11$
- [6] $To = 922$
- [7] $T = To - 139.63 \cdot X$
- [8] $k = 3500 \cdot \exp(-10980/T)$
- [9] $K = 8.093 \cdot (10^6) \cdot \exp(-15200/T)$
- [10] $R = k \cdot (p_{EB} - (p_S \cdot p_{H2}/K))$

Со оваа пресметка е определена потребната количина катализатор со која се обезбедуваат 40% конверзија на етилбензенот под дадените услови. Овие $W = 2707 \text{ kg}$ катализатор треба да се сместат во телото на реакторот. Волуменот на катализаторскиот слој (реакторот) можеме да го пресметаме:

$$V = W / \rho_{\text{слој}} = 2707 / 500 = 5,414 \text{ m}^3.$$

Но колкави треба да бидат дијаметарот и должината на слојот за волуменот да биде $5,414 \text{ m}^3$ и притоа падот на притисокот да не биде поголем од $0,08 \text{ atm}$?

Поради малиот пад на притисокот, како и земените константни вредности за својствата на реакционата смеша, ќе ја користиме равенката за линеарна зависност на притисокот од количината катализатор во комбинација со изразот за фрикционен фактор:

$$-\Delta P = -(P - P_o) = (P_o - P) = f \frac{4 \cdot w^2 \rho_{\text{смеса}}}{\pi \cdot D^2 \rho_{\text{слој}} D_P} W \quad (212 \text{ w})$$

$$f = \frac{(1-\phi)}{\phi^3} \left(1,75 + 150 \frac{(1-\phi)}{R'_e} \right) \quad (213)$$

Од комбинацијата на двете равенки се добива:

$$-\Delta P = P_o - P_L = \frac{(1-\phi)}{\phi^3} \left(1,75 + 150 \frac{(1-\phi) \mu_{\text{смеса}}}{D_P G} \right) \frac{w^2 \rho_{\text{смеса}}}{0,785 \cdot D^2 \rho_{\text{слој}} D_P} W$$

$$-\Delta P = P_o - P_L = \frac{(1-\phi)}{\phi^3} \left(1,75 + 150 \frac{(1-\phi) \mu_{\text{смеса}}}{D_P G} \right) \frac{G^2}{0,785 \cdot D^2 \rho_{\text{слој}} \rho_{\text{смеса}} D_P} W \quad (6)$$

Во равенките (6) е извршена замена на аксијалната со масената брзина. Но бидејќи не е познат дијаметарот на катализаторскиот слој, сега масената брзина треба да се изрази преку дијаметарот и да се замени во равенките (6):

$$G = \frac{\dot{m}}{A_c} = \frac{\dot{m}}{0,785 D^2}$$

$$\begin{aligned} -\Delta P &= P_o - P_L = \\ &= \frac{(1-\phi)}{\phi^3} \left(1,75 + 150 \frac{(1-\phi)\mu_{\text{смеса}} 0,785 D^2}{D_P \dot{m}} \right) \frac{\dot{m}^2}{(0,785 \cdot D^2)^3 \rho_{\text{слој}} \rho_{\text{смеса}} D_P} W \end{aligned} \quad (7)$$

Тоа што единствено не е познато во равенките (6), односно во равенката (7), е дијаметарот на реакторскиот слој. Ако се заменат сите познати нумерички вредности, ќе ја имаме следнава ситуација:

$$-\Delta P = \frac{0,5}{0,5^3} \left(1,75 + 150 \frac{0,5 \cdot 3 \cdot 10^{-5} 0,785 D^2}{0,007 \cdot 4,136} \right) \frac{4,136^2 \cdot 2707}{(0,785 \cdot D^2)^3 0,563 \cdot 500 \cdot 0,007}$$

Како што се гледа, заменетите вредности на десната страна од равенката даваат притисок во $\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s}^2) = \text{Pa}$! Затоа, за да се добие конечна форма на равенката што треба да се реши, дозволениот пад на притисокот треба да се замени вака:

$$\Delta P = 0,08 \text{ atm} = 8106 \text{ Pa} = 8106 \text{ kg}/(\text{m} \cdot \text{s}^2).$$

Со овие замени се добива следнава равенка:

$$-D^6 = 1,463 D^2 + 41,983. \quad (8)$$

Решението на равенката (8) е: $D = 1,9 \text{ m}$.

Должината на катализаторскиот слој е:

$$V = 5,414 \text{ m}^3 = 0,785 \cdot 1,9^2 L \Rightarrow L = 1,91 \text{ m}.$$

Од овие пресметки може да се заклучи дека, за да се минимизира падот на притисокот низ катализаторскиот слој, реакторите со фиксен слој катализатор треба да се куси и со голем дијаметар!

За проверка на решението за димензиите на катализаторскиот слој, сега обратно, кон равенката за дизајн (3) и топлинскиот биланс (5), ќе ја подготвиме линеарната зависност за промена на притисокот и ќе ги решиме заедно.

Равенката (6) се средува:

$$P_o - P = \frac{(1-\phi)}{\phi^3} \left(1,75 + 150 \frac{(1-\phi)\mu_{\text{смеса}}}{D_P G} \right) \frac{G^2}{0,785 \cdot D^2 \rho_{\text{слој}} \rho_{\text{смеса}} D_P} W \quad (6)$$

$$G = \frac{\dot{m}}{A_c} = \frac{4,136 \text{ kg/s}}{0,785 \cdot 1,9^2 \text{ m}^2} = 1,46 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$$

$$P_o - P = \frac{0,5}{0,5^3} \left(1,75 + 150 \frac{0,5 \cdot 3 \cdot 10^{-5}}{0,007 \cdot 1,46} \right) \frac{1,46^2}{0,785 \cdot 1,9^2 \cdot 500 \cdot 0,563 \cdot 0,007} W$$

до равенката

$$P = P_o - 3,008 W \text{ (kg}/(\text{m} \cdot \text{s}^2))$$

$$P = P_o - \frac{3,008}{1,0133 \cdot 10^5} W = P_o - 2,97 \cdot 10^{-5} W \text{ (atm)} \quad (9)$$

Равенките (3), (5) и (9) се решени со POLYMATH и се добиени 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>
W	0	0	2750	2750
X	0	0	0.4000772	0.4000772
P	2.37	2.288325	2.37	2.288325
pS	0	0	0.0558233	0.0558233
pEB	0.148125	0.083708	0.148125	0.083708
pH2	0	0	0.0558233	0.0558233
FEBo	11	11	11	11
To	922	922	922	922
T	922	866.13722	922	866.13722
k	0.023556	0.0109277	0.023556	0.0109277
K	0.5602399	0.1934624	0.5602399	0.1934624
R	0.0034892	7.387E-04	0.0034892	7.387E-04

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

[1] $d(X)/d(W) = R/FEBo$

Explicit equations as entered by the user

[1] $P = 2.37 - 0.0000297 \cdot W$

[2] $pS = X \cdot P / (16 + X)$

[3] $pEB = (1 - X) \cdot P / (16 + X)$

[4] $pH2 = pS$

[5] $FEBo = 11$

[6] $To = 922$

[7] $T = To - 139.63 \cdot X$

[8] $k = 3500 \cdot \exp(-10980/T)$

[9] $K = 8.093 \cdot (10^6) \cdot \exp(-15200/T)$

[10] $R = k \cdot (pEB - (pS \cdot pH2/K))$

Од анализа на добиените резултати произлегува дека треба да се нагласат две работи:

1) Падот на притисокот малку влијае на потребната количина катализатор за иста конверзија:

$$W = 2750 \text{ kg наспроти } W = 2707 \text{ kg.}$$

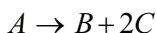
2) Падот на притисокот е навистина $\Delta P = 2,370 - 2,288 = 0,082 \text{ atm}$, иако потребната количина катализатор е малку поголема! Ова значи дека ΔP низ $W = 2707 \text{ kg}$ би бил и помалку од $0,08 \text{ atm}$!

Пример 6. Фактор на ефективност η

Реакција на декомпозиција од втор ред се одвива во гасна фаза, изотермно на 250°C , во цевен реактор со фиксен слој катализатор. Катализаторот се честици со дијаметар од 4 mm . Реакцијата е лимитирана од внатрешната дифузија. Во реакторот влегува чист реактант со брзина од $w_{\text{влез}} = 3 \text{ m/s}$, на температура $T = 250^\circ\text{C}$ и притисок $P = 500 \text{ kPa}$. По експериментален пат, со многу помали честици од 4 mm , определена е константата на висинската брзина на реакција, k . Најдено е дека на температура од 250°C изнесува: $k = 0,05 \text{ (dm}^3)^2 / (\text{g}_{\text{кат}} \cdot \text{s} \cdot \text{mol})$. Да се пресмета должината на катализаторскиот слој за да се постигнат 80% конверзија на реактантот, со изотермна работа на реакторот.

Дополнителни информации:

1) Кинетика (вистинска брзина на реакција):



$$(-r_A)_{\text{вистинска}} = k C_A^2 \text{ (mol}_A\text{/(g}_{\text{кат}} \cdot \text{s))} ; C_A \text{ (mol}_A\text{/m}^3\text{)}$$

$$k = 0,05 \text{ dm}^6\text{/(g}_{\text{кат}} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}_A) = 0,05 \cdot 10^{-6} \text{ m}^6\text{/(g}_{\text{кат}} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}_A)$$

2) Густина на каталитичките честици: $\rho_P = 2 \cdot 10^6 \text{ (g}_P\text{/m}^3\text{)}$

3) Порозност на катализаторскиот слој: $\phi = 0,4$.

4) Коэффициентот на ефективна дифузивност во честиците:

$$D_e = 8,66 \cdot 10^{-8} \text{ (m}^2\text{/s)} \equiv \text{m}_f^3\text{/(m}_P \cdot \text{s))}.$$

5) Внатрешна специфична површина: $S_g = 400 \text{ (m}^2\text{/g}_P\text{)}$.

Решение:

За решавање на овој проблем, со оглед на дифузионите ограничувања внатре во каталитичките честици, ќе се примени хетерогениот еднодимензионален модел. Бидејќи влијанието на надворешната дифузија може да се занемари, што значи дека условите на површината на каталитичките честици се како во струјата на реакционата смеса околу нив, соодветно ќе се примени само равенката (218) за изотермна работа, во комбинација со равенката (226). Соодветно, затоа што равенката (218) е поставена за услови на константен волуменски проток на реакционата смеса, што не е случај во овој проблем. Ќе се примени аналогна равенка на равенката (218), а тоа е равенката (205) со корекција во однос на брзинскиот израз. Во равенката (205) брзинскиот израз се однесува на вистинската брзина на реакција (само хемиските степени), при што концентрациите внатре во честиците се исти во секоја внатрешна позиција и еднакви на оние во струјата на реакционата смеса околу нив. Затоа примената на равенката (205) е можна под услов да се земат предвид концентрациските градиенти во честицата, а тоа на наједноставен начин се прави со примена на факторот на ефективност на честиците, η .

Равенката за дизајн на реакторот и за разгледуваната реакција, чија брзина е лимитирана од отпорите на внатрешната дифузија, ќе изгледа вака:

$$-\frac{dF_A}{dW} = (-r_A)_{\text{вкупна}} = \eta (-r_A)_{\text{вистинска}} \quad (1)$$

Во равенката (1): W е маса на катализаторскиот слој; $(-r_A)_{\text{вкупна}}$ е брзина на реакција која ги вклучува дифузионите отпори внатре во честиците и може да се изрази и како $(-r_A)_{\text{средна}}$, што ќе сугерира дека се однесува на средни концентрации на ниво на честица; $(-r_A)_{\text{вистинска}}$ е брзина на реакција која ги вклучува само хемиските степени и се однесува на концентрации како во струјата на реакционата смеса околу каталитичките честици. Двете страни од равенката (1) се однесуваат на единица маса катализаторски слој.

Понатаму или ќе се определиме за подготовка на равенката (1) во изрази со аксијална координата и конверзија или ќе подготвуваме комбинација од стехиометрија и брзинскиот израз, или пак ќе го определуваме факторот на ефективност. По овој редослед:

Равенката (1) во изрази со аксијална координата z и степен на конверзија X се подготвува на следниов начин:

$$\begin{aligned} W &\equiv W_{\text{кат}} = V_{\text{слој}} \rho_{\text{слој}} = A_c \rho_{\text{слој}} z \\ dW &= A_c \rho_{\text{слој}} dz \\ w_{\text{влез}} &= \frac{v_o}{A_c} \equiv w \\ F_A &= F_{Ao} (1 - X) \\ dF_A &= -F_{Ao} dX \\ (-r_A)_{\text{вистинска}} &\equiv (-r_A) = k C_A^2 \end{aligned} \quad (2)$$

Со комбинирање на равенката (1) и изразите (2) се добива:

$$\frac{dX}{dz} = \frac{A_c \rho_{\text{слој}}}{F_{Ao}} \eta (-r_A) \quad (3)$$

За да се добие конечна форма на равенката (3), потребно е најмалку концентрацијата на реактантот A да се изрази преку конверзија (само неговата концентрација е во брзинскиот израз!). Ќе ја составиме целата стехиометриска таблица:

	F_{io}	$F_i(\xi)$	$F_i(X)$	$C_i(X)$
A	F_{Ao}	$F_{Ao} - \xi$	$F_{Ao}(1 - X)$	$C_A = C_{Ao} \frac{(1 - X)}{(1 + 2X)}$
B	0	ξ	$F_{Ao}X$	$C_B = C_{Ao} \frac{X}{(1 + 2X)}$
C	0	2ξ	$2F_{Ao}X$	$C_C = C_{Ao} \frac{2X}{(1 + 2X)}$
Σ	$F_{To} = F_{Ao}$		$F_T = F_{Ao}(1 + 2X)$	
$v = v_o(1 + \varepsilon X); \varepsilon = y_{Ao} \frac{\Sigma v_i}{-v_A} = 1 \frac{1 + 2 - 1}{1} = 2;$ $v = v_o(1 + 2X); C_i(X) = \frac{F_i(X)}{v(X)}$				

Брзинскиот израз преку конверзија е:

$$(-r_A) = k C_A^2 = k C_{Ao}^2 \frac{(1 - X)^2}{(1 + 2X)^2}. \quad (4)$$

Сега се комбинира равенката (3) со изразите (2) и (4):

$$\frac{dX}{dz} = \frac{A_c \rho_{\text{слој}}}{F_{Ao}} \eta k C_{Ao}^2 \frac{(1 - X)^2}{(1 + 2X)^2}; \quad w = \frac{v_o}{A_c} = \frac{F_{Ao} / C_{Ao}}{A_c}$$

$$\frac{dX}{dz} = \eta k \frac{1}{w} \rho_{\text{слој}} C_{Ao} \frac{(1 - X)^2}{(1 + 2X)^2}. \quad (5)$$

Равенката (5) е равенка за дизајн на реакторот. Ќе можеме да ја решиме ако претходно се определи вредноста на факторот на ефективност на каталитичките честици. За оваа цел треба да се потсетиме на поглавјето 4.3: за реакција со кинетика од степенски вид, и тоа од втор ред, модулот на Thiele се пресметува со изразот (137) и потоа, зависно од неговата вредност, се пресметува факторот на ефективност.

Изразот (137) гласи вака:

$$\phi_{N,2} = L_e \sqrt{\frac{3}{2} C_{As} \frac{k_v}{D_e}}. \quad (137)$$

Во равенката (137) еквивалентната должина за сферични честици е $1/3$ од радиусот (израз (131)). Но компликацијата е следнава: како што се гледа, модулот на Thiele за изотермна работа на реакторот и изотермни честици ќе зависи од концентрацијата на реактантот на површината на каталитичките честици, C_{As} ! Бидејќи надворешната дифузија нема влијание врз брзината на реакцијата, оваа концентрација се заменува со концентрацијата каква што е во реакционата смеса што струи околу честичите, C_A . Но, од друга страна, оваа концентрација ќе се менува со положбата во реакторот. Ова значи дека и модулот на Thiele ќе се менува со положбата во реакторот! Дополнително, брзинската константа во изразот (137) се однесува на единица волумен каталитичка честица, додека податокот со кој располагаме се однесува на единица маса катализатор. Врската помеѓу овие два начина на изразување на константата е:

$$k_v (\text{m}_f^6/(\text{m}_P^3 \cdot \text{s} \cdot \text{mol})) = k (\text{m}_f^6/(\text{g}_P \cdot \text{s} \cdot \text{mol})) \cdot \rho_P (\text{g}_P/\text{m}_P^3).$$

Конечно, изразот што ќе се користи за пресметка на модулот ќе гласи вака:

$$\begin{aligned} \phi_{N,2,\text{сфера}} &\equiv \phi_{\text{сфера}} = \frac{R_P}{3} \sqrt{\frac{3}{2} C_A \frac{k \rho_P}{D_e}} \\ \phi_{\text{сфера}} &= \frac{R_P(\text{m}_P)}{3} \sqrt{\frac{3}{2} C_A(\text{mol}/\text{m}_f^3) \frac{0,05 \cdot 10^{-6} (\text{m}_f^6/(\text{g}_P \cdot \text{s} \cdot \text{mol})) \cdot 2 \cdot 10^6 (\text{g}_P/\text{m}_P^3)}{8,66 \cdot 10^{-8} (\text{m}_f^3/(\text{m}_P \cdot \text{s}))}} \\ \phi_{\text{сфера}} &= \frac{2 \cdot 10^{-3} (\text{m}_P)}{3} \sqrt{\frac{3}{2} C_A \frac{0,05 \cdot 10^{-6} \cdot 2 \cdot 10^6}{8,66 \cdot 10^{-8}} \left(\frac{1}{\text{m}_P^2} \right)} \\ \phi_{\text{сфера}} &= 0,8774 \sqrt{C_A}. \end{aligned} \quad (6)$$

Изразот (6) ќе се користи за пресметка на модулот на Thiele, при што C_A ќе се заменува во (mol/m^3) и ќе зависи од положбата во реакторот.

Како ќе се пресметува η ? Како резултат на променливиот модул со положбата во реакторот (изразот (6)), ќе се менува и факторот на ефективност! Според тоа, равенката (5) не ќе може да се реши без израз за фактор на ефективност како функција од C_A ! Наједноставен начин за решавање на оваа равенка е да се примени нумеричка интеграција со поголем број чекори. При тоа, зависно од вредноста на модулот на Thiele, за пресметка на η ќе се користи соодветна корелација помеѓу нив: (1) кога е $\phi \geq 5,0$, $\eta = 1/\phi$; (2) кога $\phi \rightarrow 0$, $\eta \rightarrow 1$; (3) за вредности на модулот во преодната област, $\phi = 1,0 \div 5,0$, приближните вредности за η ќе ги прочитаме од сликата 7.

Нумеричката интеграција на равенката (5) ќе се изведе со примена на следнава равенка:

$$L = \frac{w}{k \rho_{\text{слој}} C_{Ao}} \sum_{i=1}^{i=n} \left[\frac{1}{\eta_i} \left(\frac{(1+2X)^2}{(1-X)^2} \right)_i \right]_{\text{средна}} \cdot \Delta X_i. \quad (7)$$

Во равенката (7) ќе ги внесеме следниве замени:

$$K_i = \frac{k \rho_{\text{слој}} C_{Ao}}{w} \eta_i = \frac{(0,05 \cdot 10^{-6}) \cdot (1,2 \cdot 10^6) \cdot 115}{3} \eta_i = 2,3 \eta_i \quad (8)$$

$$\rho_{\text{слој}} = \rho_P (1 - \phi) = 2 \cdot 10^6 (1 - 0,4) = 1,2 \cdot 10^6 (\text{g}_P / \text{m}_{\text{слој}}^3 \equiv \text{g}_{\text{кат}} / \text{m}_{\text{слој}}^3)$$

$$C_{Ao} = \frac{P_o}{RT_o} = \frac{500 \cdot 10^3 \text{ Pa}}{8314,34 \text{ m}^3 \text{ Pa} / (\text{K} \cdot \text{kmol}) \cdot (250 + 273) \text{ K}}$$

$$C_{Ao} = 0,115 \text{ kmol}/\text{m}^3 = 115 \text{ mol}/\text{m}^3$$

$$Y_i = \left(\frac{(1-X)^2}{(1+2X)^2} \right)_i \quad (9)$$

$$L = \sum_{i=1}^{i=n} \left[\frac{1}{K_i} \frac{1}{Y_i} \right]_{\text{средна}} \cdot \Delta X_i \quad (10)$$

Решението на равенката (7) односно (10) е изведено со 8 прирасти на конверзијата и е дадено на следната табела:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	X	C_A	ϕ_i	η_i	K_i	Y_i	$\frac{1}{K_i} \frac{1}{Y_i}$	$\left(\frac{1}{K_i} \frac{1}{Y_i} \right)_{\text{ср.}}$	ΔX_i	9×10
1	0	115	9,41	0,106	0,244	1	4,102			
2	0,1	86,25	8,15	0,123	0,283	0,5625	6,284	5,193	0,1	0,5193
3	0,2	65,71	7,11	0,141	0,324	0,3265	9,444	7,864	0,1	0,7864
4	0,3	50,31	6,22	0,161	0,370	0,1914	14,109	11,775	0,1	1,1775
5	0,4	38,33	5,43	0,184	0,423	0,1111	21,268	17,688	0,1	1,7688
6	0,5	28,75	4,70	0,213	0,490	0,0625	32,653	26,960	0,1	2,6960
7	0,6	20,91	4,01	0,240	0,552	0,0331	54,731	43,692	0,1	4,3692
8	0,7	14,37	3,33	0,290	0,667	0,0156	96,106	75,418	0,1	7,5418
9	0,8	8,846	2,61	0,350	0,805	0,0059	210,55	153,327	0,1	15,333
$L = \sum_{i=1}^{i=8} \left[\frac{1}{K_i} \frac{1}{Y_i} \right]_{\text{средна}} \cdot \Delta X_i = 34,192 \text{ m}$										
Забелешки: (1) C_A е пресметувана согласно со стехиометриската таблица. (2) Модулот на Thiele е пресметуван со изразот (6). (3) Од број 1 до 5 η е пресметуван како реципрочна вредност од ϕ, додека од број 6 до 9 η_i е читан од сликата 7. (4) K_i и Y_i се пресметувани согласно со замените (8) и (9).										

Со избраниот метод за пресметка на должината на катализаторскиот слој во реакторот за постигнување 80% конверзија на реактантот е добиена вредноста $L \cong 34 \text{ m}$. Со оглед на големиот пад на брзината на реакцијата по $X > 0,5$ (види го во табелата движењето на вредностите за Y_i), последните три собироци во колоната 11 значително влијаат на вредноста за потребната должина на катализаторскиот слој. Веројатно решението со повеќе чекори би дало поточен и помал резултат!

Ако проблемот го решаваме со средна вредност за η , или пак со вредност пресметана со влезната или излезната концентрација, ситуацијата би била следнава:

$$X = 0,8: C_A = C_{A0} = 115; \phi_o = 9,41; \eta_o = 0,106; L \cong 80 \text{ m}$$

$$X = 0,8: C_A = C_{A,\text{излез}} = 8,846; \phi_{\text{излез}} = 2,61; \eta_{\text{излез}} = 0,35; L \cong 25 \text{ m}$$

$$X = 0,8: C_A = C_{A,\text{средна}} \cong 62; \phi_{\text{средна}} = 6,91; \eta_{\text{средна}} = 0,145; L \cong 60 \text{ m}$$

Пресметките се изведени со решавање на равенката (3) за избраните вредности на модулот на Thiele, односно факторот на ефективност. Што се однесува до зголемувањето на факторот на ефективност од влезот до излезот на реакторот, тоа е согласно со намалувањето на модулот (изразот (6)) со намалување на концентрацијата на реактантот (факторот на ефективност расте со намалување на модулот). Конечно, земањето константна вредност за факторот на ефективност би дало погрешен, и тоа значително погрешен, резултат!

5.4. Деактивација на катализаторот и работата на реакторите

Во поглавјата 3 и 4 од овој четврти дел вниманието беше насочено на кинетиката (механизам и брзински изрази) на каталитичките реакции во цврсти порозни катализатори, додека во ова поглавје, во деловите 5.1 до 5.3 е анализирана работата на избраниот тип реактори и се прикажани неколку примери. Во сите овие поглавја се претпоставува дека активноста на катализаторот за цело време на работа на реакторот или за цел негов живот останува непроменета. Со други зборови, се претпоставуваше дека вкупната концентрација на активните места достапни за реакција, C_t , не се менува со времето. Но, и покрај напредокот во дизајнот на катализаторите (нови и постојни), **активносџа на сџџе катиализаџори се намалува со времџџо** (со употребата). Брзината со која овој процес се случува може да биде многу голема (на пример брзата деактивација на катализаторите за крекување на јаглеводородите) или пак многу бавна (на пример железниот катализатор во процесот на синтеза на амонијак може да се користи со години без видлива загуба на активноста). Што и да е случајот, за загубата на активноста на катализаторот

мора да се води сметка и за нормално одвивање на процесот мора да се преземаат акции како што се регенерација или периодична замена на катализаторот. Бидејќи ова се скапи интервенции, вниманието во реакторското инженерство е насочено кон наоѓање начини деактивацијата да се минимизира.

Од аспект на дизајн на каталитичките реактори, кога деактивацијата ја менува перформансата на катализаторот, таа мора да биде вклучена во дизајнот на некој и одреден начин. Оваа потреба го подигнува нивото на комплексност, бидејќи брзинскиот израз кој ги вклучува ефектите од различни физички и хемиски степени веќе е комплексен. Кога активноста на катализаторот не се менува, брзината на каталитичката реакција се претставува како зависност од температурата и составот на свој специфичен начин (кинетиката L-H-H-W или на Eley-Rideal или комбинација со факторите на ефективност) и кај проточните реактори не зависи од времето. Деактивацијата на катализаторот обично се вклучува во брзинскиот израз преку квантитативно изразување на зависноста на активноста на катализаторот од времето. Слично како композицијата на изразите за брзина на реакција преку одвоени функции од температурата и составот, и активноста на катализаторот може во брзинскиот израз да се вклучи како одвоена функција од времето. Или пак во изразот за брзина на реакција активноста на катализаторот да се најде во заедничка алгебарска форма за зависност на брзината на реакција од температурата, составот и времето. Кога првото е случај, кинетиката на реакцијата и временската промена на активноста на катализаторот можат да се студираат одвоено. Во ова поглавје ќе бидат прикажани само ситуации со брзина на реакција која деактивацијата на катализаторот ја вклучува како одвоена функција од времето. Оттука, *активноста на катализаторот, a , во време t* ќе претставува однос на брзината на реакцијата во тоа време и брзината на реакцијата во времето нула (или како за свеж катализатор):

$$a(t) = \frac{(-r_A)(t)}{(-r_A)(t=0)}. \quad (232)$$

Брзината на реакција, $(-r_A)$, во релацијата (232) може да се однесува на која било база за единица реакционен простор (масата на катализаторот, волуменот на катализаторскиот слој, меѓуфазната површина итн. – види го поглавјето 5.1). Во равенката за дизајн на реакторот или во молските биланси на учесниците во каталитичката реакција во дадениот тип реактор, за брзински израз ќе се замени:

$$\begin{aligned}(-r_A) &= a(t) \cdot (-r_A)(t=0) \\ (-r_A)(t=0) &= f(T, C_A, C_B, \dots) \\ (-r_A) &= a(t) \cdot f(T, C_A, C_B, \dots)\end{aligned}\tag{233}$$

Временската промена на активноста на катализаторот всушност е брзината на неговата деактивација. Алгебарската форма на оваа зависност најчесто е степенска функција од активноста на катализаторот, иако може да ги вклучува и концентрациите на учесниците во реакцијата, и функција од температурата. Што се однесува до кинетиката на реакцијата во однос на свеж катализатор, тоа се веќе познатите изрази изведени во поглавјата 3 и 4.

Брзината на деактивација на катализаторот, како општа форма, се изразува вака:

$$r_d = -\frac{da}{dt} = f_1[a(t)] \cdot k_d(T) \cdot f_2(C_A, C_B, \dots).\tag{234}$$

Посебните форми на изразот (234) ќе бидат дадени во посебните категории деактивација.

Во класичната категоризација, загубата на каталитичката активност на катализаторите се дели на:

- деактивација поради создавање „кокс“ или, поопшто, деактивација поради создавање депозити врз активните места;
- деактивација поради синтерување;
- деактивација со труење на катализаторот.

5.4.1. Деактивација со создавање „кокс“

Овој процес се случува кога некои соединенија/компоненти присутни во реакторот (реактанти, продукти, интермедии, други) создаваат депозити или „кокс“ на површината на катализаторот. На овој начин и на надворешната и на внатрешната површина на порозниот катализатор активните места се блокираат, а со времето дури и целата површина може да се покрие со слој од „кокс“. Најчеста форма на ваква деактивација на катализаторот е со создавање депозити од јаглородни соединенија, односно кокс, од каде и потекнува терминот деактивација со создавање „кокс“. Карактеристични се реакциите што вклучуваат јаглеродороди, а депозитите можат да бидат слоест графит, високомолекуларни полициклични аромати (катран), полимерни агрегати и метални карбиди. Формата и дебелината на создадениот „кокс“ зависи од типот на катализаторот, температурата и парцијалниот притисок на компонентата што ќе создава депозит. Особено склони кон создавање „кокс“ се киселите катализатори.

Најдено е дека количината создаден „кокс“, или депозит C , на површината на катализаторот е степенска функција од времето,

$$C_C = At^n. \quad (235)$$

Во изразот (235) A и n се експериментални параметри и главно зависат од видот и условите на влезната смеса во реакторот. За врската помеѓу концентрацијата на „коксот“ на површината, C_C , и активноста на катализаторот, a , се користат повеќе изрази, сите со емпириски карактер. Еве некои од најкарактеристичните:

$$a = \frac{1}{C_C^p + 1} \quad (236)$$

$$a = \exp(-\alpha_1 C_C) \quad (237)$$

$$a = \frac{1}{\alpha_2 C_C + 1} \quad (238)$$

Вредностите на параметрите во изразите (235)–(238) се со емпириски карактер. Податоците за нив можат да се најдат во соодветна литература.

За да се минимизира создавањето „кокс“, реакторите работат со кусо време на задржување, со струја богата со водород и при високи притисоци. Регенерацијата на овие катализатори обично се изведува со гасификација или согорување на создадениот депозит, односно „кокс“.

Создавањето депозити битно ја менува перформансата на катализаторот, но и кинетиката на самата реакција. Се случува создадените депозити значително да ги намалат димензиите на порите, дури и да ги блокираат, така што внатрешната дифузија станува доминантен ограничувачки брзински степен со големи вредности на модулот на Thiele и согласно со тоа со мали вредности за факторите на ефективност. Затоа дизајнот на реакторите за реакциите со средна и брза деактивација на катализаторот поради создавање депозити, на одреден начин отстапува од моделот за цевен реактор со фиксен слој катализатор. Ќе станува збор за реактори со флуидизиран слој катализатор (може да се моделираат како идеален каталитички CSTR) или пак за цевни реактори во кои катализаторските честички се движат низ реакторот со иста или различна брзина од брзината на реакционата смеса.

5.4.2. Деактивација поради синтерување

Кога катализаторот е подолго време изложен на високи температури (на реакционата смеса), можноста за синтерување и со тоа смалување на активноста на катализаторот и загуба на активната површина е многу веројатна. Синтерувањето е резултат на агломерација и растење на металните кристали на површината на металните катализатори, или пак на површината на носачот на металните катализатори. Кога синтерувањето се случува на површината, поради агломерација на поединечните активни места во едно поголемо, металните атоми под површината на големото активно место остануваат неискористени. Кај порозните катализатори поради синтерување порите на катализаторот можат да се стеснат или дури и да се затворат и со тоа да

се изгуби значителна активна површина. Ограничувањето на температурата на системот во реакторот, заради превенирање на синтерувањето, се прави согласно со точките на топење на металните катализатори: горната граница е $1/2$ од точката на топење, додека долната граница е $1/3$ од точката на топење на металниот катализатор. Втората граница се применува кога во системот е вклучена и водна пара. Друг начин да се намали или превенира синтерувањето, е со додавање мали количини стабилизатори (супстанции со висока точка на топење). Често користени стабилизатори се хром, магнезиум или алуминиум. Пример за деактивација на катализаторот поради синтерување е процесот на реформинг на хептан во присуство на порозен Pt-Al₂O₃-катализатор.

За брзината на деактивација на катализаторот поради синтерување најчесто се користи степенска зависност од втор ред,

$$r_d = k_d a^2 = -\frac{da}{dt}. \quad (239)$$

Активноста на катализаторот во време t се добива со интегрирање на равенката (239):

$$a = \frac{1}{1 + k_d t}. \quad (239)$$

Константата на брзина на деактивација со синтерување зависи од температурата согласно со Arrhenius-овата експоненцијална форма. Кога енергијата на активацијата на ваков процес е голема, синтерувањето е значително и потребно е да се превенира. Во примерот со каталитички реформинг на хептанот, активационата енергија за деактивацијата со синтерување е од редот 70000 cal/mol.

5.4.3. Деактивација со труење на катализаторот

Под терминот труење на катализаторот се подразбира процес со кој неповратно се губат активни центри поради силна хемисорпција на молекулите на отровите на катализаторот (блокирање на активни центри) или пак поради нивна модификација.

Отрови можат да бидат некои нечистотии во влезните струи или пак самите реактанти или продукти во комплексните реакциони системи. Се разликуваат три главни групи отрови на катализаторите: 1) молекули со реактивен хетероатом (на пример сулфур); 2) молекули со двојна врска помеѓу атомите (на пример незаситени јаглеводороди); 3) метални компоненти или метални јони (на пример Hg, Pd, Bi, Sn, Cu, Pb).

Типичен пример за првата група отрови се некои соединенија што содржат сулфур и се наоѓаат во мали количини во влезните струи. Бидејќи отстранувањето на овие соединенија од влезните струи е скапо, се балансира со намалувањето на активноста на катализаторот во процесот во кој тие учествуваат. Брзината на деактивација на катализаторот со овој тип отрови е нивната брзина на адсорпција врз активните центри. Следователно, брзината на деактивација на катализаторот ќе зависи од концентрацијата на отровот во реакционата смеса, C_P , и од концентрацијата на слободни активни центри. Поради иреверзибилното блокирање на активните центри со отровите, концентрацијата на слободни активни центри ќе се намалува и всушност таа ќе ја определува активноста на катализаторот. Во билансот на активни центри, според тоа, треба да се вклучат и оние врз кои се адсорбирани молекулите на отровот на катализаторот. Врз база на овој квалитативен опис, брзината на деактивација на катализаторот со отровот P ќе биде:

$$-\frac{da}{dt} = a(t)k_d C_P. \quad (240)$$

За регенерација на катализаторите затруени со сулфур, односно за раскинување на врската сулфур–метал (активно место), се користи третманот со водна пареа на висока температура (обратно ова може да предизвика ефекти на синтерување!) или пак подолго продувување на катализаторот на средни температури со струја која не содржи сулфур.

Кога главниот реактант е и отров за катализаторот тоа значи дека, паралелно со случувањето на реакцијата, дејствува и како отров адсорбирајќи се неповратно на активните центри. На овој начин количината блокирани активни центри расте со времето, а со тоа се намалува активноста на катализаторот. Ана-

логна ситуација имаме и тогаш кога продуктот на реакцијата се однесува и како отров за катализаторот. Брзината на деактивација на катализаторот во двата случаја ќе зависи од активноста на катализаторот и од концентрацијата на реактантот отров или продуктот отров. Изразот за брзината е аналоген на изразот (240). Разликата е во тоа што концентрацијата на отровот во изразот (240) се заменува со концентрацијата на реактантот отров или продуктот отров. За повеќе каталитички процеси во кои се случува труење на катализаторот со учесниците во реакцијата се користат следните емпириски форми:

$$a = 1 - \beta_o t \quad (241)$$

$$a = \exp(-k_d t) \quad (242)$$

Типичен претставник на третата група отрови е оловото во бензините и катализаторот што се користи за редукација на азотните оксиди и јаглеродниот моноксид во издувните автомобилски гасови, кои се создаваат при согорување на бензинот.

Дали ќе се користат емпириските изрази за временската промена на активноста на катализаторот или пак диференцијалната равенка за брзината на деактивација на катализаторот, ќе зависи од тоа што имаме на располагање. Во секој случај, сите се со емпириски карактер.

5.4.4. Алгоритам за дизајн на каталитички реактори со присутна деактивација на катализаторот

Кога деактивацијата на катализаторот за време на работа на реакторот не е занемарлива, таа мора да се земе предвид при дизајн на реакторите или при анализа на нивната работа. Алгоритамот за оваа процедура е ист со веќе применетиот во примерите во поглавјето 5.3. Потребен е само уште еден дополнителен чекор, а тоа е изразот за брзина на деактивација на катализаторот. Равенката (232) или (233) ја покажува потребата од овој чекор. Брзинскиот израз за каталитичка реакција, што ќе се појави во равенките за дизајн на одреден тип каталитички реактор, мора да ја вклучува активноста на катализаторот. Таа може да биде содржана во брзинскиот израз како алгебарска форма

$a(t)$ или пак кон равенката за дизајн да се додаде диференцијална форма на брзината на деактивација, на пример како равенката (234). Облиците на временската промена на активноста на катализаторот или на равенките за брзина на деактивација ќе зависат од типот на деактивација на катализаторот.

Секвенцијата од чекори што го сочинуваат алгоритмот за пресметка на реакторите со деактивација на катализаторот е:

- 1) молски биланс,
- 2) израз за брзина на каталитичка реакција,
- 3) равенка за брзина на деактивација на катализаторот,
- 4) стехиометрија,
- 5) комбинација на претходните степени,
- 6) решавање на равенката/равенките за дизајн.

За неизотермна работа на реакторот, се разбира, се додава и топлинскиот биланс за реакторот.

За релацијата основен тип каталитички реактор – деактивација на катализаторот може да се каже следново:

1) Кога *шаржен реактор* работи со катализатор што се деактивира со времето на реакцијата, станува збор главно за негова примена за кинетички мерења. **2)** *Проточниот цевен реактор со фиксен слој катализатор* не овозможува брза регенерација на катализаторот, па затоа се користи за каталитички процеси во кои деактивацијата е бавна или занемарлива (сите примери во поглавјето 5.3). Во овие системи регенерацијата на фиксниот слој катализатор се изведува периодично на долги временски интервали. **3)** *Диференцијален PBR* е избор на реактор за кинетички мерења. **4)** Кога пак станува збор за идеален *каталитички CSTR*, тоа е всушност модел на *реактор со флуидизиран слој катализатор*: флуидизираната состојба на добавениот катализатор (каталитичките честички) во реакторот се одржува со големи протоци на флуидната реакциона смеса која струи низ него. Примената на овој тип реактори е ограничена со брзината на деактивација на катализаторот, кој не се менува сè додека не запре работата на реакторот.

Кога хемиската реактивност на катализаторот со негова употреба значително опаѓа, проточниот реактор мора да биде приспособен за производство со катализатор што се деактивира. Постојат повеќе модели за проточни реактори за средна или брза деактивација на катализаторот. И во двете варијанти реакторскиот систем мора да вклучува и систем за регенерација на катализаторот. Главно се применуваат два модела:

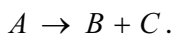
- 1) реактор со подвижен слој катализатор (Moving Bed Reactor),
- 2) реактор во кој честичите од цврстиот катализатор се движат заедно и со иста брзина со флуидната фаза на реакционата смеса (Straight-Through Transport Reactor).

Во примерите што следат ќе биде прикажано користењето на новиот алгоритам за решавање на проблеми поврзани со опаѓање на хемиската реактивност на катализаторот во проточни реактори приспособени за производство со катализатор што се деактивира.

5.4.5. Реактор со флуидизиран слој моделиран како CSTR.

Крекување на гасно масло.

Крекувањето на гасно масло (A) се изведува во парна фаза. Се добиваат два продукта на реакција согласно со следнава стехиометриска равенка,



Крекувањето се изведува во флуидизиран CSTR. Влезната струја е составена од 80% гасно масло и 20% инерти. Маслото содржи соединенија со сулфур кои дејствуваат како отрови за катализаторот. Може да се претпостави дека брзината на крекувањето е со иреверзибилна кинетика од прв ред во однос на концентрацијата на маслото, додека брзината на деактивација на катализаторот да е од прв ред и во однос на активноста на катализаторот и во однос на концентрацијата на маслото (аналогно на равенката (240)). Земајќи дека однесувањето на каталитичките честичи во реакторот може да се моделира како *флуидизиран слој*, односно како *идеално мешан CSTR*, да се определи концентрацијата на реактантот и активноста на катализаторот како функција од времето.

Во реакторот се додаваат $5000 \text{ m}^3/\text{h}$ смеса од реактантот и инертот. Во реакторот се присутни 50000 kg катализатор и кога честиците на катализаторот се во флуидизирана состојба, густината на смесата цврсто/флуид во реакторот е 500 kg/m^3 . Познати се и следниве податоци:

$$C_{Ao} = 0,8 \text{ mol}_A/\text{dm}^3 ; C_{To} = 1,0 \text{ mol}/\text{dm}^3 ;$$

$$k = 45 \text{ h}^{-1} ; k_d = 9 \text{ dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{h}).$$

Решение:

Најнапред ја пишуваме равенката на молскиот биланс на реактантот, гасното масло A . Бидејќи идеално мешан CSTR се користи како модел за флуидизиран слој, а концентрацијата на реактантот заради деактивација на катализаторот ќе биде временски зависна, молскиот биланс на реактантот ќе се пишува за нестационарен CSTR. Почетниот услов во реакторот во однос на реактантот се зема како во влезната смеса. Равенката ќе изгледа вака:

$$F_{Ao} - F_A + r_A V = \frac{dn_A}{dt}. \quad (1)$$

Во оваа билансна равенка V е волумен на системот цврсто/флуид присутен во реакторот и е константен. Брзината на реакцијата, во оваа смисла, ќе се однесува на единица волумен на системот цврсто/флуид. Со оглед на тоа дека изразот за брзината на крекувањето ја содржи само концентрацијата на реактантот, за анализа на процесот во реакторот доволна ќе биде само равенката на молскиот биланс на реактантот, равенката (1). Но, за да биде операбилна, потребно е молските протоци да се заменат со молските концентрации на реактантот. За таа цел се користи релацијата $F_A = v \cdot C_A$. Со оваа замена и со делење на равенката (1) со волуменот се добива нова равенка:

$$\frac{v_o C_{Ao}}{V} - \frac{v C_A}{V} + r_A = \frac{dC_A}{dt}. \quad (2)$$

Изразот за актуелна брзина на крекување содржан во равенката (2) се заменува со кинетички израз како што е изразот (233),

$$(-r_A) = (k C_A) \cdot a(t). \quad (3)$$

Претпоставено е дека изразот за брзината на деактивација на катализаторот е од прв ред во однос на активноста на катализаторот и во однос на концентрацијата на реактантот. Овој израз ќе изгледа како изразот (240). Ова е можно бидејќи концентрацијата на отровот е во релација со концентрацијата на реактантот. За брзината на деактивација на катализаторот, третирање со сулфурните компоненти во влезната смеса, ќе ја напишеме равенката:

$$-\frac{da}{dt} = k_d a C_A. \quad (4)$$

Следното што треба да се направи, следејќи го алгоритмот за решавање проблеми со деактивација на катализаторот, е да се комбинира со стехиометријата. Имено, волуменскиот проток на реакционата смеса ќе се менува поради променливиот вкупен број молекули, $\sum \nu_i = 1 + 1 - 1 = 1 \neq 0$. Затоа за решавање на сето од двете диференцијални равенки, (2) и (4), ќе биде потребно волуменскиот проток да се изрази како функција од променливата концентрација на реактантот. Во овој случај како променлива не може да се внесе конверзијата на реактантот, бидејќи проточниот систем не е стационарен, а изразот за конверзија не ја вклучува акумулацијата на реактантот. Во секој случај, можеме во солверот за диференцијални равенки да ја додадеме алгебарската равенка за конверзија и да добиеме информација за нејзината промена, но тоа ќе биде само апроксимативна информација.

Разгледуваното крекување се случува изотермно, па за реакција во гасна фаза, во CSTR со константен вкупен притисок, волуменскиот проток ќе се менува само поради променливиот вкупен број молекули согласно со равенката:

$$\nu = \nu_o \frac{F_T}{F_{To}}. \quad (5)$$

Произлегува дека всушност треба да ја најдеме врската помеѓу вкупниот молски проток и концентрацијата на реактантот. Составуваме стехиометриска таблица:

	F_{io}	$F_i(\xi)$	$F_i(F_A)$
A	F_{Ao}	$F_A = F_{Ao} - \xi$	F_A
B	0	$F_B = \xi$	$F_{Ao} - F_A$
C	0	$F_C = \xi$	$F_{Ao} - F_A$
I	$0,25 F_{Ao}$	$0,25 F_{Ao}$	$0,25 F_{Ao}$
Σ	$F_{To} = 1,25 F_{Ao}$		$F_T = 2,25 F_{Ao} - F_A$
$\theta_I = \frac{F_I}{F_{Ao}} = \frac{20\%}{80\%} = 0,25$; $F_I = 0,25 F_{Ao}$; $\xi = F_{Ao} - F_A$			

Со замена на добиената релација за F_T и F_A од стехиометриската таблица, како и со замените $F_A = C_A \nu$ и $C_{To} = F_{To} \nu_o$ во изразот (5), се добива:

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{1}{C_{To}} (2,25 F_{Ao} - F_A) = \frac{1}{C_{To}} (2,25 F_{Ao} - C_A \nu); \\ \nu &= \frac{2,25 F_{Ao}}{C_{To} + C_A} = \frac{2,25 C_{Ao} \nu_o}{C_{To} + C_A} = \frac{2,25 \cdot 0,8 \nu_o}{C_{To} + C_A} = \frac{1,8 \nu_o}{C_{To} + C_A}. \end{aligned} \quad (6)$$

За димензиона хомогеност на равенката (2), во која се вклучени волуменските протоци на влезот и на излезот од реакторот, тие треба да бидат заменети во единици (dm^3/h). Волуменскиот проток на влезот во реакторот во равенката (2) и во изразот (6) се заменува со $\nu_o = 5000 (\text{m}^3/\text{h}) \cdot 10^3 = 5 \cdot 10^6 \text{ dm}^3/\text{h}$.

За волуменот на реакторот се заменува вредноста:

$$V = \frac{W}{\rho_{\text{слој}}} = \frac{50000 \text{ kg}}{500 \text{ kg/m}^3} = 100 \text{ m}^3 = 1 \cdot 10^5 \text{ dm}^3.$$

За волуменското време се добива вредноста:

$$\tau = \frac{V}{\nu_o} = \frac{100}{5000} = 0,02 \text{ h}.$$

За времето на задржување се изведува изразот:

$$\bar{\tau} = \frac{V}{\nu} = \frac{V(C_{To} + C_A)}{1,8\nu_o} = 0,02 \frac{(C_{To} + C_A)}{1,8}. \quad (7)$$

Ако сакаме информација за конверзија, но само како процена, неа ќе ја добиеме преку изразот:

$$X = \frac{F_{Ao} - F_A}{F_{Ao}} = \frac{\nu_o C_{Ao} - \nu C_A}{\nu_o C_{Ao}}. \quad (8)$$

Конечно сме подготвени за решавање на равенката за дизајн (2). Се користи солверот за диференцијални равенки од софтверскиот пакет POLYMATH. Се внесуваат: 1) диференцијалната равенка за молскиот биланс (2) и диференцијалната равенка за брзина на деактивација на катализаторот (4). За решавање на сетот од двете диференцијални равенки се користи почетниот услов $t = 0: C_A = C_{Ao} = 0,8 \text{ mol/dm}^3; a = 1,0$; 2) алгебарските изрази за брзината на реакција (3), како и изразите (6), (7) и (8); и 3) нумеричките вредности за $\nu_o, F_{Ao}, C_{Ao}, C_{To}, k, k_d$ и V . Дополнително можеме да ги внесеме изразите за F_T, F_A и C_B :

$$C_B = \frac{F_B}{\nu} = \frac{F_{Ao} - F_A}{\nu}. \quad (9)$$

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	0.5	0.5
Ca	0.8	0.3960953	0.8	0.6877979
a	1	0.0903402	1	0.0903402
vo	5.0E+06	5.0E+06	5.0E+06	5.0E+06
Cto	1	1	1	1

k	45	45	45	45
V	1.0E+05	1.0E+05	1.0E+05	1.0E+05
Cao	0.8	0.8	0.8	0.8
v	5.0E+06	5.0E+06	6.447E+06	5.332E+06
X	0	0	0.3617097	0.083098
Fa	4.0E+06	2.553E+06	4.0E+06	3.668E+06
Fao	4.0E+06	4.0E+06	4.0E+06	4.0E+06
ra	-36	-36	-2.7961098	-2.7961098
kd	9	9	9	9
Ft	5.0E+06	5.0E+06	6.447E+06	5.332E+06
tau	0.02	0.0155115	0.02	0.0187533
Cb	0	0	0.2244261	0.0623345

ODE Report (RK45)

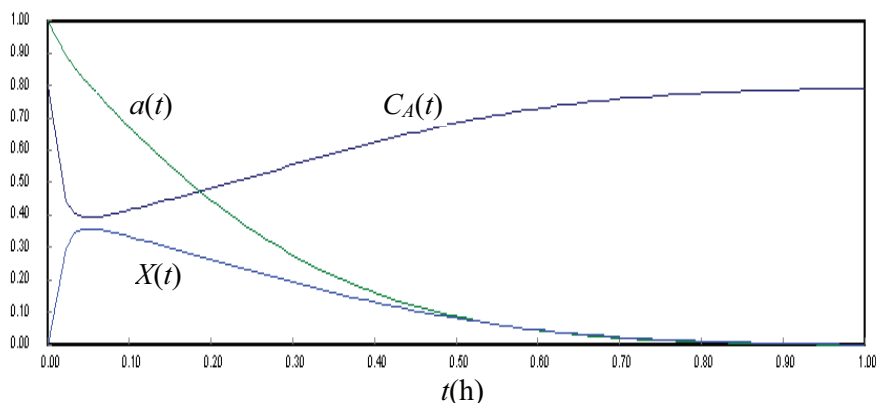
Differential equations as entered by the user

- [1] $d(Ca)/d(t) = ra - (v \cdot Ca/V) + (vo \cdot Cao/V)$
 [2] $d(a)/d(t) = -kd \cdot a \cdot Ca$

Explicit equations as entered by the user

- [1] $vo = 5000000$
 [2] $Cto = 1$
 [3] $k = 45$
 [4] $V = 100000$
 [5] $Cao = 0.8$
 [6] $v = vo \cdot 1.8 / (Cto + Ca)$
 [7] $X = 1 - (v \cdot Ca / vo / Cao)$
 [8] $Fa = Ca \cdot v$
 [9] $Fao = Cao \cdot vo$
 [10] $ra = -k \cdot a \cdot Ca$
 [11] $kd = 9$
 [12] $Ft = (2.25 \cdot Fao) - Fa$
 [13] $tau = 0.02 \cdot (Cto + Ca) / 1.8$
 [14] $Cb = (Fao - Fa) / v$

Како што се гледа од добиените резултати, за време на работата на реакторот од $t = 0,5$ h активноста на катализаторот паѓа на $a = 0,09$! За време на работата од $t = 1$ h активноста на катализаторот практично е $a = 0$, додека концентрацијата на реактантот на излезот од реакторот се изедначува со неговата влезна концентрација, како последица на што конверзијата е нула! Ова сликовито може да се види од графичкото претставување на промената на концентрацијата на реактантот, активност на катализаторот и конверзијата:



Заклучоци од добиените резултати се следниве: 1) Волуменското време е релативно кусо, $\tau = 0,02$ h, додека значајната деактивација на катализаторот се случува за време од $t = 0,5$ h $= 25 \cdot \tau$. 2) Минимумот на кривата $C_A(t)$ се случува за време $t = 0,05$ h, што е околу $t = 2,5 \tau$, кога концентрацијата на реактантот е $C_A = 0,396$ mol/dm³, активноста на катализаторот е намалена на $a = 0,81$, додека конверзијата е $X = 0,362$! Потоа концентрацијата на реактантот расте, бидејќи активноста на катализаторот опаѓа, па сè помала и помала количина може да се конвертира. Ако се разгледа работата на реакторот за подолг период, доаѓаме во ситуација катализаторот да е комплетно деактивиран, па влезната струја само протекува низ реакторот без да се случува реакција: концентрацијата на реактантот на излезот од реакторот се изедначува со неговата влезна концентрација! 3) Би било упатно положбата на минимумот на кривата $C_A(t)$ да се спореди со start-up на каталитичкиот реактор со флуидизиран слој, моделиран како CSTR, но со брзинскиот израз (3) во кој активност на катализаторот е земена константна и еднаква на $a = 1$. Се добиваат следниве резултати:

$$t_{\text{стабионарен режим}} \cong 0,05 \text{ h} \cong 2,5 \tau:$$

$$C_{A,\text{стабионарен режим}} = 0,36; X_{\text{стабионарен режим}} = 0,405.$$

Како што се гледа, времето за постигнување стационарен режим на работа на реакторот, со катализатор што не се деактивира, е еднакво на времето во кое се постигнува максимална конверзија на реактантот кога деактивацијата на катализаторот се зема предвид. 4) Овие резултати укажуваат на тоа дека овој тип на реактор не е погоден за разгледуваниот процес, бидејќи деактивацијата на катализаторот е значителна, целосно се случува за околу еден час работа на реакторот, што значи дека потоа катализаторот треба да се промени или регенерира. Оваа операција за само еден час работа на проточниот реактор секако не може да се оправда. 5) Треба да се примени друг тип реактор кој овозможува истовремена работа на реакторот и регенерација на катализаторот.

5.4.6. Реактор со подвижен слој катализатор (Moving Bed Reactor)

Овој тип реактор се применува за каталитички процеси со значителна деактивација на катализаторот. Терминот подвижен слој катализатор подразбира слој каталитички честици што се движи низ реакторот како целина, односно компактен. Во исто време низ таков подвижен порозен слој катализатор се движи реакционата смеса. Брзината на струењето на реакционата смеса е поголема од брзината со која се движи катализаторот. Деактивацијата на катализаторот се случува кога се движи низ реакторот, односно како што се случува реакцијата. Типични примери за овие реактори се крекувањата со деактивацијата на катализаторот поради создавање кокс. Деактивираниот катализатор излегува од реакторот и оди во систем за регенерација (главно со согорување на наталожениот кокс), од каде повторно се враќа во реакторот како свеж.

Дизајнот на овие реактори е како за цевен реактор со фиксен слој катализатор! Разликата е дека слојот катализатор во дадена позиција во реакторот е со исти карактеристики, но со некои други честици! За стационарен режим на работа на реакторот, значи за константни брзини на движење на катализаторскиот слој и реакционата смеса, равенката за дизајн на реакторот, или молскиот биланс на избраниот реактант A , ќе гласи како равенката (205) или (206):

$$-\frac{dF_A}{dW} = (-r_A) \quad (205)$$

или

$$F_{Ao} \frac{dX}{dW} = (-r_A). \quad (206)$$

Во овие изрази, да се потсетиме, брзината на реакцијата се однесува на единица маса катализаторски слој. Но примената на овие равенки за реакторот со подвижен слој катализатор подразбира брзински израз што ја вклучува активноста на катализаторот: како изразот (233). За активноста на катализаторот, ако деактивацијата е со создавање депозити од кокс, ќе се применат изразите (236)–(238) или нивните диференцијални форми. Тоа што понатаму ќе биде потребно, за да може да се решава равенката (205) или (206), е промената на активноста на катализаторот со времето да се искаже како промена со позицијата на слојот во реакторот. Притоа позицијата во реакторот, наместо преку аксијалната координата, треба да се изрази преку масата на катализаторот до таа позиција. Како ќе се добие промената da/dW наместо da/dt ? Јасно е дека катализаторот својата улога за забрзување на реакцијата со истовремена деактивација има шанса да ја игра толку долго колку што е неговото време на задржување во реакторот или колку што е времето на контакт со реакционата смеса. А ова време е во корелација со брзината на движење на слојот! Ако со U_s ја обележиме масената брзина на движење на слојот, на пример во (kg/s), а познато е колкава количина катализатор има во секој момент во целиот реактор, тоа е W_R (kg_{катализатор}), тогаш врската помеѓу нив е следната:

$$\frac{W_R(\text{kg})}{U_s(\text{kg/s})} = \tau_{\text{слој}}(\text{s}).$$

Ова е време на задржување на катализаторскиот слој, на секој негов дел, во реакторот. За која било позиција во реакторот

$$t = \frac{W}{U_s}. \quad (243)$$

Релацијата (243) ќе се употреби за изразување на промената на активноста на катализаторот во реакторот (додека се движи низ него) во однос на координатата дефинирана со масата на катализаторот наместо со времето на контакт.

5.4.6.1. Еден пример за реактор со подвижен слој катализатор. Споредба со PBR

При каталитичко крекување на јаглеводороди во парна фаза, на висока температура и во присуство на голема количина инерти (азот), се создаваат два продукта: дефинирани на нормални услови, тие се сув гас и течен продукт од рангот на бензини. При процесот на крекување катализаторот се деактивира поради создавање депозити од кокс. Коксот е всушност продукт на реакцијата!

Ако овој процес се изведува во цевен реактор со подвижен слој катализатор, во парна фаза и изотермно на 480°C , да се пресмета каков степен на крекување ќе се постигне ако во секој момент во реакторот се присутни 22 kg катализатор кој се движи со брзина $U_s = 10\text{ kg}_{\text{кат}}/\text{min}$.

Влезната струја во реакторот е разредена смеса од материјалот што се крекува (A) и азот, со молски проток и концентрација како што следи:

$$F_{Ao} = 30\text{ mol}_A/\text{min}; C_{Ao} = 0,075\text{ mol}_A/\text{dm}^3_{\text{смеса}}.$$

Кинетиката на ова каталитичко крекување се покажува како зависност од втор ред во однос на концентрацијата на реактантот – материјалот што се крекува,

$$(-r_A) = 0,6 C_A^2 (\text{mol}_A/(\text{g}_{\text{кат}} \text{ min})).$$

За брзината на деактивација на катализаторот е познато дека не зависи од концентрацијата на материјалот што се крекува и дека е зависност од прв ред од активноста на катализаторот со брзинска константа $k_d = 0,72\text{ min}^{-1}$ (види го изразот (234)).

Решение:

За да се пресмета излезната конверзија или степенот на крекување на материјалот што се крекува, ќе ја примениме равенката (206):

$$F_{Ao} \frac{dX}{dW} = (-r_A). \quad (1)$$

Молскиот проток на материјалот што се крекува е познат, додека брзината на реакција по единица маса катализаторски слој, во услови на деактивација на катализаторот, ќе се замени со изразот

$$(-r_A) = a(t) 0,6 C_A^2 \text{ (mol}_A\text{/(g}_{\text{кат}} \text{ min))}. \quad (2)$$

Бидејќи при процесот на крекување се создаваат повеќе молекули продукти отколку што се молекулите на реактантот (материјалот што се крекува), а реакцијата се одвива во парна фаза, за дефинирање на молската концентрација во брзинскиот израз преку конверзија ќе биде потребен и изразот за променлив волуменски проток (иако реакцијата се изведува изотермно!). Но разредувањето на влезната смеса со азот е големо, па ќе претпоставиме дека волуменскиот проток низ реакторот ќе остане константен. Согласно со оваа претпоставка, молската концентрација на реактантот преку конверзија ќе биде: $C_A = C_{Ao}(1 - X)$. Изразот за брзината на реакција (2) преку конверзија ќе изгледа вака:

$$(-r_A) = 0,6 \cdot a(t) \cdot C_{Ao}^2 (1 - X)^2. \quad (3)$$

Следниот чекор е промената на активноста на катализаторот со времето да се изрази преку масата на катализаторот. За таа цел ќе ја примениме равенката (243). Претходно можеме да го пресметаме времето на задржување на катализаторот во реакторот во кој во секое време ќе бидат присутни $W_R = 22 \text{ kg}$ катализатор:

$$\tau_{\text{слој}} = \frac{W_R}{U_s} = \frac{22 \text{ kg}}{10 \text{ kg/min}} = 2,2 \text{ min}.$$

Значи, секој подвижен слој катализатор во реакторот ќе се задржува 2,2 min. Ова е времето колку што катализаторот има

шанса во реакторот да ја игра улогата на катализатор и во исто време да се деактивира. На која било позиција во реакторот ќе важи релацијата (243),

$$t = \frac{W}{U_s}. \quad (243)$$

Со диференцирање на релацијата (243), за константна брзина на движење на слојот катализатор ќе ја добиеме врската:

$$dt = \frac{1}{U_s} dW. \quad (4)$$

Сега ги комбинираме изразот за брзина на деактивација на катализаторот и врската (4):

$$-\frac{da}{dt} = k_d a \Rightarrow \frac{da}{dW} = -\frac{k_d}{U_s} a. \quad (5)$$

Сите потребни равенки и изрази за решавање на равенката за дизајн (1) се подготвени! Ако интегрирањето на равенката (1) се врши до $W = 22$ kg, тогаш останува уште, заради димензиона хомогеност, да се променат единиците за брзината на реакцијата, односно за брзинската константа k :

$$k = 0,6 \frac{\text{dm}^6}{\text{g}_{\text{кат}} \cdot \text{mol} \cdot \text{min}} \Rightarrow k = 0,6 \cdot 10^3 \frac{\text{dm}^6}{\text{kg}_{\text{кат}} \cdot \text{mol} \cdot \text{min}}$$

Бидејќи станува збор за систем од две диференцијални равенки, (1) и (5), ќе се определиме за солверот за диференцијални равенки од POLYMATH. Дополнително се внесуваат изразот за брзината на крекување (3) и нумеричките вредности за $k, k_d, C_{Ao}, F_{Ao}, U_s$. Се добиваат следниве резултати 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>
W	0	0	22	22
X	0	0	0.5539595	0.5539595
a	1	0.2051528	1	0.2051528
CaO	0.075	0.075	0.075	0.075

5. Кинетички реактори

k	600	600	600	600
kd	0.72	0.72	0.72	0.72
Us	10	10	10	10
Fao	30	30	30	30
R	3.375	0.1377527	3.375	0.1377527
Ca	0.075	0.033453	0.075	0.033453

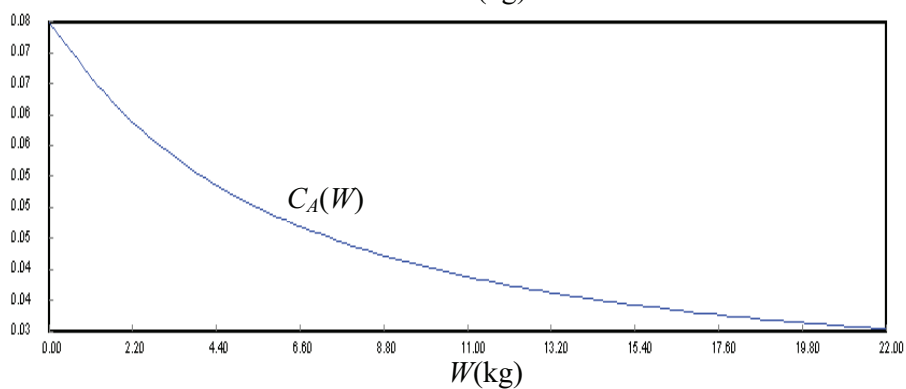
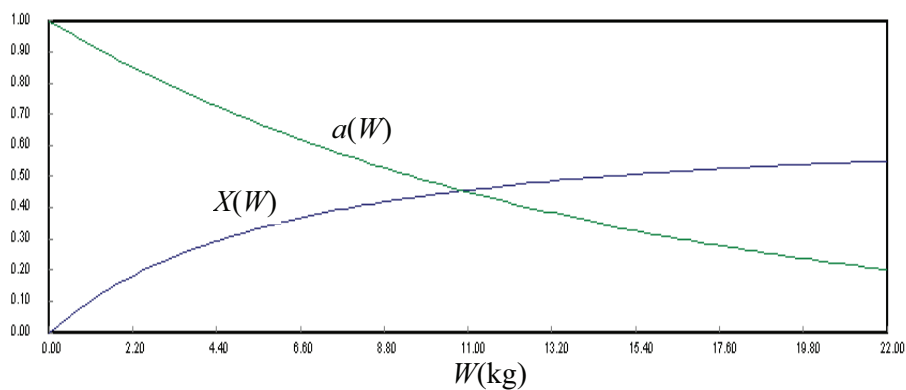
ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

- [1] $d(X)/d(W) = R/Fao$
- [2] $d(a)/d(W) = -kd*a/Us$

Explicit equations as entered by the user

- [1] $Cao = 0.075$
- [2] $k = 0.6*1000$
- [3] $kd = 0.72$
- [4] $Us = 10$
- [5] $Fao = 30$
- [6] $R = a*k*(Cao^2)*((1-X)^2)$
- [7] $Ca = Cao*(1-X)$



Како што се гледа од добиените резултати, за толку време на случување на реакцијата колку што е времето на задржување на катализаторот во реакторот, 2,2 min, се постигнува степен на крекување на материјалот или степен на конверзија од 55,4%. Од друга страна, деактивацијата на катализаторот за едно поминување низ реакторот е значителна. На излезот од реакторот, односно по 2,2 min, активноста опаѓа до вредност $a = 0,205$ (активноста на катализаторот зависи само од времето, па податокот за временската промена на активноста може да се добие со независно решавање на равенката (5)). Од добиените податоци за активноста на катализаторот се заклучува дека за разгледуваната реакција на каталитичко крекување регенерацијата на катализаторот е неопходна.

Како што видовме во овој пример, за процесот на работа на реакторот да биде континуиран и долготраен потребно е типот на реакторот и начинот на неговата работа да обезбедуваат континуирана регенерација на катализаторот. Реакторот и регенераторот мораат да функционираат заедно, како еден систем.

Дали можеме да замислиме оваа реакција да се одвива во цевен реактор со фиксен слој катализатор (PBR)?! **1)** Да земеме дека масата на слојот катализатор во PBR е иста како во реакторот со подвижен слој, 22 kg. **2)** Со оглед на тоа дека активноста на катализаторот зависи само од времето, податоците за активноста добиени за реактор со подвижен слој катализатор се применуваат и на PBR: времето на задржување на катализаторскиот слој во реакторот со подвижен слој катализатор се заменува со време на работа на PBR. **3)** За време од 2,2 min, колку што е времето на задржување на катализаторот во реакторот со подвижен слој, активноста на катализаторот паѓа на 0,205. **4)** Во PBR со фиксен слој катализатор, чијашто активност со текот на работата на реакторот се намалува, се воспоставуваат концентрациски профили кои се зависни и од положбата во реакторот и од времето. **5)** За добивање на овие концентрациски профили треба да се решат равенките на молските биланси за нестационарен PBR. Какви концентрациски профили се очекуваат? На пример, концентрациски профил на реактантот: на некоја позиција во реакторот, кога активноста на катализаторот би била

постојана и работата на реакторот би била во стационарен режим, концентрацијата на реактантот би била исто така постојана и иста толку долго колку долго ќе работи реакторот. Но бидејќи активноста се менува со времето, на истата позиција со текот на времето сè повеќе активни центри ќе се блокираат со депозити од кокс, сè помалку активни центри ќе остануваат за реакција, па реактантот ќе се троши помалку со времето. Значи, на иста позиција концентрацијата на реактантот ќе се менува со времето, и тоа така што ќе расте. Притоа во секоја позиција во реакторот активноста на катализаторот ќе се менува на ист начин, бидејќи таа зависи само од времето! Ако пак сакаме да дознаеме како се менува концентрацијата на реактантот со положбата во реакторот, тогаш тоа ќе го бараме за одредено време на работа на реакторот. За очекување е дека во секое време концентрацијата на реактантот ќе опаѓа кон излезот од реакторот, но како времето на работа на реакторот ќе расте, така овие концентрациски профили ќе се доближуваат до хоризонталата $C_A = C_{Ao} = \text{const.}$ Еве како ќе се добијат овие информации:

Молскиот биланс на реактантот A во *нестационарен PBR* за константен волуменски проток на реакционата смеса ќе гласи вака:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \rho_{\text{слој}} v \frac{\partial C_A}{\partial W} = \rho_{\text{слој}} r_A. \quad (244)$$

Во равенката (244) се заменува брзинскиот израз и се додава интегрираната форма на изразот (5):

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \rho_{\text{слој}} v \frac{\partial C_A}{\partial W} = -\rho_{\text{слој}} (k C_A^2) a \quad (245)$$

$$-\frac{da}{dt} = k_d a; \quad a = a(t) = \exp(-k_d t). \quad (246)$$

За да се реши парцијалната диференцијална равенка (245), потребни се и податоците за волуменскиот проток на реакционата смеса и за густината на слојот катализатор (подвижен или фиксен, таа би била иста бидејќи и подвижниот слој е компак-

тен!). Податоци за пресметка на волуменскиот проток имаме, но за густина на слојот катализатор немаме. Да претпоставиме дека таа вредност е $\rho_{\text{слој}} = 1000 \text{ kg/m}^3$. Сега можеме да го пресметаме и времето на задржување на реакционата смеса во реакторот. За константен волуменски проток тоа е:

$$v = v_o = \text{const.}$$

$$v = F_{Ao} / C_{Ao} = 30 (\text{mol}_A / \text{min}) / 0,075 (\text{mol}_A / \text{dm}^3_{\text{смеса}})$$

$$v = 400 \text{ dm}^3 / \text{min} = 0,4 \text{ m}^3 / \text{min}$$

$$\tau = \frac{V_R}{v} = \frac{W_R / \rho_{\text{слој}}}{v} = \frac{22 (\text{kg}) / 1000 (\text{kg/m}^3)}{0,4 (\text{m}^3 / \text{min})} = 0,055 \text{ min} = 3,3 \text{ s}$$

Како што се гледа, времето на задржување на реакционата смеса во реакторот, PBR или со подвижен слој, за претпоставената густина на слојот е кусо. За реакторот со подвижен слој катализатор 40 пати е покусо од времето на задржување на катализаторот, односно брзината на реакционата смеса во тој реактор е 40 пати поголема од брзината на движењето на слојот. За процесите на крекување со деактивација на катализаторот со создавање кокс ова се нормални времиња на задржување – се мерат во секунди, а тоа значи дека се куси за катализаторот да не се блокира сосема со кокс!

Пред да ја решиме равенката (245), ги подготвуваме следниве нумерички замени:

$$\rho_{\text{слој}} v = 1000 (\text{kg/m}^3) \cdot 0,4 (\text{m}^3 / \text{min}) = 400 (\text{kg} / \text{min});$$

$$\begin{aligned} \rho_{\text{слој}} k &= 1000 \cdot 10^{-3} (\text{kg/dm}^3) \cdot 0,6 \cdot 10^3 (\text{dm}^6 / (\text{mol} \cdot \text{min} \cdot \text{kg})) = \\ &= 600 (\text{dm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{min})); \end{aligned}$$

$$C_A (\text{mol/dm}^3); W (\text{kg}); t (\text{min}); k_d = 0,72 \text{ min}^{-1}$$

и ги внесуваме во равенката:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + 400 \frac{\partial C_A}{\partial W} = -600 C_A^2 \exp(-0,72 t). \quad (247)$$

Сите членови во равенката (247) се со единици $(\text{mol/dm}^3)/\text{min}$.

Конечно, за решавање на оваа парцијална диференцијална равенка потребни се еден почетен и еден граничен услов:

$$\begin{aligned} t = 0, \quad C_A &= C_{Ao}; \\ W = 0, \quad C_A &= C_{Ao} \text{ за секое } t. \end{aligned} \quad (248)$$

Равенката (247) може да се реши со примена на некој симулатор за решавање парцијални диференцијални равенки. Или, со оглед на тоа дека активноста на катализаторот се менува само со времето, тоа време може да се задава и за различни временски интервали да се решава обична диференцијална равенка, која како резултат ќе ги даде концентрациските профили надолж катализаторскиот слој, односно $C_A(W)$.

Графичкиот приказ на добиените резултати е следниов:

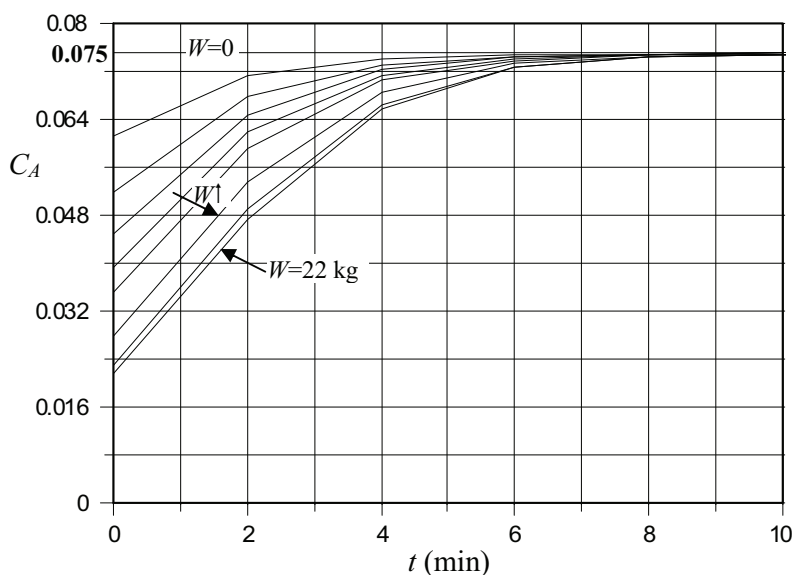


График 1. Зависноста $C_A(t)$ на различни позиции во реакторот, од $W = 0$ (влез) до $W = 22$ kg (излез)

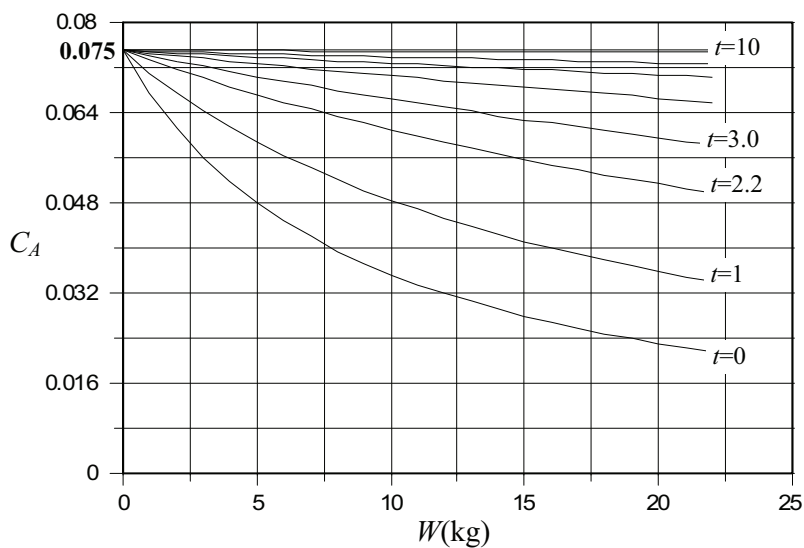


График 2. Зависноста $C_A(W)$ за различни времиња на работата на реакторот

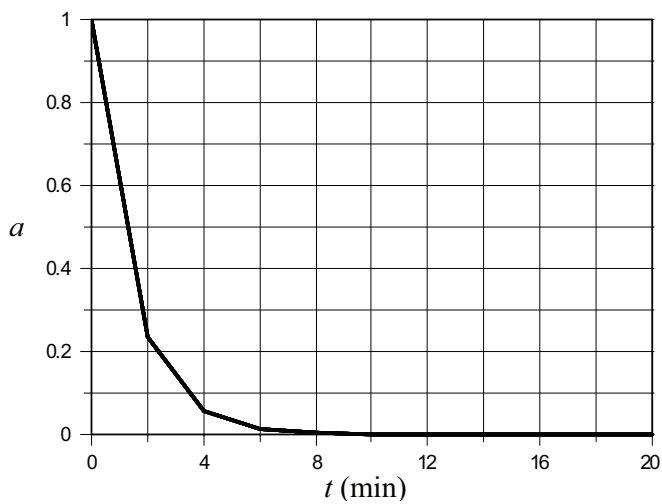


График 3. Зависноста $a(t)$

Само еден од трите графици е доволен за да се заклучи дека работата на реакторот по $t = 4\text{--}6\text{ min}$ е бесмислена! Концентрацијата на реактантот е најниска, односно тој најмногу се троши кога активноста на катализаторот е највисока ($a \rightarrow 1$) и кога времето на работа на реакторот е кусо (помалку од 2 min). Всушност, за $t = 0$ и $a = 1,0$ равенката (247) се трансформира во равенка за стационарен режим на работа на реакторот. Сите графици недвосмислено покажуваат дека реакторот по 6 минути работа не работи! На $t = 6\text{ min}$ од графициите го гледаме следново: на првиот график $C_A \rightarrow C_{Ao} = 0,075$ во секоја позиција во реакторот; на вториот график кривите $C_A(W)$ се претвораат во хоризонтали $C_A = C_{Ao} = \text{const.} = 0,075$; на третиот график јасно се гледа дека активноста на катализаторот практично е нула! Од друга страна, за време на работа на реакторот $t = 2,2\text{ min}$ (колку што е времето на задржување на катализаторот во реакторот со подвижен слој), од графициите на зависностите $C_A(W)$ и $a(t)$ се читаат следниве податоци: $C_{A,\text{излез}} = 0,05\text{ mol/dm}^3$, што одговара на $X = 33,33\%$ и $a = 0,205$. Ова значи дека и со кус период на работа на PBR не се постигнува излезната конверзија како во реакторот со подвижен слој.

Со оваа пресметка само се целеше да се докаже неопходноста од промената на начинот на работа на цевен каталитички реактор ако се применува за процес во кој катализаторот значително и брзо се деактивира.

Во разгледуваниот пример не беше случајно избран систем со реактор со подвижен слој катализатор со брзина на движење на слојот која обезбедува активноста на катализаторот да не падне под $0,2$, како и регенерација на катализаторот во затворен круг.

Забелешка: Слично како и во примерот 5.4.5, во прикажаната анализа не можеше да се работи со конверзијата како променлива, бидејќи концентрацијата на реактантот се менува и со времето!

И на крајот, да замислиме дека разгледуваната реакција ќе се случува во реактор со фиксен слој катализатор и дека активноста на катализаторот нема да се менува и ќе се одржува

на $a = 1$! Се решава равенката (247) трансформирана во обична диференцијална равенка која ја опишува работата на стационарен PBR, $dC_A/dW = -(600/400)C_A^2$. На излезот од реакторот со $W = 22$ kg катализатор би се постигнала концентрација на реактантот од $C_{A, \text{излез}} = 0,0216$ mol/dm³, односно конверзија од 71,2% (ова се податоците што на графикот 1 би се прочитале за $t = 0$ ($a = 1,0$) или на графикот 2 би се читала концентрациската распределба по кривата $C_A(W)$ за $t = 0$). Оваа пресметка нема никаква друга смисла освен да се покаже дека за PBR со катиализатор со $a = 1$ сè што е важно е колкава количина катиализатор е присутна во реакторот, или колкав е неговиот волумен, или колкаво е времето на задржување на реакционата смес. Јасно е дека за исто време на задржување, 3,3 секунди (иста маса катализатор), реакторот со катализатор со постојана активност ќе заврши подобра работа и ќе може да работи бесконечно долго. Концентрацијата на активните центри, вкупна и слободни, ќе биде постојана, активноста на катализаторот ќе биде единица и нема да има причина слојот катализатор да се движи.

5.4.7. Реактор со циркулирачки флуидизиран слој (Straight-Through Transport Reactor)

Во овој тип реактор влезната струја ја претставува реакционата смес заедно со честичите на катализаторот. Низ реакторот тие се движат заедно, со иста и голема брзина. Во споредба со реакторот со подвижен слој, во овој тип реактор катализаторот престојува многу пократко време! Ваков начин на работа на реакторот е потребен кога се користи катализатор што брзо се деактивира. 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. Реакторот може да работи континуирано и долго. Честопати, поради однесувањето на овој систем флуид/цврсто како циркулирачки флуидизиран слој, реакторот се нарекува и *реактор со циркулирачки флуидизиран слој*. Ваква состојба на цврстата фаза во реакторот, односно состојба кога цврстите честичи се носени од флуидната фаза, се постигнува со

брзини на флуидната фаза кои се многу поголеми од минималната брзина со која би се раздвижил слој од цврсти честици. Според тоа, односот цврсто/флуид е многу помал отколку кај реакторите со фиксен слој катализатор, па секако и густината на циркулирачкиот флуидизиран слој ќе биде значително помала. Помала дури и од реактор со флуидизиран слој што се моделира како CSTR. Јасно е и тоа дека овие реактори се вертикални и дека двете фази се движат заедно оддолу спрема горе!

Равенките за дизајн на овој тип реактор се како за хомоген цевен реактор, како за PFR! За стационарен режим на работа одвивањето на реакцијата и деактивацијата на катализаторот се случуваат истовремено, до досег на реакција и степен на деактивација зависни од времето на задржување на двете фази. За да се опишат овие просторни промени, како координата може да се избере волуменот на реакторот или аксијалната координата. Со оглед на однесувањето на системот во овој тип реактор, се чини природен избор да е аксијалната координата: брзината на струењето на флуидната фаза го определува однесувањето на системот флуид/цврсто!

Бидејќи овие реактори главно се користат за каталитичко крекување, значи дека главната компонента на влезната струја е материјалот што се крекува – реактантот A . Молскиот биланс на A во PFR е добро познат:

$$-\frac{dF_A}{dV} = (-r_A). \quad (249)$$

Во равенката (249) брзината на реакцијата треба да се однесува на единица волумен на системот флуид/цврсто. Ако пак е познат брзински израз во однос на единица маса катализатор, ќе треба да се примени соодветна релација. Брзинскиот израз, како форма, го вклучува и изразот за активноста на катализаторот согласно со причината за деактивација. Ако деактивацијата е со создавање депозити од кокс, ќе се применат изразите (236)–(238) или нивните диференцијални форми.

Равенката (249) во однос на аксијалната координата и конверзијата на реактантот (сега можеме да користиме конверзија, бидејќи системот е стационарен!) ќе изгледа вака:

$$\begin{aligned} X &= \frac{F_{Ao} - F_A}{F_{Ao}} \Rightarrow F_{Ao} dX = -dF_A \\ V &= A_c z \Rightarrow dV = A_c dz \\ \frac{dX}{dz} &= \frac{A_c}{F_{Ao}} (-r_A) \end{aligned} \quad (250)$$

Релацијата на брзините е следнава:

$$\begin{aligned} (-r_A) &\equiv (-r_A)^{\text{слој}} = (-r_A)^m \rho_{\text{слој}}; \\ (-r_A) &\equiv (-r_A)^{\text{слој}} = a \cdot (-r_A)(t=0). \end{aligned}$$

Тоа што понатаму ќе биде потребно е промената на активноста на катализаторот со времето да се искаже како промена со позицијата во реакторот, преку аксијалната координата. Ако со U_P ја обележиме аксијалната брзина на движењето на честиците, тогаш времето што тие го поминуваат во реакторот е:

$$\frac{L(\text{m})}{U_P(\text{m/s})} = \tau_P(\text{s}),$$

а до позицијата z стигнуваат за време

$$t = \frac{z}{U_P}. \quad (251)$$

Релацијата (251) ќе се употреби за изразување на промената на активноста на катализаторот во реакторот (додека се движи низ него) во однос на аксијалната координата наместо со времето на контакт.

Што се однесува до релациите помеѓу молскиот проток на реактантот, волуменскиот проток на смесата, молските концентрации и сл., сè е исто како за PFR!

5.4.7.1. Пример за реактор со циркулирачки флуидизиран слој

Примерот што ќе го анализираме се однесува на каталитичко крекување на гасно масло во реактор со циркулирачки

флуидизиран слој (Straight-Through Transport Reactor). Висината на реакторот е $L = 10 \text{ m}$, а дијаметарот $D = 1,5 \text{ m}$. Гасното масло ќе се третира како единствен реактант. Продуктите на реакција се две групи јаглеводороди, од рангот на гасови и од рангот на бензини. Во исто време со крекувањето ќе се создава уште еден продукт на реакција, непожелен, кокс. За стехиометријата на ова крекување ќе ја усвоиме равенката:



Врз активните центри во атсорбирана состојба ќе бидат сите учесници во реакцијата, но и коксот. И за разлика од реактантот и продуктите кои во затворен круг повторливо би ги користеле активните центри, оние центри врз кои е атсорбиран коксот ќе бидат иреверзибилно изгубени за реакција. Ова значи дека вкупната концентрација на слободните активни центри ќе се намалува со напредувањето на деактивацијата на катализаторот. Најдено е дека брзината на крекување на разгледуваното гасно масло врз свеж катализатор е со форма како кинетиката L-H-H-W:

$$(-r_A)^m = \frac{k p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B + K_C p_C}. \quad (2)$$

Како што се гледа од изразот (2), сите учесници во реакцијата се атсорбираат: реактантот за да реагира, додека продуктите се создаваат во атсорбирана состојба и потоа се десорбираат! Со оглед на големата брзина на флуидната фаза и флуидизираната состојба на цврстата фаза, влијанието на надворешната дифузија врз брзината на реакцијата е занемарливо. Што се однесува до внатрешната дифузија, иако немаме податоци за големината и другите карактеристики на каталитичките честици, веројатно е дека и таа е занемарлива, но, ако ја има, таа е вклучена во брзинската константа!

Изразот (2) ја одразува брзината на каталитичката реакција во услови кога деактивација не би се случувала. Овој израз, со цел дизајн на реакторот, ќе се комбинира со изразот или равенката за активноста на катализаторот.

Во брзинскиот израз (2) брзинската и атсорпционите кон-
станти ги имаат следниве вредности на $T = 400^\circ\text{C}$:

$$k = 0,0014 \text{ kmol}/(\text{kg}_{\text{кат}} \cdot \text{s} \cdot \text{atm})$$

$$K_A = 0,05 \text{ atm}^{-1}; K_B = 0,15 \text{ atm}^{-1}; K_C = 0,1 \text{ atm}^{-1}.$$

Деактивацијата на катализаторот се случува со создавање
депозити од кокс. Коксот е несаканиот продукт во повеќето
реакции во кои се крекува маслото. Временската промена на
активноста на катализаторот се опишува со израз кој претста-
вува комбинација од изразите (235) и (236) со следниве вред-
ности на параметрите:

$$a = \frac{1}{1 + A t^{0,5}}; \quad A = 7,6 \text{ s}^{-1}; \quad n = 0,5; \quad p = 1;$$

$$a = \frac{1}{1 + 7,6 t^{0,5}}; \quad t \text{ (s)}. \quad (3)$$

Во реакторот се додава чисто гасно масло на температура
од 400°C и притисок од 12 atm . Густината на системот флуид/
цврсто во реакторот (на циркулирачкиот флуидизиран слој), е
 $\rho_{\text{слој}} = 80 \text{ kg}_{\text{кат}}/\text{m}^3$.

Низ реакторот флуидната фаза и каталитичките честици
ќе се движат со иста брзина. На влезот во реакторот таа брзина
е $U_o = 2,5 \text{ m/s}$.

Да се нацртаат зависностите $X(z)$ и $a(z)$.

Решение:

Равенката на молскиот биланс на материјалот што се
крекува во реакторот со циркулирачки флуидизиран слој е
равенката (250):

$$\frac{dX}{dz} = \frac{A_c}{F_{Ao}} (-r_A). \quad (4)$$

Изразот за брзина на реакција во равенката (250) односно
(4) не е просто изразот (2), бидејќи овој се однесува на свеж ка-

катализатор и на единица маса катализатор! Тоа што за брзина на реакција треба да се замени во равенката (4) е комбинација од изразите (2) и (3) и врската помеѓу брзините:

$$\begin{aligned}(-r_A) &\equiv (-r_A)^{\text{слој}} = (-r_A)^m \rho_{\text{слој}} \\(-r_A) &\equiv (-r_A)^{\text{слој}} = a \cdot (-r_A)(t=0) \\(-r_A) &= a \cdot (-r_A)^m(t=0) \rho_{\text{слој}} \\(-r_A) &= a \cdot \frac{k p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B + K_C p_C} \cdot \rho_{\text{слој}}\end{aligned}\quad (5)$$

Останува уште во изразот (5) активноста на катализаторот да се замени како зависност од аксијалната координата наместо од времето на задржување во реакторот. За таа цел се користи врската помеѓу аксијалната брзина и времето, изразот (251), и се комбинира со изразот за активноста на катализаторот (3). Се добива следново:

$$\begin{aligned}U = U_f = U_P; \quad t &= \frac{z}{U_P} \equiv \frac{z}{U}; \\a &= \frac{1}{1 + 7,6 \cdot U^{-0,5} \cdot z^{0,5}}.\end{aligned}\quad (6)$$

Бидејќи при процесот на крекување се создаваат повеќе молекули продукти отколку што се молекулите на реактантот (материјалот што се крекува), а реакцијата се одвива во парна фаза и со влезна струја од чист реактант, волуменскиот проток на флуидната фаза низ реакторот ќе се менува. Со тоа ќе се менува и аксијалната брзина, бидејќи напречниот пресек на реакторот останува ист! Релацијата помеѓу волуменскиот проток и аксијалната брзина, како и пресметката на молскиот проток на влезот во реакторот, се како што следи:

$$T = \text{const.}, \Delta P \cong 0: \quad v = v_o(1 + \varepsilon X) \quad (7)$$

$$U = \frac{v}{A_c} = \frac{v_o}{A_c}(1 + \varepsilon X) = U_o(1 + \varepsilon X) \quad (8)$$

$$F_{Ao} = v_o C_{Ao} = U_o A_c C_{Ao} \quad (9)$$

Значи, ќе се менуваат и волуменскиот проток и аксијалната брзина, но само поради случувањето на реакцијата. Сега ги пресметуваме потребните податоци:

$$\varepsilon = y_{Ao} \frac{\sum v_i}{-v_A} = 1 \frac{1+1-1}{1} = 1$$

$$C_{Ao} = \frac{p_{Ao}}{RT} = \frac{P_o}{RT} = \frac{12 \text{ atm}}{0,082 (\text{m}^3 \text{ atm})/(\text{kmol} \cdot \text{K})(400 + 273)(\text{K})}$$

$$C_{Ao} = 0,22 \text{ kmol/m}^3$$

$$v_o = U_o A_c = 2,5 (\text{m/s}) \cdot 0,785 \cdot (1,5)^2 (\text{m}^2) = 4,4156 \text{ m}^3/\text{s}$$

Со замена на овие податоци во (7), (8) и (9) се добива:

$$v = v_o (1 + \varepsilon X) = 4,4156 (1 + X) \quad (7)$$

$$U = U_o (1 + \varepsilon X) = 2,5 (1 + X) \quad (8)$$

$$F_{Ao} = U_o A_c C_{Ao} = 2,5 (\text{m/s}) \cdot 0,785 (1,5)^2 (\text{m}^2) \cdot 0,22 (\text{kmol/m}^3)$$

$$F_{Ao} = 0,9714 \text{ kmol/s}$$

Понатаму ги правиме следниве комбинации:

1) Во изразот (6) за U се заменува изразот (8):

$$a = \frac{1}{1 + 7,6 \cdot U_o^{-0,5} (1 + X)^{-0,5} \cdot z^{0,5}} \equiv a(z, X). \quad (10)$$

2) Се комбинираат равенката за дизајн (4) и изразот (9):

$$\frac{dX}{dz} = \frac{(-r_A)}{U_o C_{Ao}}. \quad (11)$$

Во равенката (11) $(-r_A)$ се заменува со изразот (5).

Диференцијалната равенка (11) се решава заедно со изразите (5), (6) и (8), односно (10). Изразот (7) може да се употреби информативно, бидејќи не се применува за изразување на составот на реакционата смеса.

3) На крајот, потребно е уште парцијалните притисоци во брзинскиот израз (2) односно (5) да се изразат преку конверзијата:

$$p_i = y_i P = \frac{F_i(X)}{F_T(X)} P. \quad (12)$$

Можеме да се определиме за стехиометриска таблица или веднаш да ја примениме релацијата за сумирање на молските протоци! Со оглед на тоа дека стехиометриските коефициенти на сите учесници во реакцијата (1) се со нумеричка вредност единица, се определуваме за вториот пристап:

$$F_i(X) = F_{Ao} \left(\theta_i + \frac{\nu_i}{(-\nu_A)} X \right) \quad (13)$$

$$F_T(X) = \Sigma F_i(X) = F_{Ao} \left(\Sigma \theta_i + \frac{\Sigma \nu_i}{(-\nu_A)} X \right) \quad (14)$$

Изразите во однос на секој учесник во реакцијата се како што следи:

$$F_A(X) = F_{Ao} \left(1 + \frac{-1}{1} X \right) = F_{Ao} (1 - X)$$

$$F_B(X) = F_{Ao} \left(0 + \frac{1}{1} X \right) = F_{Ao} X$$

$$F_C(X) = F_B(X) = F_{Ao} X$$

$$F_T(X) = F_{Ao} \left(\Sigma \theta_i + \frac{\Sigma \nu_i}{(-\nu_A)} X \right) = F_{Ao} \left(\theta_A + \frac{1+1-1}{1} X \right)$$

$$F_T(X) = F_{Ao} (1 + X)$$

За изразување на парцијалните притисоци преку конверзијата ќе го примениме изразот (12):

$$\begin{aligned}
 p_A &= \frac{F_A(X)}{F_T(X)} P = \frac{F_{Ao}(1-X)}{F_{Ao}(1+X)} P = \frac{(1-X)}{(1+X)} P \\
 p_B &= \frac{F_B(X)}{F_T(X)} P = \frac{F_{Ao}X}{F_{Ao}(1+X)} P = \frac{X}{(1+X)} P \\
 p_C &= \frac{F_C(X)}{F_T(X)} P = \frac{F_{Ao}X}{F_{Ao}(1+X)} P = \frac{X}{(1+X)} P
 \end{aligned} \tag{15}$$

4) Изразите (15) се комбинираат со изразот (5).

Диференцијалната равенка (11) ќе ја решиме со примена на солверот за диференцијални равенки од POLYMATH. Се доби-
ваат 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>
z	0	0	10	10
X	0	0	0.6512456	0.6512456
Uo	2.5	2.5	2.5	2.5
CAo	0.22	0.22	0.22	0.22
pB	0	0	4.7327588	4.7327588
U	2.5	2.5	4.128114	4.128114
a	1	0.0779501	1	0.0779501
pC	0	0	4.7327588	4.7327588
pA	12	2.5344824	12	2.5344824
r	0.0105	0.0015361	0.0105	0.0015361
R	0.84	0.0095792	0.84	0.0095792
v	4.4156	4.4156	7.29124	7.29124

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

[1] $d(X)/d(z) = R/Uo/CAo$

Explicit equations as entered by the user

[1] $Uo = 2.5$

[2] $CAo = 0.22$

[3] $pB = 12 \cdot X / (1 + X)$

[4] $U = 2.5 \cdot (1 + X)$

[5] $a = 1 / (1 + 7.6 \cdot ((z/U)^{0.5}))$

[6] $pC = pB$

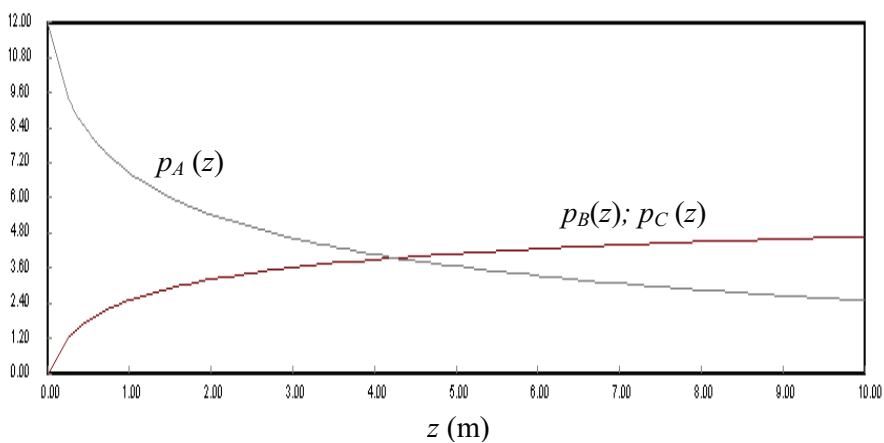
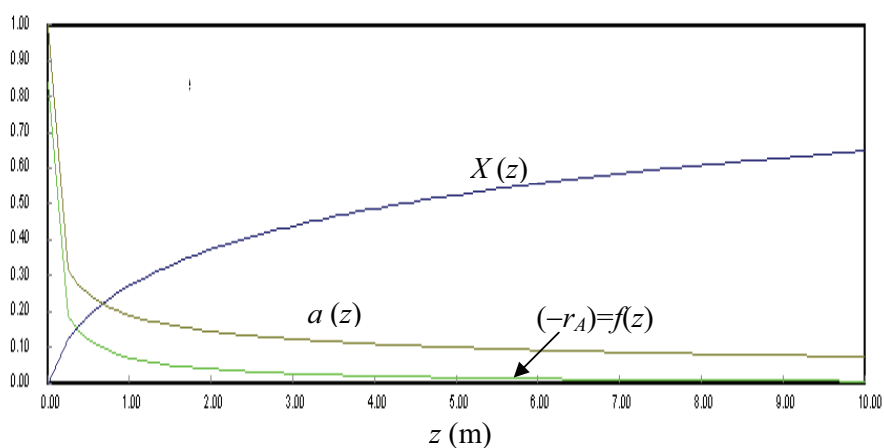
[7] $pA = 12 \cdot (1 - X) / (1 + X)$

$$[8] \quad r = 0.0014 \cdot p_A / (1 + (0.05 \cdot p_A) + (0.15 \cdot p_B) + (0.1 \cdot p_C))$$

$$[9] \quad R = a \cdot r \cdot 80$$

$$[10] \quad v = 4.4156 \cdot (1 + X)$$

На следниве две слики графички е прикажана промената на конверзијата, активноста на катализаторот, брзината на реакцијата и парцијалните притисоци надолж реакторот:



Од анализа на резултатите, и поочигледно на двата графика, се гледа дека најголемите промени се случуваат од влезот во реакторот до првата третина од неговата висина. Активноста

на катализаторот битно опаѓа веќе по еден метар од влезот во реакторот! Така се однесува и брзината на реакцијата. Бидејќи волуменскиот проток во реакторот се менува, и тоа така што се забрзува, вкупното време на престој во реакторот се движи помеѓу $t = L/U_o = 10/2,5 = 4\text{ s}$ (пресметано со услови на влезот во реакторот) и $t = L/U_{\text{излез}} = 10/4,128 = 2,42\text{ s}$ (пресметано со услови на излезот од реакторот). Ова значи дека вторите две трети-ни од патот во реакторот флуидизираниот слој ги поминува побрзо, па согласно со тоа и со битно намалената активност на катализаторот конверзијата ќе расте побавно.

Излезниот ефект од реакторот е:

- конверзија или степен на крекување, $X = 65\%$,
- активност на катализаторот само $a = 7,8\%$!

ЛИТЕРАТУРА КОН ЧЕТВРТИОТ 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. Carberry, J. James, *Chemical and Catalytic Reaction Engineering*, Courier Dover Publications, 2001.
5. Masel, R. I., *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*, John Wiley&Sons, New York, 1996.
6. Berty, J. M., *Experiments in Catalytic Reaction Engineering*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1999.
7. Belfiore, A. Lourence, *Transport Phenomena for Chemical Reactor Design*, John Wiley&Sons, New York, 2003.
8. Aris Rutherford, *Elementary Chemical Reactor Analysis*, Dover Publications Inc., Mineola, New York, 1999.
9. Froment, G. F. and K. B. Bischoff, *Chemical Reactor Analysis and Design*, John Wiley&Sons, New York, 1979 (Paperback, Jan. 16, 1990).
10. Holland, C. D. and R. G. Anthony, *Fundamentals of Chemical Reaction Engineering*, 2nd ed., Prentice-Hall Inc., N. J., 1989.
11. Nauman, E. Bruce, *Chemical Reactor Design, Optimization and Scaleup*, McGraw-Hill, new York, 2002.
12. Coker, A. Kayode, *Modeling of Chemical Kinetics and Reactor Design*, Gulf Professional Publishing, Houston, Texas, 2001.

Пейййи дел

Мултиреакциони системи

СОДРЖИНА

1. ВОВЕД	315
2. МАКСИМИРАЊЕ НА САКАНИОТ ПРОДУКТ ВО СИСТЕМИТЕ СО ПАРАЛЕЛНИ РЕАКЦИИ	321
2.1. Моментална или локална селективност, S . Максимирање на саканиот продукт во систем со еден реактант	321
2.2. Максимирање на саканиот продукт во систем со два реактанта	327
2.3. Селективност S_{DU} во општа реакциона шема	330
2.4. Општа селективност и приноси	334
2.4.1. Релација принос – степен на конверзија	337
2.4.2. Примери за примена на концептите за селективност и принос	340
3. МАКСИМИРАЊЕ НА САКАНИОТ ПРОДУКТ ВО СИСТЕМИТЕ СО СЕРИСКИ РЕАКЦИИ	357
4. АЛГОРИТАМ ЗА РЕШАВАЊЕ ПРОБЛЕМИ ПОВРЗАНИ СО АНАЛИЗА И ДИЗАЈН НА МУЛТИРЕАКЦИОНИ СИСТЕМИ ВО ИЗОТЕРМНИ РЕАКТОРИ	367
4.1. Молски биланси	367
4.2. Реакциона стехиометрија. Досег на реакција. Стехиометриска таблица	372
4.2.1. Стехиометриска таблица за мултиреакционен систем	378
4.3. Нето-брзина на реакција. Брзински израз. Релација на брзините	391
4.3.1. Пример за релацијата на брзините и нето-брзини	398
4.4. Комбинација на стехиометрија и кинетика	405

5. КОМПЛЕКСНИ РЕАКЦИИ ВО ШАРЖЕН РЕАКТОР	413
5.1. Пример за комплексна реакција во шаржен реактор	416
5.2. Намалување на димензионалноста на систем диференцијални равенки	426
5.3. Примери за комплексни реакции во шаржен реактор	431
6. КОМПЛЕКСНИ РЕАКЦИИ ВО ЦЕВЕН РЕАКТОР ВО СТАЦИОНАРЕН РЕЖИМ НА РАБОТА	449
6.1. Примери за комплексни реакции во PFR	459
7. КОМПЛЕКСНИ РЕАКЦИИ ВО ПРОТОЧЕН РЕАКТОР ОД ТИПОТ CSTR ВО СТАЦИОНАРЕН РЕЖИМ НА РАБОТА	493
7.1. Примери за комплексни реакции во CSTR	500
8. КОМПЛЕКСНИ РЕАКЦИИ ВО НЕИЗОТЕРМНИ РЕАКТОРИ	515
8.1. Примери за комплексни реакции во неизотермни реактори	521
ЛИТЕРАТУРА КОН ПЕТТИОТ ДЕЛ	557

1. ВОВЕД

Реткост е реакцијата што е од интерес да е единствената што се случува во реакторот. Обично се одвиваат повеќе реакции, едните сакани (главни реакции), а другите несакани (странични реакции). Значи, кога во реакторот под одредени услови симултано се одвиваат повеќе од една реакција (дефинирани операциони услови; дефинирана почетна или влезна смеса; се формираат повеќе продукти преку повеќе реакции од истите реактанти; веќе создадените продукти се и реактанти), **сџанува збор за сложен мултиреакционен сисџем**. За идентификација на реакционите системи во кои се одвиваат повеќе од една реакција честопати се користат и термините **сложени** или **комџлексни реакции**, т.е. **комџлексни реакциони сисџеми**. **Целосносџа на сложенџе реакции**, односно нивната стехиометрија и кинетика, **се џреџсџавува со џовеќе хемиски равенки и соодвеџно џовеќе брзински изрази**.

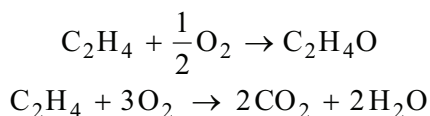
Кинетџчкаџа анализа на одвивањето на сложените реакции во реакторите има две цели: определување на потребното време до кое ќе се одвива реакцијата (поврзано со големината на реакторот) и определување на условите на работа под кои ќе се постигне оптимален принос на саканиот продукт. Кај простите реакции составот на реакционата смеса по реакцијата зависи само од степенот на конверзија на реактантите, додека релативниот однос на производите е фиксиран со стехиометриската равенка. Од оваа причина времето потребно за реакција (или големината на реакторот) до одреден степен на конверзија зависи само од избраниот тип реактор. Кај сложените реакции, кога главна цел е постигнување голем принос на саканите продукти, неопходно е да се изберат услови кои ќе обезбедат не само висока конверзија на реактантите, туку и што поголема селективност на процесот, односно што поголем релативен принос на саканиот производ. Кинетџчките анализи на одвивањето на сложените реакции покажале дека типот на реакторот и начинот на

контакт на реакционата смеса во него влијаат на составот на реакционата смеса, што значи дека од избраниот тип реактор зависи не само потребното време за реакција, туку и оптималниот принос на саканиот производ.

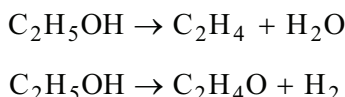
Според тоа, времето за реакција и оптималниот принос се двата услова кои не мора секогаш еднакво да бидат задоволени. Со други зборови, не мора одредени услови на одвивање на сложената реакција, за кои е пресметан минимален волумен на реакторот, да се и услови кои даваат и оптимален принос на саканиот производ. За тоа кој од овие два фактора ќе биде решавачки, ќе одлучи економската анализа. Сепак, може да се каже дека во поголем број индустриски процеси еден од клучните фактори за економски успешна хемиска постројка е минимизирањето на досегот на несаканите (странични) реакции, односно обезбедувањето оптимален принос на саканиот продукт. Ова е одлучувачки фактор за изборот на реакторот и на условите на работа.

Системиите со сериски, паралелни или независни реакции се трие основни типови мултиреакциони системи. По правило, **реверзибилните реакции** се комплексни реакции (симултано случување на правата и повратната реакција). Но тие се веќе претставени заедно со простите реакциони системи, бидејќи нивната стехиометрија се опишува со една хемиска равенка, а кинетиката се претставува преку нето-брзината на реакцијата. Тоа е така затоа што во реверзибилните реакции секој учесник е истовремено и реактант и продукт!

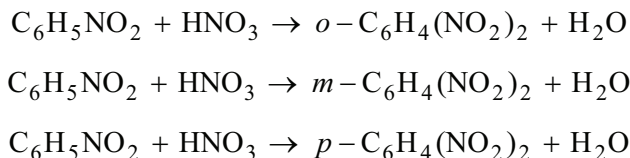
Во системите со **паралелни реакции**, кои исто така се нарекуваат и **комбиновани реакции**, реактантот/реактантите се троши/трошат по две (или повеќе) различни реакциони патеки (реакции) и се формираат различни продукти кои не реагираат понатаму. На пример, оксидацијата на етилен до етиленоксид е саканата реакција, но паралелно се случува и реакцијата на целосно согорување на етиленот до вода и јаглероден диоксид. Ова е еден пример на значаен индустриски процес кој се одвива низ две паралелни реакции, кога е битно страничната реакција да биде минимизирана. Стехиометрискиот опис на оваа паралелна реакција е како што следи:



Други примери за паралелни реакции се истовремената дехидратација и дехидрогенација на етанол:

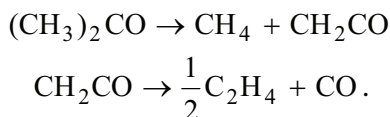


нитрирањето на нитробензен до динитробензен:

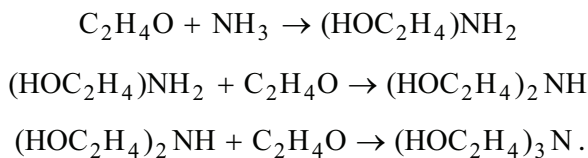


и други.

Во системите со сериски реакции, кои исто така се нарекуваат и **консекутивни реакции**, реактантот/реактантите формираат интермедијарен продукт кој влегува во следна реакција како реактант, при што се формира друг продукт. Особено се интересни консекутивните реакции каде што еден од интермедијарните продукти е саканиот продукт. Пример за овој тип сложени реакции е декомпозицијата на ацетон до интермедијарен кетен:

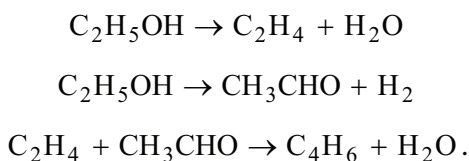


Интересна сериска реакција е и формирањето диетанол-амин од етиленоксид и амонијак преку моноетаноламин, но и формирањето триетаноламин преку интермедијатите моно- и диетаноламин. Сакани производи се ди- и триетаноламин, но во последно време производството е насочено кон диетаноламинот:

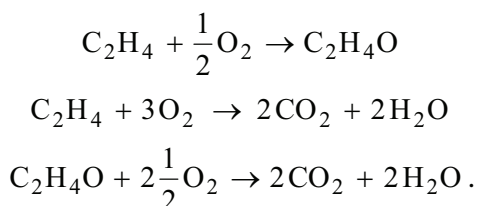


Има и многу други примери.

Мултиреакционите системи можат да бидат и **комбинации од паралелни и сериски реакции**. Многу често овие реакции се препознаваат со термините **комлексни** или **сериско-паралелни**. Добар индустриски пример за ваков систем е формирањето бутadiens од етанол. Всушност станува збор за комбинација од истовремената дехидратација и дехидрогенација на етанол (паралелни реакции) и сериската реакција помеѓу етиленот (продукт од првата паралелна реакција) и ацеталдехидот (продукт од втората паралелна реакција):

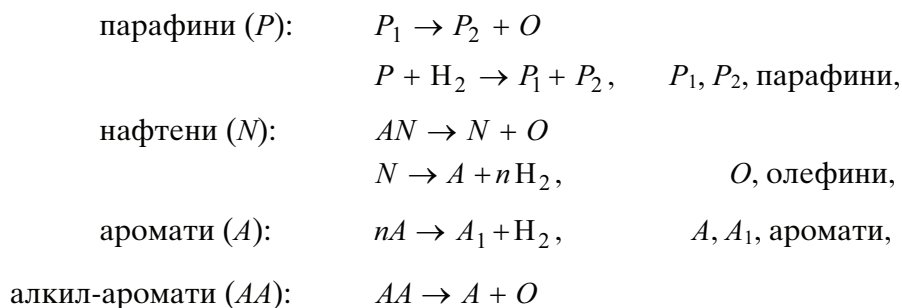


Интересен пример за комбинација од паралелни и сериски реакции е веќе разгледуваната оксидација на етилен до етиленоксид, бидејќи сериската реакција помеѓу веќе формираниот етиленоксид и кислородот е веројатна:



Други примери се: парцијална оксидација на метан до формалдехид, кога комплексниот систем е сериски во однос на формалдехидот, но паралелен во однос на метанот и кислородот, и хлорирање на метан, кога системот е сериски во однос на хлорираните продукти, а паралелен во однос на хлорот.

Независнӣе реакции се случуваат во системи со многу реактанти. Таква суровина се гасните масла, на пример. Во процесот на крекување, што се применува заради зголемување на приносот на бензините, различните компоненти од маслото ќе бидат реактанти во многу истовремени и независни реакции. Тоа е така затоа што условите под кои се изведува крекувањето се погодни за повеќе различни реакции: декомпозиција (главна реакција) на речиси секој јаглеводород во суровината, потоа дехидрогенација и деалкилација, изомеризација, полимеризација и кондензација на продуктите од реакциите итн. Стехиометриската шема на крекувањето на некое гасно масло би можела да се прикаже на следниов начин:



И уште други бројни реакции зависно од операционите услови и од типот на крекувањето (термичко, каталитичко, хидрокрекување).

Квантитативната кинетичка анализа, или процесниот дизајн на сложените реакциони системи, како што веќе беше забележано, пред сè треба да подразбере минимизирање на создавањето несакани продукти. Тоа значи дека реакторскиот систем треба да се проектира така да го максимира досегот на главната реакција, односно реакцијата која води до саканиот продукт. Ова подразбира ефикасен и скап реакторски систем. Но, за сметка на тоа, сепарациониот процес што ќе следи ќе биде со ниска цена. И обратно, ако реакторската шема е неефикасна но евтина, што мора да имплицира создавање значителни количини несакани продукти, следува дека сепарациониот процес секако ќе биде многу скап. Според тоа, во процесниот

дизајн на реакторите за мултиреакционите системи ќе мора да се вклучи и економската оптимизација, при што оптималниот принос на саканите продукти ќе биде решавачкиот фактор.

2. МАКСИМИРАЊЕ НА САКАНИОТ ПРОДУКТ ВО СИСТЕМИТЕ СО ПАРАЛЕЛНИ РЕАКЦИИ

За да се максимира саканиот продукт во систем со паралелни реакции, главна улога има изборот на двата битни фактора: 1) типот на реакторот и 2) условите под кои се одвиваат реакциите. За да се објасни влијанието на овие фактори, најнапред се избира систем со еден реактант, а потоа систем со два реактанта. Новите концепти што ќе следат ќе бидат воведени пред да се разгледаат реакционата стехиометрија, досегот и брзината на реакцијата во мултиреакционите системи, како и процесниот дизајн. Меѓутоа, знаењето и осетот стекнати за простите системи, вклучувајќи ги и реверзибилните реакции, ќе бидат доволни за оваа цел, на ова место.

2.1. Моментална или локална селективност, S . Максимирање на саканиот продукт во систем со еден реактант

Ако со A се обележи единствениот реактант, со D саканиот продукт и со U несаканиот продукт, тогаш стехиометријата на двете паралелни реакции можеме да ја изразиме со следниве две равенки:

– реакција до сакан продукт:



– реакција до несакан продукт:



Брзинските изрази за двете реакции да претпоставиме дека се:

за реакцијата (1):

$$r_D = k_D C_A^{\alpha_1} \quad (3)$$

за реакцијата (2):

$$r_U = k_U C_A^{\alpha_2} \quad (4)$$

Во изразите (3) и (4) α_1 и α_2 се ред на реакцијата во однос на реактантот A и тие се позитивни вредности.

Брзината на трошење на реактантот A во овие две паралелни реакции едноставно е збирот на брзините со кои се формираат и саканиот и несаканиот продукт:

$$\begin{aligned} (-r_A) &= r_D + r_U \\ (-r_A) &= k_D C_A^{\alpha_1} + k_U C_A^{\alpha_2} \end{aligned} \quad (5)$$

Целта е брзината со која се формира саканиот продукт да биде многу поголема од брзината со која се формира несаканиот продукт. Односот на овие две брзини се нарекува **селективност на паралелна реакција (rate selectivity parameter)** или **моментална селективност (шаржни реактори)**, односно **локална селективност (конинуирани реактори)**. Оваа вредност треба да биде максимирана. Ќе ја обележиме со S_{DU} :

$$S_{DU} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{k_D}{k_U} C_A^{\alpha_1 - \alpha_2} \quad (6)$$

Брзината на реакција зависи и од концентрациите и од температурата. Според тоа, врз селективноста влијание ќе имаат двата фактора. Зависно од редот на реакцијата, на некоја температура за селективноста ќе имаме 3 случаи, а зависно од температурата ќе имаме 2 случаја:

Случај 1: $\alpha_1 > \alpha_2$. Во случај кога редот на реакцијата која води до саканиот продукт е повисок од редот на реакцијата која води до несаканиот продукт, разликата на редовите е позитивна:

$$\alpha_1 - \alpha_2 = a.$$

За селективноста се добива изразот:

$$S_{DU} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{k_D}{k_U} C_A^a. \quad (7)$$

За овој однос да биде колку што е можно поголем, реакцијата треба да се случува на начин кој ќе овозможи концентрацијата на реактантот A додека трае реакцијата да се одржува на колку што е можно повисока вредност. Ако реакцијата се случува во гасна фаза, тогаш, за да се одржува висока вредност на C_A , таа треба да се одвива без присуство на инерти и при високи притисоци. Ако реакцијата е во течна фаза, присуството на растворувачот мора да биде сведено на минимум, макар што во некои случаи и самиот избор на растворувачот одлучува за селективноста.

Од аспект на типот на реакторот, за овој случај треба да се избираат шаржен или цевен реактор, бидејќи во овие два типа реактори стартот е со висока почетна односно влезна концентрација на реактантот, која потоа опаѓа континуирано со текот на реакцијата: во шаржниот реактор со времето, додека во цевниот реактор со положбата. Во CSTR концентрацијата на реактантот во реакторот секогаш е на нејзината најниска вредност (како и излезната концентрација) и затоа не треба тој да биде избран.

Случај 2: $\alpha_1 < \alpha_2$. Во случај кога редот на реакцијата која води до несаканиот продукт е повисок од редот на реакцијата која води до саканиот продукт, разликата на редовите е негативна:

$$\alpha_1 - \alpha_2 = -a; \quad \alpha_2 - \alpha_1 = a.$$

За селективноста се добива изразот:

$$S_{DU} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{k_D}{k_U} C_A^{-a} = \frac{k_D}{k_U C_A^a}. \quad (8)$$

За да се добие висока селективност, концентрацијата на реактантот A треба да се одржува колку што е можно пониска. Вака ниска концентрација може да се обезбеди со разредување: со инерти во гасните реакциони системи или пак со разредени

раствори во течните системи (кога е тоа можно). Погоден ќе биде реакторот CSTR. Но изборот може да се однесува и на цевниот реактор во варијанта со рецикулација на излезната (продуктната) струја која ќе се меша со свежа струја и ќе се однесува како разредувач. На овој начин влезната концентрација ќе се одржува на доволно ниска вредност.

Случај 3: $\alpha_1 = \alpha_2$. Во овој случај реакциите се од ист ред, разликата на редовите е нула, $\alpha_1 - \alpha_2 = 0$, па за селективноста се добива изразот:

$$S_{DU} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{k_D}{k_U} C_A^0 = \frac{k_D}{k_U} = \text{const.} \quad (9)$$

Од равенката (9) произлегува дека селективноста, односно меѓусебниот однос на продуктите во реакционата смеса е фиксиран со односот на брзинските константи и дека не зависи од условите на работа и од типот на реакторот. Висока селективност ќе се обезбеди ако константата на брзината на реакцијата која води до саканиот продукт, k_D , се одржува повисока од константата на брзината на реакцијата која води до несаканиот продукт, k_U . Треба да се напоми дека односот на брзинските константи може да се менува со промена на операционата температура или пак, за каталитичките процеси, да се употреби селективен катализатор.

Другиот фактор што може да се нагудува за да се максимизира селективноста, е температурата. Знаеме дека зависноста на брзината на реакција од температурата се изразува преку брзинските константи. Потсетувајќи се на добро познатата експоненцијална зависност на овие константи од температурата, нивниот однос во изразите (7), (8) и (9) ќе изгледа вака:

$$\frac{k_D}{k_U} = \frac{A_D}{A_U} \exp \left[-\frac{(E_D - E_U)}{RT} \right]. \quad (10)$$

Од релацијата помеѓу активационите енергии и температурата произлегуваат следниве два случаја:

Случај 4: $E_D > E_U$. Во овој случај специфичната брзина на саканата реакција (брзинската константа, k_D , а со тоа и брзината на реакцијата, r_D) расте многу побрзо со покачувањето на температурата отколку брзината на несаканата реакција. Како последица на тоа, за да се максимизира селективноста, реакциониот систем треба да се одржува на колку што е можно повисока температура. Ако се комбинира овој случај со случајот 1, тоа ќе значи одржување висока концентрација на реактантот и висока температура во исто време. Кој реактор би бил избран? Се чини шаржниот, бидејќи ќе овозможи висока концентрација, а негова предност е и добрата контрола на температурата! Ако пак направиме комбинација со вториот случај, тогаш без двоумење тоа би бил CSTR!

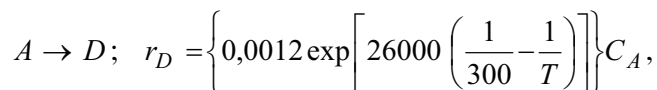
Случај 5: $E_D < E_U$. Во овој случај, за да се максимизира селективноста, реакциониот систем треба да се одржува на ниска температура. Но, во оваа намера би можело да се случи досегот на саканата реакција исто така да падне на незначителна вредност. Што се однесува до комбинациите на овој случај со случаите 1 и 2, изборот на реакторот повторно би бил шаржен или CSTR.

Заклучок: Локалната или моменалната селективност дефинирана со изразот (6) е функција од состојбата на системот, бидејќи е определена со локалните (проточни системи) или моменталните (шаржни системи) вредности на концентрациите и температурата.

Во следниов пример е илустрирано како се користат податоците за S_{DU} .

Декомпозицијата на реактантот A се случува низ три симултани паралелни реакции, при што продуктот D е саканиот продукт, додека продуктите U и Q се несаканите продукти на реакцијата. Сите три реакции се случуваат во гасна фаза со брзински изрази како што следи:

– реакцијата до саканиот продукт:



– реакциите до несаканите продукти:

$$A \rightarrow U; \quad r_U = \left\{ 0,0018 \exp \left[25000 \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{T} \right) \right] \right\} C_A^{1,5},$$

$$A \rightarrow Q; \quad r_Q = \left\{ 0,00452 \exp \left[5000 \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{T} \right) \right] \right\} C_A^{0,5}.$$

Под кои услови (тип на реактор, притисок, температура) треба да се изведат овие реакции за да се минимизира концентрацијата на несаканите продукти U и Q ?

Ако се анализираат брзинските изрази за трите реакции, ќе се забележи дека предекспоненцијалните фактори се споредливи, но активационата енергија за третата реакција е значително пониска од тие за првите две реакции. Затоа брзината на создавање на продуктот Q за $T > 300$ K ќе биде речиси занемарлива. Ова можеме да го запишеме вака:

$$S_{DQ} = \frac{r_D}{r_Q} = \text{многу високо или } r_Q \approx 0.$$

На пример,

на $T = 350$ K, S_{DQ} е од редот 10^4 ;

на $T = 500$ K, S_{DQ} е од редот 10^{11} , итн.

Останува да се анализира релативната брзина на формирање на D во однос на U :

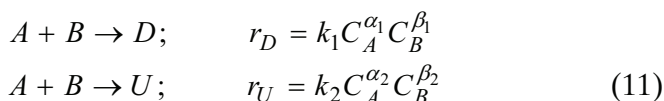
$$S_{DU} = \frac{r_D}{r_U} = 0,66 \exp \{ 1000 [(1/300) - (1/T)] \} C_A^{-0,5}.$$

За да се минимизира количината на несаканиот продукт или за да се максимизира брзината на реакцијата до саканиот продукт, јасно е, согласно со добиениот израз за селективноста, дека реакторот треба да работи на *висока температура* и со *ниска концентрација на реактантите*. Следува дека овој пример е комбинација од случаите 2 и 4. Каков тип на реактор ќе избереме? Заради потребата од одржување ниска концентрација на реактантот би избрале CSTR (или цевен реактор со рецирку-

лација), а заради потребата од одржување висока температура пак CSTR, бидејќи можностите за доведување топлина и регулирање на температурата во системот се поповолни отколку кај цевните реактори. Решение за ниската концентрација на реактантот би можело да биде: додаток на инерти или одржување низок притисок во системот (за реакциите во гасна фаза).

2.2. Максимизирање на саканиот продукт во систем со два реактанта

Сега да ги разгледаме двете симултани паралелни реакции во кои двата реактанта, A и B , се трошат создавајќи ги саканиот продукт D и несаканиот продукт U . Да земеме дека стехиометријата и кинетиката на двете реакции се опишува со следниве равенки:



Локалната или моменталната селективност ќе изгледа вака:

$$S_{DU} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{\alpha_1 - \alpha_2} C_B^{\beta_1 - \beta_2}. \quad (12)$$

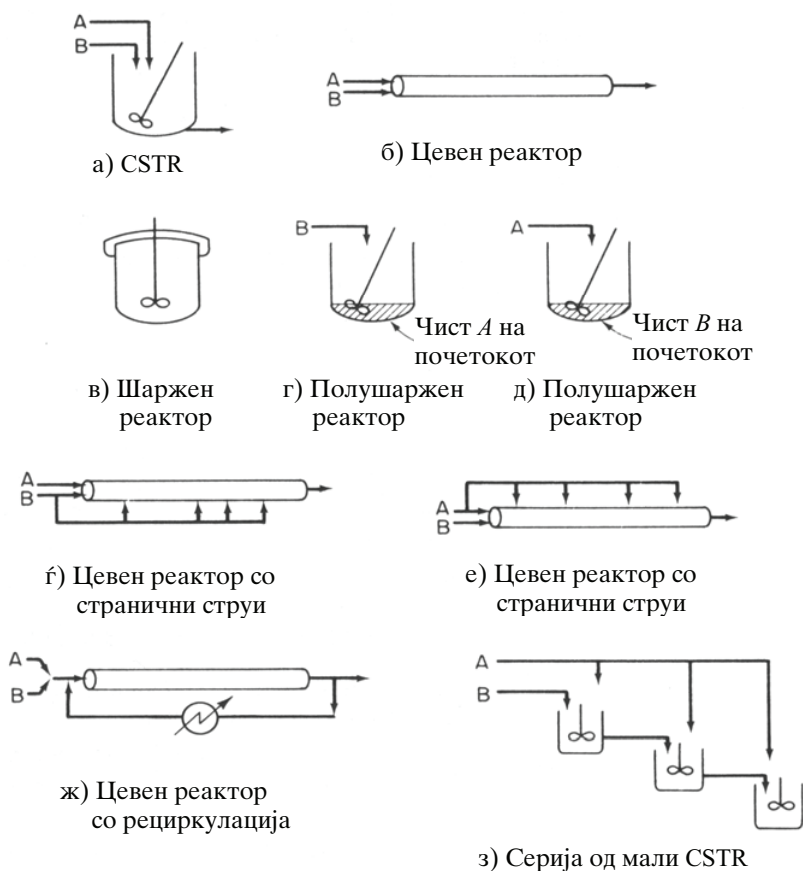
Прашањето е: Како ќе се максимизира селективноста?

На сликата 1 се прикажани различни реакторски шеми и услови кои треба да се изберат за да се максимизира селективноста, односно да се зголеми приносот на саканиот продукт. Сите покажани варијанти се резултат на анализата на изразот (12). Еве како тоа изгледа низ пример!

За паралелните реакции:



да се разгледаат сите можни комбинации на редови на реакција и да се селектира онаа реакциона шема (од сликата 1) која се очекува да даде највисока селективност.



Сл. 1. Различни типови реактори и реакторски шеми

Случај I: $\alpha_1 > \alpha_2$; $\beta_1 > \beta_2$. Разликите на редовите ги заменуваме со: $a = \alpha_1 - \alpha_2$ и $b = \beta_1 - \beta_2$, при што a и b се позитивни константи. Користејќи ги овие замени, равенката (12) ќе ја запишеме во облик:

$$S_{DU} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{k_1}{k_2} C_A^a C_B^b. \quad (14)$$

За да се максимира односот r_D / r_U , концентрациите и на A и на B треба да се одржуваат што е можно повисоки. За да го обезбедиме тоа, треба да избереме:

- цевен реактор,
- шаржен реактор,
- висок притисок (за реакциите во гасна фаза).

Случај II: $\alpha_1 > \alpha_2$; $\beta_1 < \beta_2$. Во овој случај ги вршиме следниве замени: $a = \alpha_1 - \alpha_2$ и $b = \beta_2 - \beta_1$, каде што a и b се позитивни константи. Сега равенката (12) ќе изгледа вака:

$$S_{DU} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{k_1}{k_2} \frac{C_A^a}{C_B^b}. \quad (15)$$

За да се максимизира односот r_D / r_U , односно моменталната или локалната селективност S_{DU} , концентрацијата на A треба да се одржува висока, додека концентрацијата на B ниска. За да се постигне таков резултат, можни се следниве варијанти:

- полушаржен реактор во кој B ќе се додава бавно во големата количина шаржно додаден реактант A (сл. 1-г),
- цевен реактор во кој реактантот B ќе се додава континуирано и странично (сл. 1-ѓ),
- серија од мали CSTR, при што A ќе се додава само во првиот реактор, додека B ќе се додава во мали количини во секој реактор. На овој начин B ќе биде речиси потрошен пред излезната струја од претходниот реактор да влезе во наредниот (сл. 1-з), обратна верзија!).

Случај III: $\alpha_1 < \alpha_2$; $\beta_1 < \beta_2$. Овој случај е спротивна ситуација на првиот случај: ја извршуваме замената $a = \alpha_2 - \alpha_1$ и $b = \beta_2 - \beta_1$ и со позитивните константи a и b равенката (12) ќе ја напишеме во облик:

$$S_{DU} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{k_1}{k_2} \frac{1}{C_A^a C_B^b}. \quad (16)$$

За да се максимизира односот r_D / r_U , односно моменталната или локалната селективност S_{DU} , реакцијата треба да се одвива со што е можно пониски концентрации на A и B . За таа цел треба да се користи:

- CSTR ,
- цевен реактор со рецикулација на голема количина на излезната струја – висок рецикулационен однос (сл. 1-ж),
- влезната струја да се разреди со инерти (растворувач),
- низок притисок (за реакциите во гасна фаза).

Случај IV: $\alpha_1 < \alpha_2$; $\beta_1 > \beta_2$. Ова е последен случај во однос на редот на реакцијата. Со замените: $a = \alpha_2 - \alpha_1$ и $b = \beta_1 - \beta_2$ и со a и b како позитивни константи ќе ја имаме следнава варијанта на равенката (12):

$$S_{DU} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{k_1}{k_2} \frac{C_B^b}{C_A^a} . \quad (17)$$

За да се максимира односот r_D / r_U , односно селективноста S_{DU} , реакцијата треба да се одвива со што е можно пониски концентрации на A и повисоки на B . За таа цел може да се избира:

- полушаржен реактор во кој A ќе се додава бавно во големата количина шаржно додаден реактант B (сл. 1-д),
- цевен реактор во кој реактантот A ќе се додава континуирано и странично (сл. 1-е),
- серија од мали CSTR, при што B ќе се додава само во првиот реактор, додека A ќе се додава во мали количини во секој реактор. На овој начин реактантот A ќе биде речиси потрошен пред излезната струја од претходниот реактор да влезе во наредниот (сл. 1-з).

2.3. Селективноста S_{DU} во општа реакциона шема

Општата стехиометриска равенка за простите реакциони системи е со облик:

$$\sum_{i=1}^N \nu_i A_i = 0; \quad i=1,2,3,\dots,N , \quad (18)$$

каде што ν_i е стехиометриски коефициент на учесникот во реакцијата A_i .

За **сложениите реакции (мултиреакциони системи)** кои вклучуваат N учесници и чија општа реакциона шема се претставува со R хемиски равенки, аналогната **општа стехиометриска равенка** ќе има облик:

$$\sum_{i=1}^N \nu_{i,j} A_i = 0; \quad i=1,2,3,\dots,N; \quad j=1,2,3,\dots,R, \quad (19)$$

каде што $\nu_{i,j}$ е стехиометриски коефициент на i -тиот учесник (A_i) во j -тата реакција.

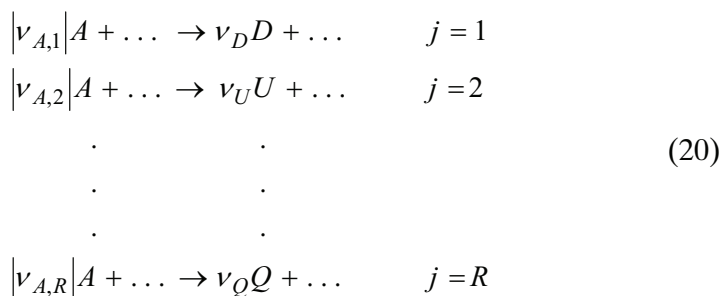
Сега да видиме како ќе ја примениме равенката (19) за да опишеме комплексна реакциона шема и како ќе ја дефинираме селективноста S_{DU} .

Разгледуваме **мултиреакционен систем со R паралелни реакции**:

1) Земаме дека учесникот A_1 е реактантот A кој го избираме како база за пресметки (референтен реактант) со стехиометриски коефициент $\nu_{A,j}$.

2) Сите други A_i се преостанатите реактанти (ќе ги обележиме со B , C итн., а нивните стехиометриски коефициенти ќе бидат $\nu_{B,j}$, $\nu_{C,j}$ итн.) и сите продукти на реакциите (со D ќе го обележиме саканиот продукт, а со U , Q итн. несаканите продукти, додека соодветните стехиометриски коефициенти ќе бидат $\nu_{D,j} \equiv \nu_D$, $\nu_{U,j} \equiv \nu_U$, $\nu_{Q,j} \equiv \nu_Q$ итн.).

3) Општата стехиометриска шема ќе изгледа вака:



4) Стехиометриските коефициенти на продуктите не ја носат ознаката на реакцијата! Тоа е така затоа што станува збор за паралелни реакции во кои различните продукти се формираат само по една, j -та, реакција и не реагираат понатаму! Инаку реакционата шема би се претворила, можеби, во сервиска или паралелно-сериска и сл.

Веќе знаеме дека распределбата на продуктите зависи од брзините на поединечните реакции, додека максимирањето на саканиот продукт се постигнува со високи вредности на неговата релативна брзина (во однос на брзината на несаканиот продукт/продукти). За систем со две паралелни реакции таа релативна брзина односно селективноста S_{DU} ја дефинираме со равенките (6) односно (12). Но овие равенки се однесуваат на стехиометриски шеми во кои *сите стехиометриски коефициенти се единица* и не е битно дали брзинскиот израз, во која било реакција во шемата, е даден во однос на реактантот или продуктот. Селективноста S_{DU} , која ќе се однесува и на случаите со различни стехиометриски коефициенти, ќе ја дефинираме преку реакционата шема (20):

1) Систем од првите **две паралелни реакции**:

а) Брзинските изрази и нивната релација:

$$r_D / \nu_D = (-r_{A,1}) / |\nu_{A,1}| = k_{A1}(T) g_{A1}(C_A \dots) / |\nu_{A,1}| \quad (21)$$

$$r_U / \nu_U = (-r_{A,2}) / |\nu_{A,2}| = k_{A2}(T) g_{A2}(C_A \dots) / |\nu_{A,2}| \quad (22)$$

б) Селективноста S_{DU} :

$$S_{DU} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{\nu_D |\nu_{A,2}| k_{A1}(T) g_{A1}(C_A \dots)}{\nu_U |\nu_{A,1}| k_{A2}(T) g_{A2}(C_A \dots)}. \quad (23)$$

2) Систем од **три паралелни реакции** со продуктите D , U и Q : Во овој случај се дефинира локална односно моментална селективност во однос на брзините на формирање на другите продукти, $S_{D/UQ}$.

а) Брзинските изрази и нивната релација:

$$r_D / \nu_D = (-r_{A,1}) / |\nu_{A,1}| = k_{A1}(T)g_{A1}(C_A \dots) / |\nu_{A,1}| \quad (21)$$

$$r_U / \nu_U = (-r_{A,2}) / |\nu_{A,2}| = k_{A2}(T)g_{A2}(C_A \dots) / |\nu_{A,2}| \quad (22)$$

$$r_Q / \nu_Q = (-r_{A,3}) / |\nu_{A,3}| = k_{A3}(T)g_{A3}(C_A \dots) / |\nu_{A,3}| \quad (24)$$

б) Селективноста $S_{D/UQ}$:

$$S_{D/UQ} = \frac{r_D}{r_U + r_Q} . \quad (25)$$

Во изразот (25) се заменуваат брзинските изрази за трите реакции во паралелната реакциона шема, изразите (21), (22) и (24):

$$S_{D/UQ} = \frac{\frac{\nu_D}{|\nu_{A,1}|} k_{A1}(T)g_{A1}(C_A \dots)}{\frac{\nu_U}{|\nu_{A,2}|} k_{A2}(T)g_{A2}(C_A \dots) + \frac{\nu_Q}{|\nu_{A,3}|} k_{A3}(T)g_{A3}(C_A \dots)} . \quad (26)$$

3) Дефиницијата на селективноста дадена со изразите (6) и (12) и обопштена со изразот (23) се однесува на систем од две паралелни реакции. Дефинирањето на селективноста за системи со ***R* паралелни реакции** во кои *D* е саканиот продукт значи да се прошири изразот (23) во смисла на бројот на реакциите. Така е добиен изразот (25). За *R* реакции би го добиле изразот:

$$S_{D/UQ\dots} = \frac{r_D}{r_U + r_Q + \dots} . \quad (27)$$

Забелешки:

1) Локалната или моменталната селективност во реакциони шеми со повеќе од две паралелни реакции може да се дефинира како однос на брзината на саканиот продукт и брзината на кој било друг продукт. Тоа се дефинициите од типот:

$$S_{DU} = \frac{r_D}{r_U} ; S_{DQ} = \frac{r_D}{r_Q} \text{ итн.}$$

2) Со изразите (25) и (27) локалната или моменталната селективност се дефинира како релативна брзина на саканиот продукт во однос на збирот на брзините на сите други продукти. Јасно, селективноста дефинирана со овие изрази ќе има пониска вредност отколку релативните брзини во однос на индивидуален продукт. Двете дефиниции ќе се изедначат во варијантата кога само една од реакциите со кои се формираат несаканите продукти е со значителна брзина!

2.4. Општа селективност и приноси

Еден друг концепт за дефинирање на селективноста е преку односот на количините на саканиот и несаканиот продукт до одреден досег случена реакција (шаржен реактор) или преку односот на протоците на саканиот и несаканиот продукт на излезот од реакторот (континуиран проточен реактор). Вака дефинираната селективност се нарекува **општа селективност**. Согласно со веќе применетите ознаки за квалификација на продуктите на реакција ќе ги имаме следниве изрази:

$$\text{– шаржен систем:} \quad \bar{S}_{DU} = \frac{n_D}{n_U}, \quad (28)$$

$$\text{– проточен систем:} \quad \bar{S}_{DU} = \frac{F_D}{F_U}. \quad (29)$$

Изразите (28) и (29) можат да се применат за секој продукт во реакционата шема на паралелните реакции кога се повеќе од две, на пример $\bar{S}_{DQ}$ итн.

Покрај дефинициите за селективност, за опишување на ефектите од реакциите во комплексните системи се користи и дефиницијата за **принос на реакцијата**, или само **принос**. Приносот се дефинира на два начина: како моментален (шаржни системи) или локален (проточни системи) и како општ принос.

Моменталниот или локалниот принос, Y_D , е базиран на односот на брзината со која се формира даден продукт (обично саканиот продукт D или друг) и брзината со која се троши клучниот реактант (обично реактантот A):

$$Y_D = \frac{r_D}{(-r_A)}. \quad (30)$$

Бидејќи изразот (30) може да се третира и како мера за тоа колку реактантот A е селективен во однос на формирањето на продуктот D во дадена точка или миг во системот, Y_D , според некои автори се нарекува, исто така, моментална или локална селективност:

$$Y_D \equiv S_{D/A} = \frac{r_D}{(-r_A)}; \quad (-r_A) = (-r_{A,1}) + (-r_{A,2}) + \dots \quad (31)$$

За да се примени оваа дефиниција за принос, равенките (30) или (31), потребни се: релацијата помеѓу брзината на формирање на саканиот продукт и брзината на трошење на реактантот A во таа реакција (израз 21), како и брзинските изрази кои ја претставуваат потрошувачката на реактантот A во преостанатите реакции (изразите (22), (24) итн.). Моменталниот или локалниот принос исто така е функција на состојбата, бидејќи се дефинира преку брзини на реакција, а тие зависат од моменталната или локалната температура и концентрации!

Слично како општата селективност, и **општиот принос** $\bar{Y}_D$ се дефинира како однос на количината на создаден сакан продукт и вкупната количина потрошен клучен реактант до крајот на реакцијата (шаржен систем), т.е. како однос на молскиот проток на саканиот продукт на излезот од реакторот и разликата на протоците на влезот и излезот на клучниот реактант (проточни системи):

$$\text{– шаржен систем:} \quad \bar{Y}_D = \frac{n_D}{n_{A_0} - n_A}, \quad (32)$$

односно, **приносот на продуктите D е бројот на формирани молекули D на секој потрошен мол од реактантите A ,**

$$\text{– проточен систем:} \quad \bar{Y}_D = \frac{F_D}{F_{A_0} - F_A}. \quad (33)$$

Како што се гледа од изразите (32) или (33), општиот принос не е функција од состојбата на системот, бидејќи тој не е де-

финиран со моменталните или локалните вредности на концентрациите и температурата. *Општиот принос зависи од општиот принос на реакторот* во кој реакцијата се изведува.

Во литературата некои автори дефинираат **принос** (во однос на почетната количина клучен реактант) и **фракционен принос** (во однос на вкупно изреагираната количина клучен реактант) на следниов начин:

Принос, $Y_{D/A}$:

– шаржен систем:
$$Y_{D/A} = \frac{|v_{A,1}|}{v_D} (n_D - n_{D0}) / n_{A0}, \quad (34)$$

– проточен систем:
$$Y_{D/A} = \frac{|v_{A,1}|}{v_D} (F_D - F_{D0}) / F_{A0}. \quad (35)$$

Фракционен принос, $\bar{Y}_{D/A}$:

– шаржен систем:
$$\bar{Y}_{D/A} = \frac{|v_{A,1}|}{v_D} (n_D - n_{D0}) / (n_{A0} - n_A), \quad (36)$$

– проточен систем:
$$\bar{Y}_{D/A} = \frac{|v_{A,1}|}{v_D} (F_D - F_{D0}) / (F_{A0} - F_A). \quad (37)$$

Разликата помеѓу дефинициите на општ и фракционен принос, изразите (32) и (33) наспроти изразите (36) и (37), е дека во првиот случај се разгледува количината на создадениот сакан продукт, додека во вториот случај тоа е количината на клучниот реактант потрошен во реакцијата во која се формира саканиот продукт.

Сите дефинирани приноси и општите селективности зависат само од општиот принос на реакторот!

Процесниот дизајн и квантитативната кинетичка анализа се поврзани со селективноста дефинирана преку реакционите брзини (избор на реакторска шема и услови со кои ќе се максимира саканиот продукт). За економската анализа, од друга страна, битни се општата селективност и сите дефиниции за принос.

Забелешка: Поради различниот приод кон дефинирањето на селективноста и приносот во комплексните мултиреакциони системи, при користењето на литературата треба да се внимава на тоа каков избор направил авторот!

2.4.1. Релацијата принос – степен на конверзија

Честопати постои конфликт помеѓу селективноста или приносите и степенот на конверзија: постојан стремеж кај мултиреакционите системи е да се создаде многу од саканиот продукт, количината на несаканиот продукт да се минимизира, а во исто време конверзијата на реактантот/реактантите да биде висока! Меѓутоа, не секогаш високиот степен на конверзија на клучниот реактант значи и висока селективност или висок принос на саканиот продукт. Каква е врската помеѓу степенот на конверзија и приносот?

И за мултиреакционите системи степенот на конверзија на реактантот A , независно во колку реакции се појавува, за шаржните системи се дефинира како однос на вкупно изреагираната количина и почетната количина:

$$X_A = \frac{n_{Ao} - n_A}{n_{Ao}}, \quad (38_1)$$

додека за проточните системи се дефинира како однос на разликата на молските протоци на реактантот на влезот и излезот од реакторот и влезниот молски проток:

$$X_A = \frac{F_{Ao} - F_A}{F_{Ao}}. \quad (38_2)$$

За проток реакционен систем (една реакција) врската помеѓу степенот на конверзија и различните дефиниции за принос се добива со примена на општата стехиометриска корелација за овие системи, $dn_i / \nu_i = d\xi$ или $dF_i / \nu_i = d\xi$, и изразите (38). Еве како изгледаат тие релации:

а) Изразите за општ принос, (32) или (33), комбинирани со општата стехиометриска корелација и изразите (38) само ќе го покажат стехиометрискиот однос на продуктот и реактантот:

$$\bar{Y}_D \equiv \frac{\nu_D}{-\nu_A} = \frac{\nu_D}{|\nu_A|}. \quad (39)$$

Впрочем, општиот принос се дефинира како број молекули создаден продукт на еден мол потрошен реактант. И бидејќи реакцијата е проста, составот на реакционата смеса по реакцијата зависи само од степенот на конверзија на реактантите, а релативниот однос на производите е фиксиран со стехиометриската равенка.

б) Приносите дефинирани со изразите (34) и (35), комбинирани со општата стехиометриска корелација и изразите (38), ќе покажат еднаквост помеѓу оваа дефиниција за принос и степенот на конверзија:

$$Y_{D/A} \equiv X_A. \quad (40)$$

Не може да биде поинаку: кај простите реакции потрошувачката на реактантот спрема продуктите на реакција е и вкупната потрошувачка!

в) Со изразите (36) и (37) е дефиниран фракционен принос. Комбинацијата на овие изрази со општата стехиометриска корелација и изразите (38) ќе покаже дека за прости реакции има вредност 1,0:

$$\bar{Y}_{D/A} = 1,0. \quad (41)$$

г) Врската помеѓу изразите (34) и (36) односно (35) и (37), заедно со изразите (38), е следнава:

$$\frac{Y_{D/A}}{\bar{Y}_{D/A}} = X_A. \quad (42)$$

Врската (42) е валидна и за мултиреакционен систем!
Ако ги поделеме изразите (34) и (36) или изразите (35) и (37), како резултат ќе се добијат изразите (38):

– за шаржни системи:

$$\begin{aligned} Y_{D/A} / \bar{Y}_{D/A} &= \\ &= \left[\nu_{A,1} (n_D - n_{D0}) / (\nu_D n_{A0}) \right] / \left[\nu_{A,1} (n_D - n_{D0}) / (\nu_D (n_{A0} - n_A)) \right] \quad (42_1) \\ &= X_A \end{aligned}$$

– за проточни системи:

$$\begin{aligned} Y_{D/A} / \bar{Y}_{D/A} &= \\ &= \left[\left[v_{A,1} (F_D - F_{Do}) / (v_D F_{Ao}) \right] / \left[v_{A,1} (F_D - F_{Do}) / (v_D (F_{Ao} - F_A)) \right] \right] \quad (42_2) \\ &= X_A \end{aligned}$$

Конечно, ако се сумираат приносите во однос на сите продукти, според различните дефиниции за принос, се добиваат следниве резултати:

Сумирањето на описиот принос, $\bar{Y}_D$, равенките (32) и (33), дава резултат кој не е експлицитно споредлив со степенот на конверзија на клучниот реактант:

$$\sum_j \bar{Y}_j = \frac{\sum_j n_j}{n_{Ao} - n_A}; \quad j \equiv \text{продукт}, \quad j = D, U, Q, \dots$$

или

$$\sum_j \bar{Y}_j = \frac{\sum_j F_j}{F_{Ao} - F_A}; \quad j \equiv \text{продукт}, \quad j = D, U, Q, \dots \quad (43)$$

Сумирањето на приносиите, $Y_{D/A}$, согласно со изразите (34) и (35) е како што следи:

$$\sum_j Y_{J/A} = \frac{\sum_j \Delta n_{A,j}}{n_{Ao}} = \frac{n_{Ao} - n_A}{n_{Ao}} = X_A$$

или

$$\sum_j Y_{J/A} = \frac{\sum_j \Delta F_{A,j}}{F_{Ao}} = \frac{F_{Ao} - F_A}{F_{Ao}} = X_A. \quad (44)$$

Сумирањето на фракциониите приноси, $\bar{Y}_{D/A}$, согласно со изразите (36) и (37) ќе даде вредност еден:

$$\sum_j \bar{Y}_{J/A} = \frac{\sum_j \Delta n_{A,j}}{n_{Ao} - n_A} = \frac{n_{Ao} - n_A}{n_{Ao} - n_A} = 1,0 \quad (45)$$

или

$$\sum_j \bar{Y}_{j/A} = \frac{\sum_j \Delta F_{A,j}}{F_{Ao} - F_A} = \frac{F_{Ao} - F_A}{F_{Ao} - F_A} = 1,0. \quad (45)$$

Со комбинација на изразите (44) и (45) се добива повторно релацијата (42):

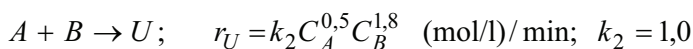
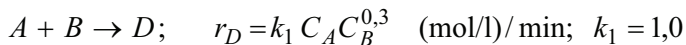
$$\sum_j Y_{j/A} / \sum_j \bar{Y}_{j/A} = X_A \quad (42)$$

од која, третирајќи го фракциониот принос како општа селективност, очигледен е конфликтот помеѓу селективноста и степенот на конверзија!

2.4.2. Примери за примена на концептите за селективност и принос

Пример 1

Паралелните реакции, со стехиометрија и кинетика,



се одвиваат во течна фаза, посебно во цевен реактор и посебно во CSTR. Влезната струја во реакторите е еквимоларна смеса на двата реактанта со следните влезни концентрации и молски протоци:

$$F_{Ao} = F_{Bo} = 100 \text{ mol/min}; \quad C_{Ao} = C_{Bo} = 10 \text{ mol/l}.$$

Да се пресметаат: **1)** волумените на реакторите за 90% конверзија на реактантите; **2)** локалната селективност како функција од концентрациите и во услови на излезот од реакторите; **3)** општиот принос.

Решение:

1) Волумените на реакторите ќе се пресметаат со примена на равенките за дизајн на соодветен реактор, за излезни концентрации соодветни на 90% конверзија на реактантите. Со оглед

на тоа дека влезната струја претставува еквимоларна смеса од два реактанта и со оглед на еднаквите стехиометриски коефициенти, концентрациите на реактантите ќе бидат еднакви и на влезот и во која било позиција во реакторот. Потребните податоци за примена на равенките за дизајн се:

- концентрации на влезот: $C_{Ao} = C_{Bo} = 10 \text{ mol/l}$,
- концентрации во која било позиција: $C_A = C_B$,
- концентрации на излезот:
 $C_{A,\text{излез}} = C_{Ao}(1 - X) = 10(1 - 0,9) = 1 \text{ mol/l}$,
 $C_{B,\text{излез}} = C_{A,\text{излез}} = 1 \text{ mol/l}$.

Волуменскиот проток на реакционата смеса нема да се менува, бидејќи станува збор за изотермно изведување на реакција во течна фаза:

$$v = v_o = F_{Ao} / C_{Ao} = 100/10 = 10 \text{ l/min}.$$

Брзинските изрази за двете паралелни реакции се познати, но, со оглед на еднаквоста на концентрациите на реактантите, тие ќе се симплифицираат:

$$\begin{aligned} r_D &= (-r_{A,1}) = k_1 C_A C_B^{0,3} \equiv C_A^{1,3} (\text{mol/l})/\text{min} \\ r_U &= (-r_{A,2}) = k_2 C_A^{0,5} C_B^{1,8} \equiv C_A^{2,3} (\text{mol/l})/\text{min} \\ (-r_A) &= (-r_{A,1}) + (-r_{A,2}) = C_A^{1,3} + C_A^{2,3} (\text{mol/l})/\text{min} \end{aligned} \quad (1)$$

1a) Волумен на PFR за излезна концентрација

$$C_{A,\text{излез}} = 1,0 \text{ mol/l}:$$

Равенката за дизајн на PFR во стационарен режим на работа преку молските протоци е:

$$-\frac{dF_i}{dV} + r_i = 0. \quad (2)$$

Бидејќи волуменскиот проток е константен, равенката (2) ја препишуваме во изрази на концентрации:

$$F_i = v C_i = v_o C_i \Rightarrow \frac{dF_i}{dV} = v_o \frac{dC_i}{dV}$$

$$\frac{dC_i}{dV} = \frac{1}{v_o} r_i. \quad (3)$$

Равенката (3) ја применуваме за сите учесници во сложената реакција! Ако сакаме само пресметка на волуменот на реакторот, ќе биде доволно да се напише и решава само равенката на молскиот биланс за реактантот A , бидејќи во брзинскиот израз фигурира само таа концентрација. Но за пресметка на општиот принос ќе биде потребна и информација за концентрацијата на саканиот продукт, па во тој случај ќе биде потребна и равенката на молскиот биланс за овој продукт. Се одлучуваме за двете равенки со чие решавање ќе ги добиеме двете барани информации.

Равенката (3) применета на A и D и комбинирана со изразите (1) ќе го даде следниов систем од две диференцијални равенки:

$$\frac{dC_A}{dV} = \frac{1}{v_o} r_A = -\frac{1}{v_o} (C_A^{1,3} + C_A^{2,3}) = -0,1(C_A^{1,3} + C_A^{2,3}) \quad (4)$$

$$\frac{dC_D}{dV} = \frac{1}{v_o} r_D = \frac{1}{v_o} C_A^{1,3} = 0,1 C_A^{1,3} \quad (4)$$

Равенките (4) се решаваат со задавање вредности за волуменот на реакторот. Решението е оној волумен за кој ќе се постигне зададената излезна концентрација на реактантот, $C_{A,\text{излез}} = 1,0 \text{ mol/l}$. Се добива следново решение:

$$V_{PFR} = 4,71 \text{ литри}; \quad C_{A,\text{излез}} = 1 \text{ mol/l}; \quad C_{D,\text{излез}} = 1,7 \text{ mol/l}.$$

16) Волумен на CSTR за излезна концентрација

$$C_{A,\text{излез}} = 1,0 \text{ mol/l}:$$

Равенката за дизајн на CSTR во стационарен режим на работа преку молските протоци е:

$$F_{io} - F_i + r_i V = 0. \quad (5)$$

За константен волуменски проток равенката (5) ја препишуваме во изрази на концентрации:

$$\begin{aligned} F_i &= v C_i = v_o C_i, \\ C_{io} - C_i &= -\frac{V}{v_o} r_i. \end{aligned} \quad (6)$$

Равенката (6) применета на реактантот A :

$$C_{Ao} - C_A = -\frac{V}{v_o} r_A = \frac{V}{v_o} (C_A^{1,3} + C_A^{2,3}). \quad (7)$$

Решението на равенката (7) за излезна концентрација на реактантот од $C_{A,\text{излез}} = 1,0 \text{ mol/l}$ е:

$$V_{CSTR} = 45 \text{ литри}.$$

Излезната концентрација на саканиот продукт од CSTR со волумен од $V_{CSTR} = 45$ литри ќе се пресмета со примена на равенката (6) на овој продукт:

$$C_{Do} - C_D = -\frac{V}{v_o} r_D,$$

$$C_D = \frac{V}{v_o} C_A^{1,3} = \frac{45}{10} 1^{1,3} = 4,5 \text{ mol/l}.$$

Како што се гледа од добиените резултати, потребниот волумен на CSTR во однос на PFR, за иста излезна концентрација на реактантот A , е со сооднос речиси 10:1! Но излезната концентрација на саканиот продукт е речиси три пати поголема во CSTR отколку во PFR! Што ќе одлучува при изборот на реакторот? Неговата големина или приносот на саканиот продукт?

2) Локалната селективност за две паралелни реакции со два реактанта е дефинирана со изразот (12),

$$S_{DU} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{\alpha_1 - \alpha_2} C_B^{\beta_1 - \beta_2}, \quad (12)$$

додека локалниот принос со изразот (30),

$$Y_D = \frac{r_D}{(-r_A)}. \quad (30)$$

Избрани се локалните селективност и принос, бидејќи станува збор за функции од локалните вредности на концентрациите на реактантите – реакторите се проточни! Во двата концепта за селективност ги заменуваме изразите за брзината на реакција дадени со релациите (1):

$$S_{DU} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{C_A^{1,3}}{C_A^{2,3}} = \frac{1}{C_A}. \quad (8)$$

Изразот (8) би го добиле и со примена на изразот (12):

$$\alpha_1 - \alpha_2 = 1 - 0,5 = 0,5; \quad \beta_1 - \beta_2 = 0,3 - 1,8 = -1,5$$

$$S_{DU} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{0,5} C_B^{-1,5} = C_A^{-1} = \frac{1}{C_A}.$$

Од зависноста на локалната селективност од концентрацијата на реактантот, изразот (8), се гледа дека, за таа да се максимира, концентрацијата на реактантот треба да се одржува на ниско ниво – изборот е на CSTR! Ова е како случајот 2 од поглавјето 2.1.

Локалната селективност зависи од концентрацијата на реактантот, а таа зависи од положбата во PFR. Континуирана промена во PFR ќе се случува од $S_{DU} = 1/C_{Ao} = 1/10 = 0,1$ до $S_{DU} = 1/C_{A,излез} = 1/1 = 1$.

Во CSTR селективноста ќе има само две вредности, и тоа $S_{DU} = 1/C_{Ao} = 1/10 = 0,1$ и $S_{DU} = 1/C_{A,излез} = 1/1 = 1$, што значи дека промената ќе биде скоковита.

Во двата реактора, за ист излезен ефект во однос на конверзијата на реактантите, но со различни волумени, излезната селективност е иста – нема да зависи од типот на реакторот, туку само од локалната вредност на концентрацијата, а таа на излезот од реакторите во овој пример е иста!

Ако за анализа на селективноста се примени изразот (30), значи концептот за локален принос, кој се третира и како мера за тоа колку реактантот A е селективен во однос на формирањето на продуктот D , ќе го добиеме следново:

$$Y_D = \frac{r_D}{(-r_A)} = \frac{C_A^{1,3}}{(C_A^{1,3} + C_A^{2,3})} = \frac{1}{1 + C_A}. \quad (9)$$

И со овој концепт, за да се насочи потрошувачката на реактантите кон саканиот продукт, се покажува дека концентрацијата C_A треба да се одржува ниска. Локалните вредности на

селективноста (9) ќе се движат континуирано кај PFR, додека скоковито кај CSTR, и тоа од влезот до излезот од $Y_D = 1/11$ до $Y_D = 1/2$. Дека одржувањето ниска концентрација на реактантот дава подобри резултати, се покажа од решението под 1: пови-сока е концентрацијата на саканиот продукт кај CSTR!

3) Општиот принос е дефиниран со равенката (33) и зависи само од излезните концентрации, односно од типот на реакторот:

$$\bar{Y}_D = \frac{F_D}{F_{Ao} - F_A}. \quad (33)$$

За течните реакциони системи изразот (33) ќе го препи-шеме во изрази на концентрации:

$$\bar{Y}_D = \frac{F_D / v_o}{F_{Ao} / v_o - F_A / v_o} = \frac{C_D}{C_{Ao} - C_A}. \quad (10)$$

Навистина, излезната концентрација на реактантот A е иста за двата типа реактори (иста конверзија на реактантите), но излезната концентрација на продуктот D не е! Ова значи дека општиот принос ќе зависи од типот на реакторот. За двата реактора се добива:

$$\text{PFR: } \bar{Y}_D = \frac{1,7}{10-1} = 0,189,$$

$$\text{CSTR: } \bar{Y}_D = \frac{4,5}{10-1} = 0,5.$$

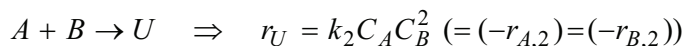
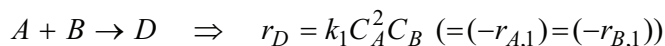
Од овој резултат се гледа дека бројот на формирани молекули D на секој потрошен мол реактант A е поголем кај CSTR. Или, само 18,9% од вкупната потрошувачка на реактантот во PFR одат на саканиот продукт наспроти 50% кај CSTR! Ова е во согласност и со изразот за локалната селективност: во реакторот во кој концентрацијата на реактантот се одржува ниска, приносот на саканиот продукт е поголем. И конечно, високата излезна конверзија на реактантите кај PFR не значи висок принос на саканиот продукт.

Ова е очигледен пример за конфликтот помеѓу конверзијата на реактантот/реактантите и селективноста односно приносот на саканиот продукт!

Пример 2

Целта е со овој пример да се покаже изборот на начинот на работа на PFR за да се максимира локалната селективност.

Две паралелни реакции се одвиваат во течна фаза во PFR, изотермно. Стехиометријата и кинетиката на реакциите се следните:



Други познати податоци се:

$$k_1 = 0,05 \text{ ((l/mol)}^2 \text{ / min)}; \quad k_2 = 0,01 \text{ ((l/mol)}^2 \text{ / min)}$$

$$\nu_{Ao} = 0,6 \text{ (l/min)}; \quad \nu_{Bo, \text{вкупно}} = 0,3 \text{ (l/min)}$$

$$F_{Ao} = 1,2 \text{ (mol/min)}; \quad F_{Bo, \text{вкупно}} = 0,6 \text{ (mol/min)}$$

$$C_A; C_B; C_D; C_U \text{ (mol/l)}; \quad r_D; r_U \text{ ((mol/l)/min)}$$

1) Да се пресмета составот на излезната струја од **еден PFR** со волумен $V = 30$ литри.

2) Да се пресмета составот на излезната струја од **џри PFR** со волумен од $V=10$ литри секој, поврзани во серија. Притоа реактантот A се додава целосно на влезот во првиот реактор, додека реактантот B се додава на влезот во секој реактор, со еднаков проток (по една третина свежа струја, т.е. $1/3$ од F_{Bo}).

За случаите под 1 и 2 да се нацртаат промените на локалната селективност и да се пресметаат општите приноси.

3) Да се коментираат добиените резултати.

Решение:

1) Еден PFR со волумен $V = 30$ литри:

Равенката за дизајн на PFR во стационарен режим на работа преку молските протоци е равенката:

$$-\frac{dF_i}{dV} + r_i = 0. \quad (1)$$

Равенката (1) ја пишуваме за сите учесници во реакцијата, двата реактанта и саканиот и несаканиот продукт, со цел да ги

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
V	0	0	30	30
Fa	1.2	0.7169726	1.2	0.7169726
Fb	0.6	0.1169726	0.6	0.1169726
Fd	0	0	0.4507095	0.4507095
Fu	0	0	0.0323178	0.0323178
k1	0.05	0.05	0.05	0.05
vo	0.9	0.9	0.9	0.9
Cb	0.6666667	0.1299696	0.6666667	0.1299696
Ca	1.3333333	0.7966363	1.3333333	0.7966363
rd	0.0592593	0.0041241	0.0592593	0.0041241
k2	0.01	0.01	0.01	0.01
ru	0.0059259	1.346E-04	0.0059259	1.346E-04
ra	-0.0651852	-0.0651852	-0.0042587	-0.0042587
rb	-0.0651852	-0.0651852	-0.0042587	-0.0042587
Cd	0	0	0.5007884	0.5007884
Cu	0	0	0.0359087	0.0359087
SDU	10	10	30.647025	30.647025
Fao	1.2	1.2	1.2	1.2
YD	0	0	0.9330932	0.9330932
Xa	0	0	0.4025228	0.4025228
Fbo	0.6	0.6	0.6	0.6
Xb	0	0	0.8050456	0.8050456

ODE Report (RK45)

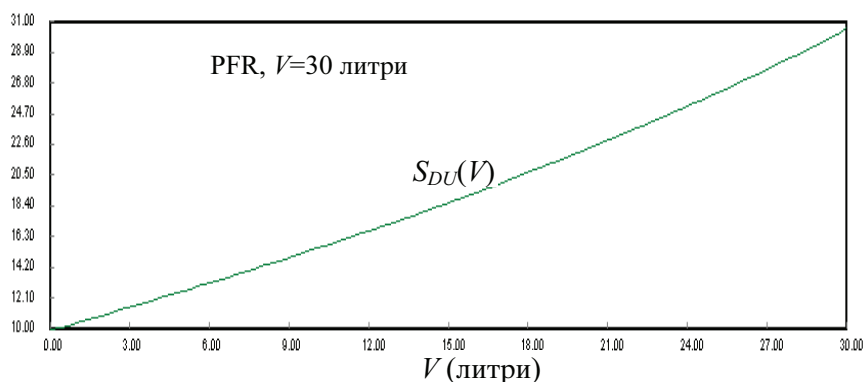
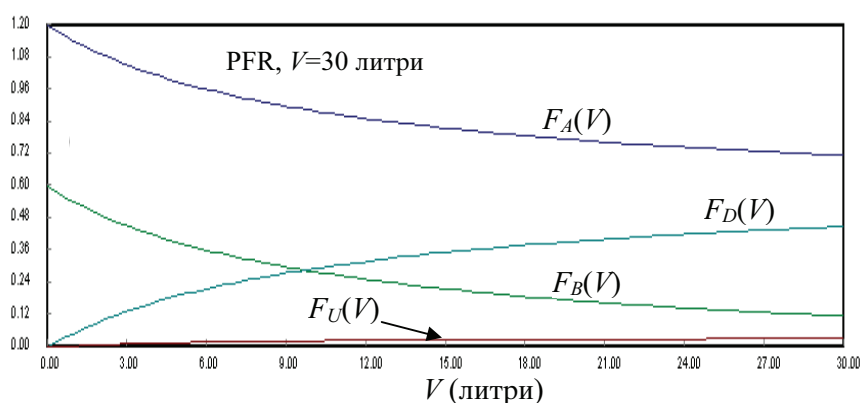
Differential equations as entered by the user

- [1] $d(Fa)/d(V) = ra$
- [2] $d(Fb)/d(V) = rb$
- [3] $d(Fd)/d(V) = rd$
- [4] $d(Fu)/d(V) = ru$

Explicit equations as entered by the user

- [1] $k1 = 0.05$
- [2] $vo = 0.9$
- [3] $Cb = Fb/vo$
- [4] $Ca = Fa/vo$
- [5] $rd = k1*(Ca^2)*Cb$
- [6] $k2 = 0.01$
- [7] $ru = k2*Ca*(Cb^2)$
- [8] $ra = -(rd+ru)$
- [9] $rb = ra$
- [10] $Cd = Fd/vo$
- [11] $Cu = Fu/vo$
- [12] $SDU = rd/ru$
- [13] $Fao = 1.2$
- [14] $YD = Fd/(Fao-Fa+0.00000001)$
- [15] $Xa = (Fao-Fa)/Fao$
- [16] $Fbo = 0.6$
- [17] $Xb = (Fbo-Fb)/Fbo$

2. Максимизирање на саканиот производ во системите со паралелни реакции



Од добиените резултати може да се заклучи дека стехиометрискиот вишок на реактантот A води кон значително високо учество на саканиот продукт D во излезната струја. Истовремено потрошувачката на реактантот B е голема (види ги вредностите за конверзиите).

Што овие податоци значат во однос на локалната селективност и општиот принос?

За изведба на израз за локална селективност ќе ја користиме равенката (15):

$$S_{DU} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{k_1 C_A^2 C_B}{k_2 C_A C_B^2} = \frac{k_1 C_A}{k_2 C_B}. \quad (7)$$

За да се максимизира односот r_D / r_U , односно локалната селективност S_{DU} , концентрацијата на A треба да се одржува висо-

ка, додека концентрацијата на B ниска. Тоа во овој пример се обезбедува со стехиометрискиот вишок на A во влезната струја. Но би очекувале уште пониска концентрација на реактантот B во варијанта со постепено додавање (сл.1, случај f)). Од графичкиот приказ на промената на локалната селективност со позицијата во реакторот се гледа дека таа се зголемува со смалување на концентрацијата на реактантот B , односно со зголемување на неговата конверзија (таа е два пати повисока од конверзијата на A , односно колку што е и стехиометрискиот вишок на A !).

Што се однесува до општиот принос, тој се пресметува согласно со равенката (33) и има само една вредност: се пресметува со условите на излезот од реакторот. Во оваа варијанта на работа на реакторот општиот принос има вредност:

$$\bar{Y}_D = \frac{F_D}{F_{Ao} - F_A} = \frac{0,4507095}{1,2 - 0,7169726} = 0,933093.$$

Овој резултат покажува дека 93,3% од потрошувачката на реактантот A (или на реактантот B , сеедно) се насочени кон саканиот продукт D !

2) Серија од $\bar{\mu}$ ри PFR со волумен $V_i = 10$ литри:

Во оваа варијанта системот од диференцијалните равенки (2) треба да се решава за секој реактор во серијата, но со различни влезни услови. За решавање на равенките и во овој дел од примерот ќе се користи солверот за диференцијални равенки од POLYMATH.

Првиот реактор:

Влезен услов:

$$V_1 = 0 : F_{Ao,1} = F_{Ao} = 1,2 \text{ mol/min}$$

$$F_{Bo,1} = \frac{1}{3} F_{Bo, \text{вкупно}} = 0,2 \text{ mol/min}$$

$$F_{Do,1} = F_{Uo,1} = 0$$

$$\nu_1 = \nu_{o,1} = \nu_{Ao} + \frac{1}{3} \nu_{Bo, \text{вкупно}} = 0,6 + \frac{0,3}{3} = 0,7 \text{ l/min}$$

Се добиваат следниве резултати:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
V	0	0	10	10
Fa	1.2	1.0342917	1.2	1.0342917
Fb	0.2	0.0342917	0.2	0.0342917
Fd	0	0	0.1623661	0.1623661
Fu	0	0	0.0033423	0.0033423
k1	0.05	0.05	0.05	0.05
vo1	0.7	0.7	0.7	0.7
Cb	0.2857143	0.0489881	0.2857143	0.0489881
Ca	1.7142857	1.4775595	1.7142857	1.4775595
rd	0.0419825	0.0053475	0.0419825	0.0053475
k2	0.01	0.01	0.01	0.01
ru	0.0013994	3.546E-05	0.0013994	3.546E-05
ra	-0.0433819	-0.0433819	-0.005383	-0.005383
rb	-0.0433819	-0.0433819	-0.005383	-0.005383
Cd	0	0	0.2319515	0.2319515
Cu	0	0	0.0047747	0.0047747
SDU	30	30	150.80806	150.80806
Fao	1.2	1.2	1.2	1.2
YD	0	0	0.9798302	0.9798302
Xa	0	0	0.1380903	0.1380903

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

- [1] $d(Fa)/d(V) = ra$
- [2] $d(Fb)/d(V) = rb$
- [3] $d(Fd)/d(V) = rd$
- [4] $d(Fu)/d(V) = ru$

Explicit equations as entered by the user

- [1] $k1 = 0.05$
- [2] $vo1 = 0.7$
- [3] $Cb = Fb/vo1$
- [4] $Ca = Fa/vo1$
- [5] $rd = k1*(Ca^2)*Cb$
- [6] $k2 = 0.01$
- [7] $ru = k2*Ca*(Cb^2)$
- [8] $ra = -(rd+ru)$
- [9] $rb = ra$
- [10] $Cd = Fd/vo1$
- [11] $Cu = Fu/vo1$
- [12] $SDU = rd/ru$
- [13] $Fao = 1.2$
- [14] $YD = Fd/(Fao-Fa+0.00000001)$
- [15] $Xa = (Fao-Fa)/Fao$

На излезот од првиот реактор конверзијата на реактантот A е 13,81% со потрошувачка насочена кон саканиот продукт D од 97,98%! Или, толку е општиот принос од првиот реактор!

Истовремено потрошувачката на реактантот B , кој во првиот реактор е во многу голем кусок во однос на A , е следнава: $[(0,2 - 0,0343) / 0,2] \cdot 100 = 82,85\%$.

Што се однесува до локалната селективност, таа ќе се менува надолж реакторот согласно со изразот (7). Во споредба со еден PFR со волумен од 30 литри, во кој локалната селективност се менуваше од 10 до 30,647, оваа промена е значително поголема во првиот реактор, од 30 до 150,808. Ова е така затоа што и концентрацијата на реактантот B во секоја точка во реакторот е значително пониска!

Вторични реакции:

Влезен услов:

$$V_2 = 0: F_{Ao,2} = F_{A1} = 1,0343 \text{ mol/min}$$

$$F_{Bo,2} = F_{B1} + \frac{1}{3} F_{Bo, \text{вкупно}} = 0,0343 + 0,2 = 0,2343 \text{ mol/min}$$

$$F_{Do,2} = F_{D1} = 0,16237 \text{ mol/min}; F_{Uo,2} = F_{U1} = 0,00334 \text{ mol/min}$$

$$v_2 = v_{o,2} = v_{Ao} + \frac{2}{3} v_{Bo, \text{вкупно}} = 0,6 + \frac{2}{3} 0,3 = 0,8 \text{ l/min}$$

Се добиваат следниве резултати:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
V	0	0	10	10
Fa	1.0343	0.894185	1.0343	0.894185
Fb	0.2343	0.094185	0.2343	0.094185
Fd	0.162366	0.162366	0.2979096	0.2979096
Fu	0.00334	0.00334	0.0079114	0.0079114
k1	0.05	0.05	0.05	0.05
vo2	0.8	0.8	0.8	0.8
Cb	0.292875	0.1177312	0.292875	0.1177312
Ca	1.292875	1.1177312	1.292875	1.1177312
rd	0.0244774	0.0073542	0.0244774	0.0073542
k2	0.01	0.01	0.01	0.01
ru	0.001109	1.549E-04	0.001109	1.549E-04
ra	-0.0255864	-0.0255864	-0.0075091	-0.0075091
rb	-0.0255864	-0.0255864	-0.0075091	-0.0075091
Cd	0.2029575	0.2029575	0.372387	0.372387
Cu	0.004175	0.004175	0.0098893	0.0098893
SDU	22.07213	22.07213	47.469626	47.469626

2. Максимизирање на саканиот продукт во системите со паралелни реакции

Fao	1.2	1.2	1.2	1.2
YD	0.9798792	0.9738872	0.9798792	0.9741497
Xa	0.1380833	0.1380833	0.2548459	0.2548459

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

- [1] $d(Fa)/d(V) = ra$
- [2] $d(Fb)/d(V) = rb$
- [3] $d(Fd)/d(V) = rd$
- [4] $d(Fu)/d(V) = ru$

Explicit equations as entered by the user

- [1] $k1 = 0.05$
- [2] $vo2 = 0.8$
- [3] $Cb = Fb/vo2$
- [4] $Ca = Fa/vo2$
- [5] $rd = k1*(Ca^2)*Cb$
- [6] $k2 = 0.01$
- [7] $ru = k2*Ca*(Cb^2)$
- [8] $ra = -(rd+ru)$
- [9] $rb = ra$
- [10] $Cd = Fd/vo2$
- [11] $Cu = Fu/vo2$
- [12] $SDU = rd/ru$
- [13] $Fao = 1.2$
- [14] $YD = Fd/(Fao-Fa+0.00000001)$
- [15] $Xa = (Fao-Fa)/Fao$

На излезот од вториот реактор конверзијата на реактантот A стигнува до 25,48 % со потрошувачка насочена кон саканиот продукт D од 97,4 %! Ова е и општиот принос во вториот реактор! Истовремено потрошувачката на реактантот B во однос на првиот реактор се намалува, што пак се рефлектира на локалната селективност: оваа промена е со пониски вредности отколку во првиот реактор, од 22 до 47,47. Ова е така затоа што и концентрацијата на реактантот B во секоја точка во вториот реактор е повисока во споредба со првиот реактор!

Третиот реактор:

Влезен услов:

$$V_3 = 0: F_{Ao,3} = F_{A2} = 0,894 \text{ mol/min}$$

$$F_{Bo,3} = F_{B2} + \frac{1}{3} F_{Bo, \text{вкупно}} = 0,0942 + 0,2 = 0,2942 \text{ mol/min}$$

$$F_{Do,3} = F_{D2} = 0,2979 \text{ mol/min}; F_{Uo,3} = F_{U2} = 0,0079 \text{ mol/min}$$

$$v_3 = v_{o,3} = v_{Ao} + v_{Bo, \text{вкупно}} = 0,6 + 0,3 = 0,9 \text{ l/min}$$

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>
V	0	0	10	10
Fa	0.894	0.7786056	0.894	0.7786056
Fb	0.2942	0.1788056	0.2942	0.1788056
Fd	0.2979	0.2979	0.407144	0.407144
Fu	0.00791	0.00791	0.0140604	0.0140604
k1	0.05	0.05	0.05	0.05
vo3	0.9	0.9	0.9	0.9
Cb	0.3268889	0.1986729	0.3268889	0.1986729
Ca	0.9933333	0.8651174	0.9933333	0.8651174
rd	0.0161272	0.0074346	0.0161272	0.0074346
k2	0.01	0.01	0.01	0.01
ru	0.0010614	3.415E-04	0.0010614	3.415E-04
ra	-0.0171887	-0.0171887	-0.0077761	-0.0077761
rb	-0.0171887	-0.0171887	-0.0077761	-0.0077761
Cd	0.331	0.331	0.4523822	0.4523822
Cu	0.0087889	0.0087889	0.0156227	0.0156227
SDU	15.193746	15.193746	21.772404	21.772404
Fao	1.2	1.2	1.2	1.2
YD	0.9735294	0.9661827	0.9735294	0.9661827
Xa	0.255	0.255	0.351162	0.351162

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

- [1] $d(Fa)/d(V) = ra$
- [2] $d(Fb)/d(V) = rb$
- [3] $d(Fd)/d(V) = rd$
- [4] $d(Fu)/d(V) = ru$

Explicit equations as entered by the user

- [1] $k1 = 0.05$
- [2] $vo3 = 0.9$
- [3] $Cb = Fb/vo3$
- [4] $Ca = Fa/vo3$
- [5] $rd = k1*(Ca^2)*Cb$
- [6] $k2 = 0.01$
- [7] $ru = k2*Ca*(Cb^2)$
- [8] $ra = -(rd+ru)$
- [9] $rb = ra$
- [10] $Cd = Fd/vo3$
- [11] $Cu = Fu/vo3$

$$[12] \quad SDU = rd/ru$$

$$[13] \quad F_{ao} = 1.2$$

$$[14] \quad YD = Fd/(F_{ao}-F_a+0.00000001)$$

$$[15] \quad X_a = (F_{ao}-F_a)/F_{ao}$$

На излезот од третиот реактор конверзијата на реактантот A стигнува до 35,11% со потрошувачка насочена кон саканиот продукт D од 96,6%! Ова е и вредноста на општиот принос во третиот реактор! Потрошувачката на реактантот B во однос на првите два реактора и понатаму се намалува, за што индикатор е и локалната селективност. Нејзината промена е со најниски вредности во однос на првите два реактора, од 15,19 до 21,77. Ваква промена е за очекување, бидејќи концентрацијата на реактантот B во секоја точка во третиот реактор е највисока во однос на првите два реактора!

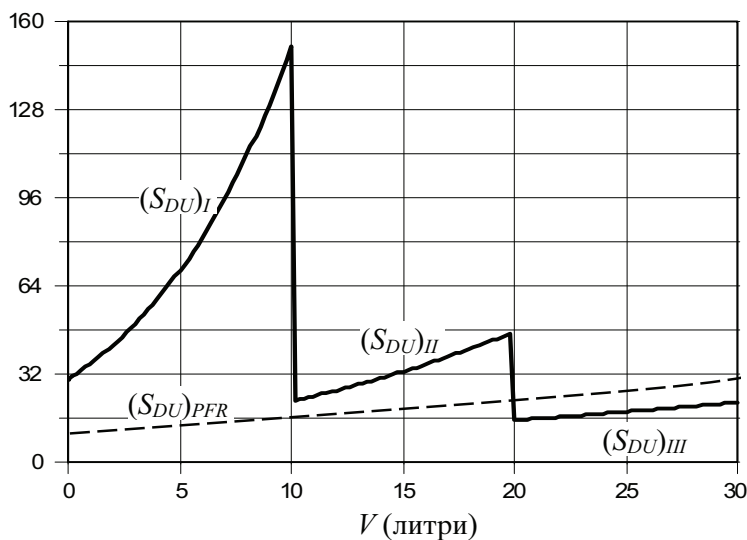
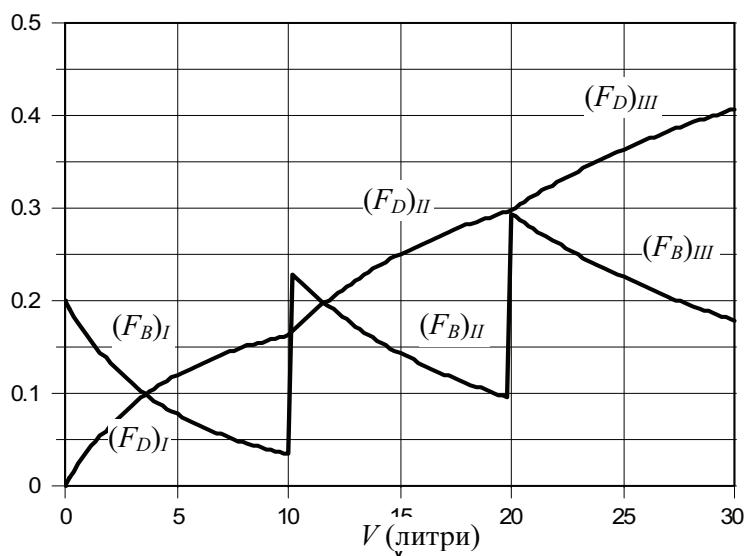
Промената на молските протоци на постепено додаваниот реактант B и на саканиот продукт D , како и промената на локалната селективност S_{DU} со положбата во реакторите, графички се прикажани на двете слики што следат.

3) Споредбата на двете варијанти на изведување паралелна реакција во PFR, со еден реактор и со серија од три реактори со ист вкупен волумен, но со постепено додавање на реактантот B , е сумирана на следниов начин:

	Еден PFR $V = 30$ литри (излез)	Серија од 3 PFR $V_i = 10$ литри ширејќиот реактор (излез)
F_A (mol/min)	0,717	0,778
F_D (mol/min)	0,451	0,407
F_U (mol/min)	0,032	0,014
F_D/F_U	14,09	29,07
X_A (%)	40,25	35,12
S_{DU}	30,647	21,772
Y_D (%)	93,31	96,62

Со втората варијанта се добива повисок принос на саканиот продукт, со значително повисок сооднос на продуктите во излезната струја и со понизок степен на конверзија! Но произ-

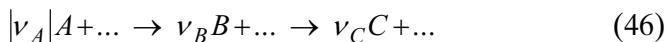
водноста во однос на саканиот продукт е намалена (0,407 наспроти 0,451). Иако приносот е зголемен, се чини дека ќе се избере првата варијанта, со еден реактор, од две причини: цената на реакторскиот систем би била значително пониска, а повисокиот принос во втората варијанта би се компензирал со поголемата производност.



3. МАКСИМИРАЊЕ НА САКАНИОТ ПРОДУКТ ВО СИСТЕМИТЕ СО СЕРИСКИ РЕАКЦИИ

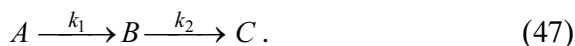
Сериските реакции се тип сложени реакции во кои се формираат продукти во консекутивни степени. Овие реакции се многу чести во технолошките процеси, а нивното испитување е особено важно кога еден од интермедијарните продукти е саканиот продукт. Во вакви околности многу е важен изборот на условите под кои ќе се максимизира приносот на саканиот интермедијарен продукт.

Општата реакциона шема за систем со сериски (иреверзibilни) реакции, во кои A се дефинира како реактант, додека B и C како продукти на реакциите, може да се претстави на следниов начин:



Двата сериски брзински степени се карактеризираат со брзински константи k_1 и k_2 . Во ваква шема се вклучени две кореспондентни стехиометриски независни хемиски равенки, а двата учесници A и B мораат да бидат аналитички следени за да се воспостави комплетна распределба на продуктите во кој било миг (шаржни системи) или во која било положба (проточни системи).

За да се анализира систем со сериски реакции, најнапред се избира симплифицирана верзија на равенката (46), односно секвенција (серија) од два степенa (реакции), секој со линеарна кинетика:



Брзинскиот израз во однос на реактантот A е:

$$(-r_A) = k_1 C_A. \quad (48)$$

Брзинскиот израз во однос на B ќе претставува нето-брзина, бидејќи B се создава со првата реакција, а се троши во втората,

$$r_B = k_1 C_A - k_2 C_B. \quad (49)$$

Брзинскиот израз во однос на продуктот C е:

$$r_C = k_2 C_B. \quad (50)$$

Избрани се линеарни кинетики и најпроста сериска реакција, бидејќи квантитативна аналитичка анализа е можна само за овој случај.

Сакан продукт може да биде и продуктот B и продуктот C !

Согласно со стехиометријата на сериската реакција (47), без разлика дали ќе се случува во гасна или во течна фаза, истите стехиометриски коефициенти укажуваат на одвивање реакција со константен волумен (шаржен реактор) или константен волуменски проток (проточни реактори). Секако ова е валидно за изотермен процес! Времето на реакција и времето на задржување ќе бидат исти, па во таа смисла при анализа на процесот ќе биде сеедно дали реакцијата ќе се случува во шаржен или во цевен реактор.

Анализата на сериска реакција во течна фаза е дадена одделно за трите основни типови реактори.

1) Шаржен реактор. Бидејќи истовремено и секвенцијално (сериски) се случуваат две реакции, само молскиот биланс, на пример на реактантот A избран како клучна компонента или база за пресметки, нема да биде доволен за да се опише реакциониот систем. За вакви сложени реакциони системи ќе бидат потребни молските биланси барем на толку учесници во системот колку што е бројот на реакциите. Значи, покрај молскиот биланс на реактантот A ќе биде потребен и молскиот биланс, на пример, на продуктот B , додека молскиот биланс на продуктот C може да биде заменет со стехиометрискиот биланс. Според тоа, молските биланси на учесниците во реакцијата се истовремено и равенката за дизајн на шаржен реактор претставена преку три диференцијални равенки (диференцијален облик на равенката за дизајн на шаржен реактор). Тие ќе ја претставуваат промената на концентрацијата на секој учесник во реакциониот систем

трацијата на продуктот B почнува да опаѓа. Концентрацијата на продуктот C континуирано расте со времето, но обликот на зависноста $C_C(t)$ мора да е крива со точка на инфлексција во време во кое концентрацијата на B е максимална, равенката (54). Концентрацијата на A континуирано опаѓа! Да ги провериме анализите и процените:

Со интеграција на равенката (51) се добива:

$$\int_0^t dt = - \int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{k_1 C_A}$$

$$C_A(t) \equiv C_A = C_{Ao} \exp(-k_1 t) = C_{Ao} e^{-k_1 t}. \quad (55)$$

Резултатот за $C_A(t) \equiv C_A$, равенката (55), се заменува во равенката (52),

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_{Ao} \exp(-k_1 t) - k_2 C_B$$

$$\frac{dC_B}{dt} + k_2 C_B = k_1 C_{Ao} \exp(-k_1 t) \quad (56)$$

Равенката (56) е диференцијална равенка од прв ред чие решение, за условот $t=0$, $C_B=0$, е:

$$C_B(t) \equiv C_B = \frac{k_1 C_{Ao}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}). \quad (57)$$

За зависноста $C_C(t)$ ќе ги замениме решенијата (55) и (57) во равенката (54):

$$C_C(t) \equiv C_C = \frac{C_{Ao}}{k_2 - k_1} [k_2 (1 - e^{-k_1 t}) - k_1 (1 - e^{-k_2 t})]. \quad (58)$$

Однесувањето на C_A , C_B и C_C , согласно со решенијата (55), (57) и (58), е како што веќе беше проценето: можеме сега да ги анализираме овие изрази и повторно да дојдеме до истите заклучоци! На сликата 2 квантитативно се претставени временските промени на концентрациите на сите три учесници во сериската реакција (47), и тоа како односи со почетната концен-

Од сликата 2 може да се прочита, а со изразот (60) да се пресмета, времето за постигнување максимална концентрација на продуктот B . За применетите вредности на брзинските константи се добива: $C_{B,\max} / C_{Ao} = 0,5$, $t_{\max} = 0,693 \text{ min}$.

Значи, согласно со изразот (60), времето до кое треба да се одвива реакцијата ќе зависи од односот на брзинските константи на двете реакции во серијата: 1) со зголемување на односот k_2 / k_1 максимумите на кривата $C_B / C_{Ao} = f(t)$ се поместуваат кон покуси времиња; 2) обратно, со намалување на односот k_2 / k_1 максимумите на кривата $C_B / C_{Ao} = f(t)$ се поместуваат кон подолго време; 3) за исти вредности на брзинските константи за $t_{\max}$ се добива следново: $k_1 = k_2 = k$; $t_{\max} = 1/k$. За разгледуваниот пример, за $k = 2$, $t_{\max} = 0,5 \text{ min}$, додека за $k = 1$, $t_{\max} = 1 \text{ min}$.

Концентрацијата на A соодветна на $t_{\max}$ се добива со замена на изразот (60) во изразот (55):

$$C_A|_{t_{\max}} = C_{Ao} \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{k_1/(k_2-k_1)}, \quad (61)$$

додека максималната концентрација на саканиот продукт B ќе се добие со примена на равенката (52) за условот на еднакви брзини и веќе добиениот израз (61):

$$C_{B,\max} = \frac{k_1}{k_2} C_{Ao} \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{k_1/(k_2-k_1)}. \quad (62)$$

Односот $C_{B,\max}$ и C_{Ao} во одредена смисла има значење на принос:

$$(Y_{B/A})_{\max} = \frac{C_{B,\max}}{C_{Ao}} = \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{k_2/(k_1-k_2)}$$

и со податоците за k_1 и k_2 во овој пример има вредност 0,5!

Ако саканиот продукт е $\bar{C}$, тогаш реакцијата треба да се одвива подолго од времето на максимумот за продуктот B !

3) Пројечен реактор, CSTR. За да се добијат информации за составот на излезната струја од реакторот, ќе треба да се решат равенките на молските биланси за сите три учесници во реакцијата. Тоа е равенката за дизајн на CSTR претставена со сет од три алгебарски равенки:

$$\begin{aligned} F_{Ao} - F_A + r_A V &= 0 \\ F_{Bo} - F_B + r_B V &= 0 \\ F_{Co} - F_C + r_C V &= 0 \end{aligned} \quad (63)$$

Системот од равенките на молските биланси (63) ќе го презапишеме во изрази на молските концентрации. За влезната струја од чист реактант A , со замена на V/v со времето на задржување и со внесување на брзинските изрази (48), (49) и (50), ќе се добијат равенките:

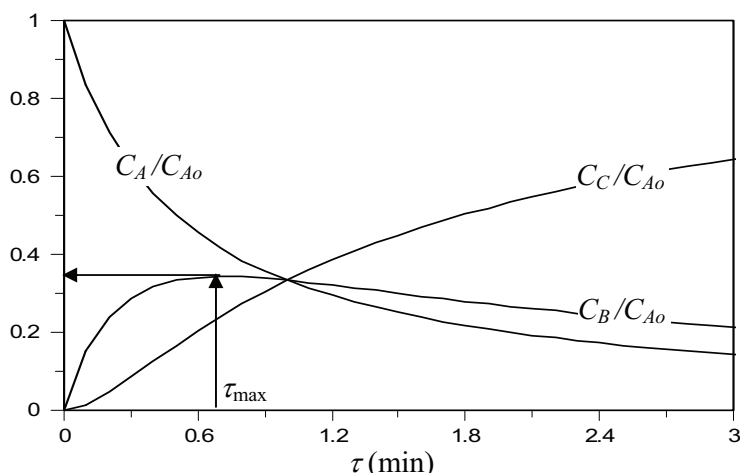
$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1}{1 + k_1 \tau} \quad (64)$$

$$\frac{C_B}{C_{A0}} = \frac{k_1 \tau}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)} \quad (65)$$

$$\frac{C_C}{C_{A_0}} = \frac{k_1 k_2 \tau^2}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)} \quad (66)$$

363

Ако овие резултати се споредат со резултатите добиени за истата реакција изведена во шаржен реактор или во PFR, ќе се констатира дека кривите имаат ист тек, но положбата на максимумот не е иста. Во овој случај се бараат решенија со различни вредности на времето на задржување, бидејќи секоја точка на која било крива е излезен состав од CSTR со големина соодветна на тоа време на задржување. Според тоа, максимумот на кривата на концентрацијата на интермедијарниот продукт B се добива со CSTR чија големина е соодветна на времето на задржување од приближно $\tau = 0,7 \text{ min}$. Односот, пак, на концентрациите $C_{B,\max} / C_{Ao}$ е приближно 0,34! Овие вредности се прочитани од графикот на сликата 3.



Сл 3. Сериска реакција $A \rightarrow B \rightarrow C$
за $k_1 = 2 \text{ min}^{-1}$ и $k_2 = 1 \text{ min}^{-1}$ во CSTR

Ако сакаме егзактни решенија, ќе ја диференцираме равенката за C_B / C_{Ao} (65) во однос на времето на задржување; изводот ќе го изедначиме со нула и за времето на задржување со кое се добива максимална концентрација на B ќе добиеме:

$$\tau \equiv \tau_{\max} = \frac{1}{\sqrt{k_1 k_2}}. \quad (67)$$

Во овој пример пресметаното време на задржување за постигнување максимална концентрација на B е:

$$\tau_{\max} = 1/\sqrt{2 \cdot 1} = 0,707 \text{ min}.$$

Изразот за максимална концентрација на B ќе го добиеме со замена на изразот (67) во равенката (65) и, се разбира, со малку алгебра:

$$\frac{C_{B,\max}}{C_{Ao}} = \frac{1}{\left(\sqrt{k_2/k_1} + 1\right)^2}. \quad (68)$$

Пресметаната вредност за $C_{B,\max}/C_{Ao}$ е 0,343!

Како што се гледа од прикажаната анализа, максимизирањето на приносот на саканиот продукт кај сериските реакции зависи од: 1) *швидош на реакторот*, 2) *условието* под кои се одвива реакцијата, но и 3) од *времето на одвивање на реакцијата* (шаржен реактор) или *времето на задржување* (проточни реактори). Ако саканиот продукт е B , тогаш ќе се добие значителен принос на B само ако првата реакција е брза, а втората реакција бавна. Кога првата реакција би била бавна, а втората реакција брза, тогаш би било исклучително тешко да се произведе продуктот B . Но што ќе се случи ако првата реакција е брза, а втората бавна, а сме дозволиле процесот да се одвива долго време во шаржен реактор или во голем цевен реактор или во голем CSTR!? Високиот принос на B би исчезнал, бидејќи на овој начин би му дале шанса со бавната втора реакција да се конвертира во несаканиот продукт C ! Затоа за ниту еден друг тип реакции егзактноста на определувањето на времето потребно за реакција не е толку важна како кај сериските реакции.

4. АЛГОРИТАМ ЗА РЕШАВАЊЕ ПРОБЛЕМИ ПОВРЗАНИ СО АНАЛИЗА И ДИЗАЈН НА МУЛТИРЕАКЦИОНИ СИСТЕМИ ВО ИЗОТЕРМНИ РЕАКТОРИ

4.1. Молски биланси

Веќе имавме прилика да употребиме материјални (молски) биланси за да анализираме системи од две паралелни и две сериски реакции. Тоа го направивме врз база на знаењето за решавање проблеми со прости реакциони системи и особено со осетот за нето-брзина на реакција стекнат преку реверзибилните реакции. Преку анализираните примери требаше да почувствуваме дека *равенкајќа за дизајн*, за кој било тип реактор, *за комплексниите реакциони системи* веќе не е само една, туку дека зависно од типот на реакторот таа ќе *прејисјавува системи од диференцијални или алгебарски равенки*. Притоа системот од равенки не е избор за решавање на проблемите како што тоа беше случај со простите реакции; кај сложените реакции тоа е правило и за решавање на равенките компјутерска поддршка или соодветен нумерички метод ќе бидат неопходни. Затоа сега сакаме да направиме организиран приод кон решавањето на проблеми од процесен дизајн за сложените (комплексните) реакциони системи. Логичката структура (алгоритамот) за решавање проблеми поврзани со прости реакциони системи веќе ја знаеме. Повторно, тоа знаење треба да ни помогне да го создадеме еквивалентниот алгоритам за комплексните реакции, затоа што и овој алгоритам ќе ја има истата логичка структура: молски биланси, брзински изрази, стехиометрија, нивно комбинирање и на крајот решавање, сега на систем равенки, диференцијални или алгебарски, зависно од типот на реакторот.

За анализа и дизајн на реакционите системи со комплексни реакции (паралелни, сериски, комбинација од нив или независни) постојат повеќе софтверски пакети кои овозможуваат да се решаваат системи од диференцијални или алгебарски равенки. Притоа бројот на равенките во системот практично не е ограничен. Ова значи дека за комплексен систем со N учесници и R реакции ќе треба да се состават N равенки на молските биланси (во однос на секој учесник). Составувањето на молските биланси и нивниот облик се исти како за простите реакциони системи: ќе ја опишуваат промената на количината во молови со времето (шаржен реактор) или пак промената на молските протоци со положбата во реакторот (континуирани реактори), а нивниот облик ќе зависи само од типот на реакторот. Разликата, во посебен тип реактор, ќе се однесува на изразот за брзината на реакција кој се појавува во молскиот биланс. И молскиот биланс и брзината на реакција се однесуваат на индивидуален учесник, но ќе станува збор за **нето-брзина на реакција** поради комплексната реакциона шема, односно поради тоа што секоја компонента може да се појави како учесник во повеќе реакции (како реактант, како продукт или и како реактант и како продукт). Имено, продукт создаден во една реакција може да биде реактант во друга реакција, па тогаш нето-брзината на тој учесник ќе биде разликата помеѓу двете брзини и ќе претставува нето-брзина на формирање. Или, од единствен реактант можат да се создаваат повеќе различни продукти; тогаш брзината на трошење на тој реактант ќе биде поголема од брзините на трошење одделно во сите реакции со кои се создаваат продукти од него! Или, ист продукт може да се добие со повеќе реакции; тогаш брзината на создавање на тој продукт ќе биде поголема од одделните брзини на реакциите во кои тој се создава! Во сите варијанти брзината на реакција во однос на индивидуален учесник во мултиреакциониот систем ќе претставува сума од брзините на сите реакции во кои тој учествува: дали така дефинираната нето-брзина ќе биде разлика или пак ќе биде збир, или пак комбинација, ќе зависи од начинот на кој тој учесник се појавува во индивидуалните брзински степени.

Сега се наметнува прашањето: **дали може да се намали бројот на равенките во системот од равенки на молските биланси кои го претставуваат мултиреакциониот систем?**

Најнапред да се потсетиме на простиот реакционен систем: беше доволна само равенката на молскиот биланс на избраниот учесник како база за пресметки, бидејќи можеше промените на концентрациите на сите други учесници потоа да се добијат од стехиометриските табели. Тоа беше така бидејќи го користевме концептот за досегот на реакцијата: концентрацијата на секој учесник (по која било дефиниција) се изразува преку таа единствена променлива користејќи ја основната стехиометриска корелација. Исто така го користевме и концептот за степенот на конверзија, за што како база за пресметки моравме да избираме реактант (еден од единствен или еден од повеќето – клучен реактант). Потоа, користејќи ја врската со досегот на реакцијата, концентрацијата на секој учесник беше изразувана само преку степенот на конверзија. Значи, независно колку учесници имавме во простиот реакционен систем, доволни беа една равенка на молскиот биланс, еден брзински израз и стехиометриска таблица!

Врз основа на ова потсетување *одговорот е да*, бројот на молски биланси во системот на равенки може да се намали ако се примени концептот за **досег на индивидуална реакција во комплексен реакционен систем**. Како резултат би се добил систем од толку равенки колку се реакции во комплексната реакциона шема и наместо да станува збор за равенки кои ќе ја опишуваат промената на количината или концентрацијата или пак на молскиот проток на поединечен (индивидуален) учесник во реакциите со времето или со положбата, тие равенки ќе ја опишуваат промената на досегот на индивидуалната реакција од истите независни варијабли. Се разбира, ако сакаме да ги дознаеме промените на концентрациите на поединечните учесници, тогаш овие решенија би биле употребени заедно со **стехиометриската таблица за комплексен реакционен систем**. Бидејќи молските биланси ќе ги вклучуваат брзинските изрази во однос на индивидуален учесник, а овие молските концентрации, стехиометриската таблица ќе биде неопходна и за да можеме тие брзински изрази да ги трансформираме во зависности само од досегот на реакцијата/реакциите.

Значи, димензионалноста на системот од равенки на молските биланси, која е колку што се учесници, N , може да се редуцира на бројот на индивидуални реакции, R ! Се прашуваме сега

зошто е тоа потребно ако расположливите орудија за решавање диференцијални или алгебарски равенки не прават ограничување на бројот на равенките: тие еднакво брзо ќе решат, на пример, и систем од три диференцијални равенки и систем од 10 диференцијални равенки (ова значи дека сме избрале мултиреакционен систем со бројот на учесници $N = 10$, додека бројот на индивидуални реакции е $R = 3$)! Во првиот случај би биле определувани три зависно променливи, а во вториот случај 10! Па што?! Кога тоа не го правиме со дигитрон, туку тоа го работи компјутерот! Но за да се добие резултат којшто ќе одговара на хемиската и физичката реалност, треба да дефинираме коректен систем равенки кои математички ќе ја претставуваат таа реалност, т.е. треба да дефинираме математички модел којшто ќе биде одраз на тоа што се случува во разгледуваниот комплексен систем, на реалноста.

Во поглавјата што следат ќе се работи со досегот на реакциите за да се создаде осет за дефинирање на концентрациите во комплексните системи, а понекогаш и за да се редуцира димензионалноста. Молските концентрации по правило ќе бидат избирани за течните реакциони системи (константен волумен или волуменски проток!), додека за гасните реакциони системи парцијалните притисоци ќе бидат природната дефиниција за концентрација. Впрочем, врската помеѓу молската концентрација и парцијалните притисоци нам ни е веќе добро позната.

И уште следново: **концепциите за следење на конверзија во комплексните реакциони системи би требало да се избегнува!** Тој не може да биде применет како за простите реакциони системи: што ќе се случи ако избраниот реактант не се појавува во сите реакции? Еднаквоста на бројот на досегот на реакции и на степените на конверзија е прилично конфузна! Но и понатаму степенот на конверзија на избран реактант (учесник кој се појавува на почетокот во шаржниот систем или во влезната струја во проточните системи) ќе значи однос на неговата вкупно изреагирана количина со реакциите и неговата почетна количина!

Затоа денес, кога располагаме со софистицирани и моќни софтверски пакети, им се дава предност на гломазните системи

на диференцијални или алгебарски равенки, на кој начин се избегнуваат конфузиите, а причините за грешки се намалуваат.

Да се вратиме на насловот на ова поглавје, на молските биланси. Како веќе беше спомнато, молскиот биланс на индивидуален учесник и во комплексната реакциона шема ќе биде со облик кој единствено ќе зависи од типот на реакторот. Во табелата 1 се претставени молските биланси на учесник во комплексна реакциона шема, i , во трите основни типови реактори (шаржен, цевен и CSTR), при што брзината на реакцијата во однос на тој индивидуален учесник, r_i , е нето-брзина.

Т а б е л а 1

Молски биланси за комплексни реакции

Реактор	Гасна фаза	Течна фаза
Шаржен	$\frac{dn_i}{dt} = r_i V$	$\frac{dC_i}{dt} = r_i$
Цевен, PFR	$\frac{dF_i}{dV} = r_i$	$v_o \frac{dC_i}{dV} = r_i$
CSTR	$V = \frac{F_{io} - F_i}{-r_i}$	$V = v_o \frac{C_{io} - C_i}{-r_i}$
Полушаржен i , реактант додаден шаржно; k , реактант додаван континуирано	$\frac{dn_i}{dt} = r_i V$ $\frac{dn_k}{dt} = r_k V + F_{ko}$	$\frac{dC_i}{dt} = r_i - \frac{v_o C_i}{V}$ $\frac{dC_k}{dt} = r_k + \frac{v_o (C_{ko} - C_k)}{V}$

Забелешка: Сите други форми на молските биланси (варијанти во врска со дефинициите за концентрација), освен тие изразени преку степенот на конверзија, се исти и можат да се најдат во поглавјата за прости реакциони системи (првиот, вториот и третиот дел). Што се однесува до каталитичките реактори, повторно, формата на равенките на молските биланси е иста, но реакциониот простор може да се однесува на единица маса катализатор или единица волумен катализаторски слој. Консеквентно, брзините на реакција ќе се однесуваат на овие основи.

4.2. Реакциона стехиометрија. Досег на реакција. Стехиометриска таблица

Стехиометријата на комплексните реакциони системи, во кои се вклучени N компоненти (или учесници во реакциите, реактанти и продукти), се претставува со **сет од R хемиски равенки**. Бројот на овие равенки е максимален кога тие се линеарни и независни. Постапката за генерирање ваков сет равенки нема да биде покажана тука, но терминот **независни хемиски равенки** означува дека секоја равенка содржи една компонента која не се појавува во другите равенки. Ваков сет равенки се наречува и **канонски**. Карактеристика на канонскиот сет хемиски равенки е дека не е единствениот со кој се опишува стехиометријата на комплексниот систем. Ова е така затоа што канонските равенки можат да се комбинираат и да произведат нов сет равенки коишто исто така ќе бидат стехиометриски валидни. Според тоа, сетот од канонски хемиски равенки не е неопходно да имплицира што било околу начинот и патот по кој се случуваат реакциите. Заклучок е дека стехиометрискиот модел ќе ја претставува и реакционата шема само ако се потврди и од кинетичка гледна точка.

Аналогно на општата стехиометриска равенка за простите реакциони системи, сетот од хемиски равенки, или стехиометрискиот модел на комплексните реакциони системи, можеме да го претставиме со веќе прикажаната компактна равенка:

$$\sum_{i=1}^N \nu_{i,j} A_i = 0; \quad i=1,2,3,\dots,N; \quad j=1,2,3,\dots,R, \quad (19)$$

каде што $\nu_{i,j}$ се стехиометриски коефициенти (на учесник A_i во равенката j).

Од равенката (19) можеме да го генерираме сетот од R канонски хемиски равенки или друг сет од R хемиски равенки. Сè додека генерираниот сет од хемиски равенки не ги претставува реакциите во комплексниот систем, **равенката (19) ќе биде само омишната стехиометриска равенка за комплексен или мултиреакционен систем** и ќе биде употребена само за стехио-

метрички пресметки: определување на составот, односно на промената на составот на реакционата смеса поради случувањето на реакцијата. Но кога за даден реакционен систем еден посебен сет од хемиски равенки кореспондира со сетот од хемиските реакции, односно со степените во кинетичката шема која ја претставува општата реакција (ова не значи и механизам на комплексна реакција, бидејќи не мора степените во кинетичката шема да се елементарни), тогаш максималниот број реакции или степени во кинетичката шема, R , е еднаков на бројот на хемиските равенки. Оттука произлегува дека стехиометријата го дава и максималниот број на брзински изрази што треба да се добијат експериментално за комплетно да се опише макроскопското однесување на системот. Со вакви атрибути равенката (19) ќе ја претставува **целосноста** на комплексниот, мултиреакционен систем: ќе го претставува и стехиометриски и кинетички и ќе ја именуваме како **општиа реакциона шема** или како **општиа реакциона стехиометрија за сложениите или комплексните или мултиреакционите системи**.

Понатаму, во примерите и анализите кои следат, R главно ќе биде и број на хемиските равенки и број на хемиските реакции. Равенката (19) ќе има значење на општа реакциона стехиометрија или реакциона шема. Еве сега еден пример за тоа како ќе се генерира сет од хемиски равенки кои кореспондираат со хемиските реакции во мултиреакционен систем.

Реакциона стехиометрија за мултиреакционен систем од 4 реакции со 7 учесници:

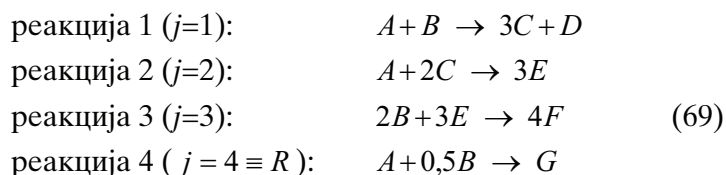
Најнапред, заради упростување, учесниците во реакциите ги обележуваме на следниов начин: $A_1 \equiv A$, $A_2 \equiv B$, $A_3 \equiv C$ итн. сè до $A_N = A_7 \equiv G$.

Потоа за стехиометриските коефициенти избираме да ги имаат следниве вредности:

$$\begin{aligned} \nu_{1,1} &\equiv \nu_{A,1} = -1; \nu_{2,1} \equiv \nu_{B,1} = -1; \nu_{3,1} \equiv \nu_{C,1} = 3; \nu_{4,1} \equiv \nu_{D,1} = 1; \\ \nu_{5,1} &\equiv \nu_{E,1} = 0; \nu_{6,1} \equiv \nu_{F,1} = 0; \nu_{7,1} \equiv \nu_{G,1} = 0 \\ \nu_{1,2} &\equiv \nu_{A,2} = -1; \nu_{2,2} \equiv \nu_{B,2} = 0; \nu_{3,2} \equiv \nu_{C,2} = -2; \nu_{4,2} \equiv \nu_{D,2} = 0; \\ \nu_{5,2} &\equiv \nu_{E,2} = 3; \nu_{6,2} \equiv \nu_{F,2} = 0; \nu_{7,2} \equiv \nu_{G,2} = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \nu_{1,3} \equiv \nu_{A,3} &= 0; \nu_{2,3} \equiv \nu_{B,3} = -2; \nu_{3,3} \equiv \nu_{C,3} = 0; \nu_{4,3} \equiv \nu_{D,3} = 0; \\ \nu_{5,3} \equiv \nu_{E,3} &= -3; \nu_{6,3} \equiv \nu_{F,3} = 4; \nu_{7,3} \equiv \nu_{G,3} = 0 \\ \nu_{1,4} \equiv \nu_{A,4} &= -1; \nu_{2,4} \equiv \nu_{B,4} = -0,5; \nu_{3,4} \equiv \nu_{C,4} = 0; \nu_{4,4} \equiv \nu_{D,4} = 0; \\ \nu_{5,4} \equiv \nu_{E,4} &= 0; \nu_{6,4} \equiv \nu_{F,4} = 0; \nu_{7,4} \equiv \nu_{G,4} = 1 \end{aligned}$$

На крајот, согласно со равенката (19), генерираме четири хемиски равенки кои кореспондираат со четирите хемиски реакции:



Како што се гледа, некои учесници се појавуваат само во една реакција (продуктите F и G), учесниците A и B се појавуваат во три реакции (не истите!), и тоа постојано како реактанти, учесникот E е продукт на втората реакција, но во улога на реактант во третата реакција (збирно се појавува во две реакции), итн. *Равенките (69) се реакционата стехиометрија за разгледуваниот пример.*

Како ќе ја употребиме реакционата стехиометрија за да ја изразиме промената на составот на реакционата смеса со одвивањето на реакцијата?

Ова значи дека треба да го прошириме концептот за досег на реакција во смисла како да се дефинира за комплексните реакциони системи. За таа цел прво да се потсетиме на општата (основната) стехиометриска корелација за простите реакциони системи (види во првиот дел) во диференцијален и интегрален облик. Тие корелации, за потребите на ова поглавје со нов број, се:

$$\text{– шаржен систем: } \frac{dn_i}{\nu_i} = d\xi; \quad n_i = n_{i0} + \nu_i \xi, \quad (70)$$

$$\text{– проточен систем: } \frac{dF_i}{\nu_i} = d\xi; \quad F_i = F_{i0} + \nu_i \xi, \quad (71)$$

каде што ξ е досег на единствената реакција или пак досег на реакцијата претставена со една и општа стехиометриска равенка.

Равенките (70) и (71) ги користевме за да составиме стехиометриска таблица, односно концентрациите на кој било учесник да ги изразиме преку единствена променлива. Потоа тие концентрации можеле да бидат заменети во брзинскиот израз, во рамнотежните константи или пак во молските биланси, т.е. секаде каде што во ист израз или равенка се појавуваат концентрации на повеќе од еден учесник.

Мултиреакциониот систем подразбира случување на повеќе реакции кои се претставуваат со повеќе хемиски равенки. Следува дека проширувањето на дефиницијата за досег на реакцијата за вакви системи ќе значи да се дефинираат толку досези на реакции колку што хемиски равенки се потребни за да се претстави комплексниот систем. Со други зборови, равенките (70) или (71) треба да се применат на секоја реакција во мултиреакциониот систем.

Бидејќи разликата $n_i - n_{i0}$ во равенката (70) ја претставува промената на количината на i во единствената реакција случена до досег ξ , сега аналогно таква разлика за учесникот i во комплексниот систем треба да се дефинира за секоја реакција во која тој се појавува.

Согласно со равенката (70), промената на количината на компонентата учесник i во реакцијата j , за случена реакција до досег ξ_j , ќе изгледа вака:

$$\frac{dn_{i,j}}{v_{i,j}} = d\xi_j \Rightarrow (\Delta n_i)_j = v_{i,j} \xi_j . \quad (72)$$

Сумата на промените на количината на i , $(\Delta n_i)_j$, во сите реакции во кои се појавува е еднаква на вкупната промена, а таа е токму толку колку што е разликата на количината во разгледуван момент (кој било момент од почетокот до завршување на комплексната реакција), n_i , и почетната количина, n_{i0} . Корелацијата со досегот на индивидуалните реакции во кои се појавува учесникот i се добива со сумирање на сите $(\Delta n_i)_j$ дефинирани со равенката (72):

$$\sum_{j=1}^R (\Delta n_i)_j = \sum_{j=1}^R v_{i,j} \xi_j = n_i - n_{i0} . \quad (73)$$

Равенката (73) ја претставува *описната (основната) стехиометриска корелација за мултиреакциониите системи*. Сега сме подготвени да составиме реакциона шема со помош на равенката (19) – R хемиски равенки, додека со равенката (73) применета на сите учесници ќе можеме составот на реакционата смеса, за кој било учесник и според која било дефиниција за концентрација, да го изразиме преку најмал број променливи, преку досегот на реакциите. Значи, подготвени сме да составиме стехиометриска таблица.

За *протоичен систем* равенките (72) и (73) ќе го задржат својот облик, само што количините во молови ќе ги замениме со молски протоци:

$$\frac{dF_{i,j}}{v_{i,j}} = d\xi_j \Rightarrow (\Delta F_i)_j = v_{i,j} \xi_j, \quad (74)$$

$$\sum_{j=1}^R (\Delta F_i)_j = \sum_{j=1}^R v_{i,j} \xi_j = F_i - F_{i0}. \quad (75)$$

Генерализираната форма на равенките (73) и (75), односно основната стехиометриска корелација за мултиреакционите системи, се изразува преку векторските равенки:

$$\mathbf{n} - \mathbf{n}_0 = \mathbf{v} \xi \quad (76)$$

$$\mathbf{F} - \mathbf{F}_0 = \mathbf{v} \xi \quad (77)$$

каде што $\mathbf{n}$, $\mathbf{n}_0$, $\mathbf{F}$ и $\mathbf{F}_0$ се вектори на молските количини и молските протоци и се претставуваат со колонска матрица од типот $(N \times 1)$; ξ е вектор на досегот на реакција кој се претставува со колонска матрица од типот $(R \times 1)$; $\mathbf{v}$ е матрица на стехиометриските коефициенти од типот $(N \times R)$, т.е. матрица составена од толку редови колку се учесници во системот (N) и толку колони колку се реакции (R).

Експлицитниот облик на равенките (76) и (77) ќе претставува *матрична равенка* која нагледно ќе го покажува генерирањето на сетот равенки кои ќе ја дадат целосната слика за стехиометриските корелации во мултиреакциониот систем.

За **завршен систем** матричната равенка ќе изгледа вака:

$$\begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \\ \vdots \\ n_N \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} n_{1o} \\ n_{2o} \\ n_{3o} \\ \vdots \\ n_{No} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \nu_{1,1} & \nu_{1,2} & \nu_{1,3} & \cdots & \nu_{1,R} \\ \nu_{2,1} & \nu_{2,2} & \nu_{2,3} & \cdots & \nu_{2,R} \\ \nu_{3,1} & \nu_{3,2} & \nu_{3,3} & \cdots & \nu_{3,R} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \nu_{N,1} & \nu_{N,2} & \nu_{N,3} & \cdots & \nu_{N,R} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \\ \xi_3 \\ \vdots \\ \xi_R \end{pmatrix}, \quad (78)$$

додека сетот од N равенки (каква што е равенката (73)) ќе се добие со извршување на операциите во согласност со равенката (73):

$$\begin{aligned} n_1 - n_{1o} &= \nu_{1,1}\xi_1 + \nu_{1,2}\xi_2 + \nu_{1,3}\xi_3 \cdots \nu_{1,R}\xi_R = \sum_j \nu_{1,j}\xi_j \\ n_2 - n_{2o} &= \nu_{2,1}\xi_1 + \nu_{2,2}\xi_2 + \nu_{2,3}\xi_3 \cdots \nu_{2,R}\xi_R = \sum_j \nu_{2,j}\xi_j \\ n_3 - n_{3o} &= \nu_{3,1}\xi_1 + \nu_{3,2}\xi_2 + \nu_{3,3}\xi_3 \cdots \nu_{3,R}\xi_R = \sum_j \nu_{3,j}\xi_j \\ &\vdots \end{aligned} \quad (79)$$

За **променлив систем** матричната равенка би се напишала на ист начин како равенката (78), со таа разлика што n_i би се замениле со F_i !

Следува дека стехиометриската корелација во мулти-реакциониот систем, согласно со равенката (78), се добива со генерирање сеп од N равенки какви што се равенките (73) односно (75)!

За **прост реакционен систем** – проста реакција, примена-та на матричната равенка (78) ќе резултира во:

$$\begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ \vdots \\ \vdots \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} n_{1o} \\ n_{2o} \\ \vdots \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \nu_1 \\ \nu_2 \\ \vdots \\ \vdots \end{pmatrix} (\xi)$$

или пак во сетот од равенки:

$$\begin{aligned} n_1 - n_{1o} &= \nu_1 \xi \\ n_2 - n_{2o} &= \nu_2 \xi \\ &\dots \end{aligned}$$

што е токму равенката (70):

$$n_i = n_{io} + \nu_i \xi, \quad i=1,2,3,\dots,N. \quad (70)$$

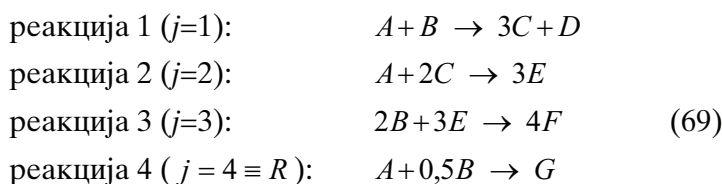
Заклучок: Проширувањето на концептот за досегот на проста реакција (равенките (70) и (71)) на мултиреакционен систем со R реакции е претставено со равенките (76) и (77). Сетот од N стехиометриски корелации, равенките (79), соодветен на матричната равенка (78), овозможува составот на реакционата смеса да се изрази преку избраните R варијабли – R досези на реакции.

4.2.1. Стехиометриска таблица за мултиреакционен систем

Стехиометриската таблица за мултиреакционен систем се составува аналогно на таблицата за простите реакции (системи кои се претставуваат со една стехиометриска равенка). Разликата е во бројот на реакционите променливи: од единствениот досег на реакцијата, ξ , до R такви променливи, $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_R$.

За полесно да се разбере процедурата на составување стехиометриска таблица за мултиреакционен систем, ќе се определиме за конкретна реакциона стехиометрија. Еве ги потребните чекори за составување на **стехиометриска таблица за реакционата шема претставена со равенките (69):**

Најнапред се претставува реакционата стехиометрија или шема. За разгледуваниот мултиреакционен систем тоа е реакционата шема претставена со равенките (69), кои се генерирани согласно со вредностите на стехиометриските коефициенти на 7-те учесници во 4-те реакции:



За составување на стехиометриската таблица ќе претпоставиме дека сложената реакција се случува во **шаржен реактор**.

Првата колона, како во секоја стехиометриска таблица, е именувањето на компонентите (учесниците во реакцијата и инертите) во комплексната реакција: во овој пример, колоната ќе има 7 реда ($N=7$).

Втората колона ја прикажува почетната состојба, секое n_{io} , и ќе има седум реда плус уште еден ред за сумирање.

Трета колона ја изразува количината во молови на секој учесник, n_i , во даден и секој момент на одвивање на реакцијата (од $t > 0$ до времето на завршување на реакцијата). Бројот на редови е ист како и во втората колона (7+1). Оваа колона всушност е сет од стехиометриски корелации што ќе се генерираат од матричната равенка (78) со облик како равенката (79) односно (73).

За да ја составиме матричната равенка, за обележување на седумте учесници во реакцијата ќе ги користиме ознаките: $A_1 \equiv A$, $A_2 \equiv B$, $A_3 \equiv C$, $A_4 \equiv D$, $A_5 \equiv E$, $A_6 \equiv F$, $A_7 = G$.

Стехиометриските коефициенти се познати и може да се состави следнава матрична равенка:

$$\begin{pmatrix} n_A \\ n_B \\ n_C \\ n_D \\ n_E \\ n_F \\ n_G \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} n_{Ao} \\ n_{Bo} \\ n_{Co} \\ n_{Do} \\ n_{Eo} \\ n_{Fo} \\ n_{Go} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & -1 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & -2 & -0,5 \\ +3 & -2 & 0 & 0 \\ +1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & +3 & -3 & 0 \\ 0 & 0 & +4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & +1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \\ \xi_3 \\ \xi_4 \end{pmatrix} \quad (80)$$

Од матричната равенка (80) генерираме сет од 7 равенки:

$$\begin{array}{ll}
 n_A - n_{Ao} = -\xi_1 - \xi_2 - \xi_4 \equiv \Delta n_A & n_A = n_{Ao} - \xi_1 - \xi_2 - \xi_4 \\
 n_B - n_{Bo} = -\xi_1 - 2\xi_3 - 0,5\xi_4 \equiv \Delta n_B & n_B = n_{Bo} - \xi_1 - 2\xi_3 - 0,5\xi_4 \\
 n_C - n_{Co} = 3\xi_1 - 2\xi_2 \equiv \Delta n_C & n_C = n_{Co} + 3\xi_1 - 2\xi_2 \\
 n_D - n_{Do} = \xi_1 \equiv \Delta n_D & \text{или } n_D = n_{Do} + \xi_1 \\
 n_E - n_{Eo} = 3\xi_2 - 3\xi_3 \equiv \Delta n_E & n_E = n_{Eo} + 3\xi_2 - 3\xi_3 \\
 n_F - n_{Fo} = 4\xi_3 \equiv \Delta n_F & n_F = n_{Fo} + 4\xi_3 \\
 n_G - n_{Go} = \xi_4 \equiv \Delta n_G & n_G = n_{Go} + \xi_4
 \end{array} \tag{81}$$

Во **четвртиата колона** се прикажуваат промените, Δn_i , согласно со равенките (81). И оваа колона исто така има 7+1 ред.

Последниот ред во стехиометриската таблица ги претставува сумирањата, односно вкупните вредности на колоната. Така со **сумирање** на сите редови во секоја колона се добива:

- во втората колона – *вкупна почетна количина во молови*:

$$n_{To} = \sum_i n_{io} = \sum_1^7 n_{io} ,$$

- во третата колона – *вкупна актуелна количина во молови*:

$$\begin{aligned}
 n_T = \sum_j n_i &= n_{To} + \sum_i \left(\sum_j \nu_{i,j} \xi_j \right) = n_{To} + \sum_1^7 \left(\sum_1^4 \nu_{i,j} \xi_j \right), \\
 n_T &= n_{To} + (2\xi_1 - \xi_3 - 0,5\xi_4),
 \end{aligned} \tag{82}$$

- во четвртата колона – *вкупна промена на бројот молови*:

$$\begin{aligned}
 \Delta n_T = n_T - n_{To} &= \sum_i \left(\sum_j \nu_{i,j} \xi_j \right) = \sum_1^7 \left(\sum_1^4 \nu_{i,j} \xi_j \right) \\
 \Delta n_T &= 2\xi_1 - \xi_3 - 0,5\xi_4.
 \end{aligned}$$

Во **петтиата колона**, и во наредните колони, се претставува составот на реакционата смеса согласно со некои од дефинициите за концентрација. Колку колони со концентрации ќе бидат поместени во таблицата ќе зависи од типот на реак-

торот и карактеристиките на комплексниот систем, како и од тоа дали реакцијата е во течна или во гасна фаза. Природно е првата дефиниција за концентрација, претставена како петта колона, да биде молската концентрација.

На ова место за момент ќе ја напуштиме процедурата на составување стехиометриска таблица и ќе се сконцентрираме на примената на дефиницијата за молска концентрација за мулти-реакциони системи.

Дефиницијата за **молска концентрација** вклучува волумен на реакционата смеса. Во избраниот шаржен систем волуменот на реакционата смеса може да биде константен (реакции во течна фаза) или фиксен (реакции во гасна фаза со променлив вкупен број молекули, изведени во шаржен реактор чиј работен волумен не може да се менува), или пак да се менува (реакции во гасна фаза со променлив вкупен број молекули, изведени во шаржен реактор конструиран така да може да ги прифати промените на волуменот).

а) Да претпоставиме дека реакцијата се изведува во гасна фаза и дека **шаржниот реактор е со фиксен волумен или со $V = \text{const.}$** За шаржните системи молската концентрација се дефинира како однос на бројот молекули на учесникот i и константниот волумен на реакционата смеса. Со примена на релациите (73) односно (79), за **молската концентрација C_i во системот со $V = \text{const.}$ или фиксно, ќе се добие следниот израз:**

$$C_i = \frac{n_i}{V} = \frac{n_{i0} + \sum_j \nu_{i,j} \xi_j}{V} = \frac{n_i(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_j \dots)}{V}. \quad (83)$$

Примената на изразот (83) за разгледуваната реакционна шема ќе значи дека концентрацијата на секој од 7-те учесници во реакцијата ќе претставува зависност од 4-те досези на реакцијата. Внесувајќи ги релациите (81), се добива:

$$C_i = \frac{n_i}{V} = \frac{n_{i0} + \sum_j \nu_{i,j} \xi_j}{V} = \frac{n_i(\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4)}{V}. \quad (84)$$

б) Сега да претпоставиме дека реакцијата во гасна фаза се изведува во **шаржен реактор** со конструкција која дозволува **промени на волуменот** (поради променлив вкупен број молови со текот на реакцијата, како и поради промени на температурата и притисокот). Во вакви околности за дефинирање на молската концентрација ќе биде потребна и **дополнителна равенка** за изразување на променливиот волумен, а тоа е **равенката на состојба**.

Под претпоставката дека реакциониот систем се однесува како идеална гасна смеса, равенката

$$PV = n_T RT$$

ја применуваме за почетната состојба на системот и за некоја актуелна состојба (време t , односно за одреден степен случена реакција, $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_j \dots$), а потоа ги делиме двете равенки:

$$\frac{P_o V_o = n_{To} RT_o}{PV = n_T RT} \Rightarrow \frac{V}{V_o} = \frac{n_T}{n_{To}} \frac{T}{T_o} \frac{P_o}{P}. \quad (85)$$

Во равенката (85), за актуелниот вкупен број молови реакциона смеса, n_T , ја заменуваме сумата:

$$n_T = \sum_j n_i = n_{To} + \sum_i \sum_j \nu_{i,j} \xi_j$$

и се добива општ израз за зависноста на променливиот волумен од реакционите варијабли и температурата и притисокот:

$$V = V_o \left(1 + \frac{\sum_i \sum_j \nu_{i,j} \xi_j}{n_{To}} \right) \frac{T}{T_o} \frac{P_o}{P} = V(V_o, \xi_1, \xi_2, \dots, T, P). \quad (86)$$

Редуцираните форми на равенката (86) се однесуваат на изотермно и на изотермно-изобарно одвивање на комплексната реакција:

$T = \text{const.}$:

$$V = V_o \left(1 + \frac{\sum_i \sum_j \nu_{i,j} \xi_j}{n_{T_o}} \right) \frac{P_o}{P} = V(V_o, \xi_1, \xi_2, \dots, P), \quad (86_T)$$

$T = \text{const.}$ и $P = \text{const.}$:

$$V = V_o \left(1 + \frac{\sum_i \sum_j \nu_{i,j} \xi_j}{n_{T_o}} \right) = V(V_o, \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_j \dots). \quad (86_{T,P})$$

Изразите (86) ќе се употребат за дефинирање на молската концентрација во систем со променлив волумен (гасни реакциони системи). Изразот (83) сега ќе изгледа вака:

$$C_i = \frac{n_i}{V} = \frac{n_i(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_j \dots)}{V(V_o, \xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots, T, P)}. \quad (87)$$

Ако изразот (87) се комбинира со изразите (86) и (73), се добива општина форма на молската концентрација во шаржен реактор со променлив волумен:

$$C_i = \frac{\left(n_{i_o} + \sum_j \nu_{i,j} \xi_j \right)}{V_o \left(1 + \frac{\sum_i \sum_j \nu_{i,j} \xi_j}{n_{T_o}} \right) \frac{T}{T_o} \frac{P_o}{P}}. \quad (88)$$

За изотермно или изотермно-изобарно изведување на реакцијата изразот за молската концентрација (88) ќе се редуцира на:

$T = \text{const.}$:

$$C_i = \frac{\left(n_{io} + \sum_j \nu_{i,j} \xi_j \right)}{V_o \left(1 + \frac{\sum_i \sum_j \nu_{i,j} \xi_j}{n_{To}} \right) \frac{P_o}{P}}, \quad (89)$$

$T = \text{const.}$ и $P = \text{const.}$:

$$C_i = \frac{\left(n_{io} + \sum_j \nu_{i,j} \xi_j \right)}{V_o \left(1 + \frac{\sum_i \sum_j \nu_{i,j} \xi_j}{n_{To}} \right)}. \quad (90)$$

За разгледуваниот комплексен систем од четирите реакции претставени со реакционата шема (69), променливиот волумен на реакционата смеса во шаржниот реактор, преку изразот (86) и релацијата (82), ќе се добие во следниов облик:

$$V = V_o \left(1 + \frac{\sum_i \sum_j \nu_{i,j} \xi_j}{n_{To}} \right) \frac{T}{T_o} \frac{P_o}{P} = V_o \left(1 + \frac{(2\xi_1 - \xi_3 - 0,5\xi_4)}{n_{To}} \right) \frac{T}{T_o} \frac{P_o}{P}. \quad (91)$$

За изотермно или изотермно-изобарно изведување на реакцијата изразот (91) ќе се редуцира на:

$T = \text{const.}$:

$$V = V_o \left(1 + \frac{(2\xi_1 - \xi_3 - 0,5\xi_4)}{n_{To}} \right) \frac{P_o}{P}, \quad (91_T)$$

$T = \text{const.}$ и $P = \text{const.}$:

$$V = V_o \left(1 + \frac{(2\xi_1 - \xi_3 - 0,5\xi_4)}{n_{To}} \right). \quad (91_{T,P})$$

За претставување на молските концентрации, C_i , се применува дефиницијата (87), во која за секој учесник соодветно ќе се заменат изразите (81) и изразот (91). Општата форма на молската концентрација за разгледуваната реакциона шема (69) ќе биде:

$$C_i = \frac{n_i}{V} = \frac{n_{i0} + \sum_1^4 \nu_{i,j} \xi_j}{V_o \left(1 + \frac{(2\xi_1 - \xi_3 - 0,5\xi_4)}{n_{T0}} \right) \frac{T}{T_o} \frac{P_o}{P}}. \quad (92)$$

Согласно со редуцираните форми за променливиот волумен на реакционата смеса во шаржниот реактор, и изразот (92) може да се добие во соодветни редуцирани форми што ќе се однесуваат на $T = \text{const.}$ или на $T = \text{const.}$ и $P = \text{const.}$

Забелешки:

1) Ако сакаме да направиме *процена за тоа дали и како ќе се менува вкупниот број молови во сложена реакција*, тогаш треба да го извршиме следново сумирање на стехиометриските коефициенти: $\sum_i \sum_j \nu_{i,j} \equiv (\sum_i \nu_i)_{\text{општа}}$. Оваа сума, по ана-

логија со простите реакциони системи, всушност е збирот на стехиометриските коефициенти на една резултирачка стехиометриска равенка за комплексниот систем од N учесници и R реакции! Секако, оваа проценка е потребна за реакции во гасна фаза.

За разгледуваната сложена реакција со $N = 7$ и $R = 4$, реакциона шема (69), сумата $\sum_i \sum_j \nu_{i,j} \equiv (\sum_i \nu_i)_{\text{општа}}$ ќе се развие со

помош на матрицата на стехиометриските коефициенти (80) и ќе го даде следниов резултат:

$$\begin{aligned} \sum_i \sum_j \nu_{i,j} &\equiv (\sum_i \nu_i)_{\text{општа}} = \\ &= (\nu_{A,1} + \nu_{A,2} + \nu_{A,4}) + (\nu_{B,1} + \nu_{B,3} + \nu_{B,4}) + (\nu_{C,1} + \nu_{C,2}) + (\nu_{D,1}) + \\ &+ (\nu_{E,2} + \nu_{E,3}) + (\nu_{F,3}) + (\nu_{G,4}) = (-1 - 1 - 1) + (-1 - 2 - 0,5) + (3 - 2) + \\ &+ 1 + (3 - 3) + 4 + 1 = +0,5. \end{aligned}$$

Како што се гледа, ако оваа сложена реакција се изведува во гасна фаза, позитивната промена на вкупниот број молекули, зависно од типот на реакторот, ќе предизвика позитивна промена на волуменот на реакционата смеса или на волуменскиот проток!

До оваа процена може побрзо да се дојде и со развивање на сумата:

$$\sum_i \sum_j \nu_{i,j} \xi_j \bigg|_{\xi_j=1}$$

со примена на равенка како прикажаната за овој пример, равенката (82).

За конкретниот пример би добиле:

$$\sum_i \sum_j \nu_{i,j} \xi_j \bigg|_{\xi_j=1} = 2\xi_1 - \xi_3 - 0,5\xi_4 \bigg|_{\xi_j=1} = 2 - 1 - 0,5 = 0,5,$$

што е ист резултат!

2) За да биде полесно да се разбере изразот за променлив волумен во сложени реакции (86), да видиме што ќе се случи ако го примениме на прост систем:

- $\sum_j \nu_{i,j} \xi_j \equiv \nu_i \xi, \quad R = 1.$
- $\sum_i \sum_j \nu_{i,j} \xi_j \equiv \sum_i \nu_i \xi = \xi \sum_i \nu_i.$
- Равенката (86): $V = V_o \left(1 + \frac{\sum_i \nu_i}{n_{To}} \xi \right) \frac{T}{T_o} \frac{P_o}{P}.$
- Дефиницијата на степенот на конверзија во однос на реактантот A :

$$X_A \equiv X = \frac{n_{Ao} - n_A}{n_{Ao}}.$$

- Врската $X - \xi$: $n_A - n_{Ao} = \nu_A \xi$; $\xi = \frac{n_{Ao} - n_A}{-\nu_A} X.$
- Замена на ξ со X во равенката за променлив волумен:

$$V = V_o \left(1 + \frac{\sum v_i}{n_{T_o}} \frac{n_{A_o}}{-v_A} X \right) \frac{T}{T_o} \frac{P_o}{P} = V_o \left(1 + y_{A_o} \frac{\sum v_i}{-v_A} X \right) \frac{T}{T_o} \frac{P_o}{P}.$$

- Замена на познатиот израз за ε : $\varepsilon = y_{A_o} \frac{\sum v_i}{-v_A}$.

Како резултат се добива добро познатиот израз за променлив волумен на гасната реакциона смеса поради случување на проста реакција, но и поради променливите температура и притисок:

$$V = V_o (1 + \varepsilon X) \frac{T}{T_o} \frac{P_o}{P}.$$

Сега, откако се дефинирани молските концентрации за шаржен систем со константен или фиксен волумен и за систем со променлив волумен, општите изрази (83) и (88), се враќаме на конструкцијата на стехиометриска таблица за разгледуваната реакциона шема претставена со равенките (69), на **петтата колона**, за која цел ќе ги користиме посебните изрази за молските концентрации (84) и (92):

а) Под претпоставката дека шаржниот реактор е со фиксен волумен, односно $V = \text{const.}$, петтата колона ја формираме така што секој ред од третата колона го делиме со константниот волумен согласно со изразот (84). На пример за учесникот A :

$$C_A = \frac{n_A}{V} = \frac{n_{A_o} + \sum_j v_{A,j} \xi_j}{V} = \frac{n_{A_o} - \xi_1 - \xi_2 - \xi_4}{V}.$$

На ист начин ќе се дефинираат молските концентрации за преостанатите 6 учесници, од B до G !

б) Под претпоставката дека шаржниот реактор е со конструкција која дозволува промена на волуменот на реакционата смеса, односно V променливо, петтата колона сега се формира така што се применува изразот (92), односно секој ред од третата колона се дели со променливиот волумен даден со изразот (91). На пример за учесникот A :

$$C_A = \frac{n_A}{V} = \frac{n_{Ao} + \sum_j \nu_{A,j} \xi_j}{V_o \left(1 + \frac{(2\xi_1 - \xi_3 - 0,5\xi_4)}{n_{To}} \right) \frac{T}{T_o} \frac{P_o}{P}}$$

$$C_A = \frac{n_{Ao} - \xi_1 - \xi_2 - \xi_4}{V_o \left(1 + \frac{(2\xi_1 - \xi_3 - 0,5\xi_4)}{n_{To}} \right) \frac{T}{T_o} \frac{P_o}{P}}.$$

На ист начин ќе се дефинираат молските концентрации за преостанатите 6 учесници, од B до G!

Секоја друга концентрација во колоните кои би следеле по петтата колона, на пример молски удел, парцијален притисок итн., ќе се изрази со примена на соодветната дефиниција за концентрација, во која, во секој случај, ќе бидат вклучени n_i !

Стехиометриската таблица за разгледуваната сложена реакција е прикажана со равенките (69), која би се случувала во шаржен реактор со фиксен волумен и изотермно во гасна фаза, е прикажана во табелата 2.

Кон табелата 2:

1) За променлив волумен на реакционата смеса, **идејална колона**, $C_i = n_i / V$, ќе ги содржи следниве изрази за **молските концентрации**:

$$C_A = \frac{n_A}{V} = \frac{n_{Ao} - \xi_1 - \xi_2 - \xi_4}{V_o \left(1 + \frac{(2\xi_1 - \xi_3 - 0,5\xi_4)}{n_{To}} \right)}$$

$$C_B = \frac{n_B}{V} = \frac{n_{Bo} - \xi_1 - 2\xi_3 - 0,5\xi_4}{V_o \left(1 + \frac{(2\xi_1 - \xi_3 - 0,5\xi_4)}{n_{To}} \right)}$$

$$C_C = \frac{n_C}{V} = \frac{n_{Co} + 3\xi_1 - 2\xi_2}{V_o \left(1 + \frac{(2\xi_1 - \xi_3 - 0,5\xi_4)}{n_{To}} \right)}$$

$$C_D = \frac{n_D}{V} = \frac{n_{Do} + \xi_1}{V_o \left(1 + \frac{(2\xi_1 - \xi_3 - 0,5\xi_4)}{n_{To}} \right)}$$

$$C_E = \frac{n_E}{V} = \frac{n_{Eo} + 3\xi_2 - 3\xi_3}{V_o \left(1 + \frac{(2\xi_1 - \xi_3 - 0,5\xi_4)}{n_{To}} \right)}$$

$$C_F = \frac{n_F}{V} = \frac{n_{Fo} + 4\xi_3}{V_o \left(1 + \frac{(2\xi_1 - \xi_3 - 0,5\xi_4)}{n_{To}} \right)}$$

$$C_G = \frac{n_G}{V} = \frac{n_{Go} + \xi_4}{V_o \left(1 + \frac{(2\xi_1 - \xi_3 - 0,5\xi_4)}{n_{To}} \right)}$$

2) **Шестата колона** се молските удели кои можат да се претстават со податоците од третата колона како што следи:

$$y_i = \frac{n_i}{n_T}$$

$$y_A = \frac{n_A}{n_T} = \frac{n_{Ao} - \xi_1 - \xi_2 - \xi_4}{n_{To} + (2\xi_1 - \xi_3 - 0,5\xi_4)}$$

$$\Sigma y_i = 1,0$$

ИТН.

3) **Седмата колона** се парцијалните притисоци кои можат да се претстават со податоците од петтата колона како што следи:

$$p_i = C_i RT$$

$$p_i = \frac{n_{io} + \sum_4 \nu_{i,j} \xi_j}{V_o \left(1 + \frac{(2\xi_1 - \xi_3 - 0,5\xi_4)}{n_{To}} \right)} RT$$

$$\Sigma p_i = RT \Sigma C_i = RT(n_T / V) = P$$

ИТН.

Табела 2

Стехиометриска таблица за мултиреакционен систем

Реакциона шема: Реакција 1 ($j=1$): $A + B \rightarrow 3C + D$ Реакција 2 ($j=2$): $A + 2C \rightarrow 3E$ Реакција 3 ($j=3$): $2B + 3E \rightarrow 4F$ Реакција 4 ($j = 4 \equiv R$): $A + 0,5B \rightarrow G$ Услови: шаржен реактор со фиксен волумен, $V = \text{const.}, T = \text{const.}, P$ променливо; реакција во тасна фаза						
1	2	3	4	5	6	7
	n_{io}	n_i	Δn_i	$C_i = n_i/V$	y_i	p_i
A	n_{Ao}	$n_{Ao} - \xi_1 - \xi_2 - \xi_4$	$-\xi_1 - \xi_2 - \xi_4$	$\frac{n_{Ao} - \xi_1 - \xi_2 - \xi_4}{V}$		
B	n_{Bo}	$n_{Bo} - \xi_1 - 2\xi_3 - 0,5\xi_4$	$-\xi_1 - 2\xi_3 - 0,5\xi_4$	$\frac{n_{Bo} - \xi_1 - 2\xi_3 - 0,5\xi_4}{V}$		
C	n_{Co}	$n_{Co} + 3\xi_1 - 2\xi_2$	$3\xi_1 - 2\xi_2$	$\frac{n_{Co} + 3\xi_1 - 2\xi_2}{V}$		
D	n_{Do}	$n_{Do} + \xi_1$	ξ_1	$\frac{n_{Do} + \xi_1}{V}$		
E	n_{Eo}	$n_{Eo} + 3\xi_2 - 3\xi_3$	$3\xi_2 - 3\xi_3$	$\frac{n_{Eo} + 3\xi_2 - 3\xi_3}{V}$		
F	n_{Fo}	$n_{Fo} + 4\xi_3$	$4\xi_3$	$\frac{n_{Fo} + 4\xi_3}{V}$		
G	n_{Go}	$n_{Go} + \xi_4$	ξ_4	$\frac{n_{Go} + \xi_4}{V}$		
Σ	$n_{To} = \Sigma n_{io}$	$n_T = \Sigma n_i = n_{To} + (2\xi_1 - \xi_3 - 0,5\xi_4)$	$\Delta n_T = \sum_{i=1}^7 \sum_{j=1}^4 \nu_{ij} \xi_j = 2\xi_1 - \xi_3 - 0,5\xi_4$	$C_T = \Sigma C_i = \frac{n_T}{V} = \frac{n_{To} + (2\xi_1 - \xi_3 - 0,5\xi_4)}{V}$		

4.3. Нето-брзина на реакција. Брзински израз. Релација на брзините

Имајќи ги молските биланси согласно со типот на реакторот, прикажани во табелата 1, клучна работа за мултиреакциониот систем понатаму е да се изведат изрази за **нето-брзината на реакција** на секоја компонента учесник во реакциите. Се користи и терминот нето-брзина на формирање на индивидуален учесник (секој учесник), затоа што таа брзина се добива со сумирање на брзините на формирање на тој учесник по секоја реакција во која се појавува. Дали тоа сепак ќе биде **нето-брзина на формирање** (учесникот во комплексната реакција збирно ќе се однесува како продукт) или пак тоа ќе биде **нето-брзина на трошење** (учесникот ќе се однесува збирно како реактант), ќе одлучи знакот на збирот. Впрочем, веќе знаеме, според конвенцијата што ја применуваме за знаците, дека брзината на формирање, r_i , за продукт е позитивна, додека за реактант е негативна, и обратно, брзината на трошење, $(-r_i)$, за реактант е позитивна, додека за продукт е негативна! Според тоа, овој договор треба да се примени на секој индивидуален учесник во секоја индивидуална реакција во комплексниот систем. Следува дека **нето-брзината на реакција за секој учесник во мултиреакциониот систем ќе претставува збир од брзините во однос на тој учесник во сите реакции во кои тој учествува**: дали така добиената нето-брзина ќе биде позитивна или негативна, дали ќе биде нето-брзина на формирање или нето-брзина на трошење, ќе зависи од својството во кое тој учесник се појавува во индивидуална реакција во комплексниот систем.

Ако мултиреакциониот систем подразбира случување R реакции и ако ја избереме општата стехиометриска равенка (19):

$$\sum_{i=1}^N \nu_{i,j} A_i = 0; \quad i=1,2,3,\dots,N; \quad j=1,2,3,\dots,R, \quad (19)$$

за да ја генерираме општата реакциона шема, тогаш сетот од хемиски равенки кореспондентни на реакциите на комплексниот систем ќе се претстави како што следи:

$$\begin{aligned}
 \text{реакција 1: } \sum_i \nu_{i,1} A_i &= 0 ; & \nu_{1,1} A_1 + \nu_{2,1} A_2 + \nu_{3,1} A_3 + \dots &= 0 , \\
 \text{реакција 2: } \sum_i \nu_{i,2} A_i &= 0 ; & \nu_{1,2} A_1 + \nu_{2,2} A_2 + \nu_{3,2} A_3 + \dots &= 0 , \\
 \text{реакција 3: } \sum_i \nu_{i,3} A_i &= 0 ; & \nu_{1,3} A_1 + \nu_{2,3} A_2 + \nu_{3,3} A_3 + \dots &= 0 , \\
 & \dots & & \\
 \text{реакција } R: \sum_i \nu_{i,R} A_i &= 0 ; & \nu_{1,R} A_1 + \nu_{2,R} A_2 + \nu_{3,R} A_3 + \dots &= 0 .
 \end{aligned}
 \tag{93}$$

Секоја реакција во шемата (93) се одвива со одредена брзина. Тоа е **брзина на индивидуална реакција j која, изразена во однос на учесник во неа A_i , се обележува со два индекса, $r_{i,j}$** , кои означуваат: i – брзина на формирање на A_i , j – во реакцијата j !

Нејто-брзината на формирање на секој учесник во реакционата шема се обележува само со еден индекс, r_i !

Бидејќи нето-брзината претставува сума на брзини на реакциите во кои учесникот A_i се појавува, во општ случај земаме дека A_i се појавува во секоја реакција (реакционата шема (93)), па сумата што ја претставува нето-брзината ќе има облик:

$$r_i = \sum_{j=1}^R r_{i,j} . \tag{94}$$

Сумата (94) се однесува на секој индивидуален учесник, па можеме да ја примениме на секој одделно:

$$\begin{aligned}
 r_{A_1} &= \sum_{j=1}^R r_{A_1,j} = r_{A_1,1} + r_{A_1,2} + \dots + r_{A_1,R} \\
 r_{A_2} &= \sum_{j=1}^R r_{A_2,j} = r_{A_2,1} + r_{A_2,2} + \dots + r_{A_2,R} \\
 r_{A_3} &= \sum_{j=1}^R r_{A_3,j} = r_{A_3,1} + r_{A_3,2} + \dots + r_{A_3,R} \quad \text{ИТН.}
 \end{aligned}$$

Кога се развиваат сумите (94), односно кога се изразуваат нето-брзините на реакција на учесник во конкретен мултиреакционен систем, тогаш во таа сума брзините на индивидуалните реакции во кои не се појавува разгледуваниот учесник се заменуваат со нула.

На пример, во разгледуваниот комплексен систем од четири реакции, равенките (69), нето-брзините на формирање на седумте учесници A , B , C , D , E , F и G ќе се изразат како што следи:

$$A: \quad r_A = \sum_1^4 r_{A,j} = r_{A,1} + r_{A,2} + r_{A,3} + r_{A,4}.$$

Реактантот A не се појавува во третата реакција, па следува дека е $r_{A,3} = 0$ и дека неговата нето-брзина на формирање ќе биде:

$$r_A = r_{A,1} + r_{A,2} + r_{A,4}.$$

На сличен начин ги изразуваме нето-брзините на формирање на сите други учесници:

$$B: \quad r_B = \sum_1^4 r_{B,j} = r_{B,1} + r_{B,3} + r_{B,4}$$

$$C: \quad r_C = \sum_1^4 r_{C,j} = r_{C,1} + r_{C,2}$$

$$D: \quad r_D = \sum_1^4 r_{D,j} = r_{D,1}$$

$$E: \quad r_E = \sum_1^4 r_{E,j} = r_{E,2} + r_{E,3}$$

$$F: \quad r_F = \sum_1^4 r_{F,j} = r_{F,3}$$

$$G: \quad r_G = \sum_1^4 r_{G,j} = r_{G,4}$$

И конечно, дали $r_{A_1}, r_{A_2}, r_{A_3}$ итн., односно во овој пример r_A, r_B, r_C итн., ќе означуваат нето-брзини на формирање или трошење, ќе одлучат знаците на индивидуалните брзини. На пример, $(-r_A)$ ќе биде нето-брзина на трошење на A , бидејќи сите брзини на формирање на A , $r_{A,j}$, се негативни, односно A се појавува како реактант и во првата и во втората и во четвртата реакција; на сличен начин се однесува и B ! Но r_C ќе биде нето-брзина на формирање на C : овој учесник се појавува како продукт во првата реакција, додека во втората реакција веќе се троши, но разликата во брзините на формирање и трошење ќе биде позитивна, бидејќи C не ќе може да се троши ако не се формирал! На сличен начин може да се проценат квалитетите на нето-брзините на другите учесници во овој комплексен систем од четири реакции.

Откако е прикажано изразувањето на нето-брзините во однос на индивидуален учесник, потребни се и изразите за брзините на секоја реакција j . Таквиот израз ќе се однесува на секој i во реакцијата j ! Па така, тоа што е потребно за да се дефинира кинетиката на мултиреакциониот систем е:

1) во секоја реакција брзинскиот израз да се определи за најмалку една компонента учесник,

2) да се воспостави релација со која ќе се изразуваат брзините на формирање помеѓу два и секои два учесника во истата и секоја реакција.

Познато е дека брзинските изрази се алгебарска зависност од концентрациите и температурата (хомогени системи!). Дали тоа ќе биде зависност од типот одвоени функции од температурата и концентрациите:

$$r_{i,j} = f_1(T)f_2(C_1, C_2, \dots) \quad (95)$$

(по аналогича за прост систем, $r_i = f_1(T)f_2(C_1, C_2, \dots)$) или пак комбинирана зависност од типот:

$$r_{i,j} = f(T, C_1, C_2, \dots), \quad (96)$$

ќе зависи од кинетичкото однесување на секоја реакција во реакционата шема на комплексниот систем.

Ако реакцијата j следи **елементарна кинетика**, тогаш брзината на формирање на учесникот i во таа реакција ќе биде:

$$r_{i,j} = f(T) \prod_i C_i^{-\nu_{i,j}},$$

каде што $\nu_{i,j}$ се стехиометриски коефициенти на учесниците реактанти во реакцијата j и истовремено индивидуални редови на реакцијата.

Ако пак реакцијата следи **формално елементарна кинетика**, брзинскиот израз ќе биде:

$$r_{i,j} = f(T) \prod_i C_i^{\alpha_{i,j}},$$

каде што $\alpha_{i,j}$ се индивидуални редови на реакцијата.

Да земеме една конкретна ситуација: на пример, реакцијата 1 ($j = 1$) во реакционата шема (69) да е со елементарна кинетика:

а) во однос на A :

$$- \text{брзина на формирање на } A: \quad r_{A,1} = -k_{A,1} C_A C_B$$

$$- \text{брзина на трошење на } A: \quad -r_{A,1} = k_{A,1} C_A C_B$$

б) во однос на D :

$$- \text{брзина на формирање на } D: \quad r_{D,1} = k_{D,1} C_A C_B$$

$$- \text{брзина на трошење на } D: \quad -r_{D,1} = -k_{D,1} C_A C_B$$

Како што може да се види, зависноста на брзината на реакцијата 1 од концентрациите е иста независно во однос на кој учесник во таа реакција се изразува, но брзинските константи се различни! Произлегува дека покрај брзинскиот израз за секоја реакција j е потребна и релација на тој брзински израз помеѓу учесниците во истата реакција. За да дојдеме до таа релација, упатно е да се потсетиме како таа изгледа за простите реакции.

Согласно со општата стехиометриска равенка за *проси* реакционен систем:

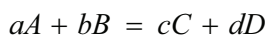
$$\sum_{i=1}^N \nu_i A_i = 0; \quad i=1,2,3,\dots,N, \quad (97)$$

корелацијата на брзините на формирање во однос на секој A_i во единствената реакција изгледа вака:

$$\frac{r_i}{\nu_i} = R; \quad \frac{r_1}{\nu_1} = \frac{r_2}{\nu_2} = \dots = \frac{r_N}{\nu_N}, \quad (98)$$

при што, ако A_i е реактант, ν_i е негативно, додека $(-r_i)$ е брзина на трошење на реактантот; ако пак A_i е продукт, ν_i е позитивно, додека r_i е брзина на формирање на продуктот; R е брзина на реакцијата на интензивна база, секогаш е позитивна и независна од тоа со кој учесник се корелира!

На пример, за реакцијата



корелацијата на брзините е како што следи:

$$\frac{r_A}{\nu_A} = \frac{r_B}{\nu_B} = \frac{r_C}{\nu_C} = \frac{r_D}{\nu_D},$$

$$\frac{r_A}{-a} = \frac{r_B}{-b} = \frac{r_C}{c} = \frac{r_D}{d} \quad \text{или} \quad \frac{-r_A}{a} = \frac{-r_B}{b} = \frac{r_C}{c} = \frac{r_D}{d}, \quad (99)$$

каде што r_A и r_B се брзини на формирање на реактантите A и B , додека пак $(-r_A)$ и $(-r_B)$ се брзини на трошење на реактантите A и B ; r_C и r_D се брзини на формирање на продуктите C и D .

Ако брзинскиот израз е даден, на пример, во однос на продуктот C , r_C , брзинските изрази во однос на A , B и D ќе ги добиеме со примена на воспоставената врска на брзините и стехиометриските коефициенти (релацијата (99)).

Потсетувајќи се на релацијата на брзините кај простите реакциони системи, останува овој концепт да го примениме за секоја реакција j во комплексниот систем. Всушност, сè што треба да се направи е да се додаде уште еден индекс кој ќе се однесува на бројот на реакцијата, и тоа и на брзините и на стехиометриските коефициенти! Притоа, за да се избегнат секакви конфузии, упатно е **да се корелираат брзините на формирање!**

Релацијата помеѓу брзините на формирање на учесниците во реакцијата j во комплексниот систем ја изведуваме така што ја прошируваме релацијата (98) со додавање на индексот j на секој симбол за брзина и за стехиометриски коефициент:

$$\frac{r_{i,j}}{\nu_{i,j}} = R_j ; \quad \frac{r_{1,j}}{\nu_{1,j}} = \frac{r_{2,j}}{\nu_{2,j}} = \dots = \frac{r_{N,j}}{\nu_{N,j}}. \quad (100)$$

Во релацијата (100) R_j е брзина на реакцијата j , секогаш е позитивна и не зависи од тоа со кој учесник A_i се корелира во таа реакција j !

Да видиме како ќе изгледа релацијата (100), на пример, за реакцијата 2 од стехиометриската шема (69):



релацијата (100):

$$\frac{r_{A,2}}{\nu_{A,2}} = \frac{r_{C,2}}{\nu_{C,2}} = \frac{r_{E,2}}{\nu_{E,2}}$$

$$\frac{r_{A,2}}{-1} = \frac{r_{C,2}}{-2} = \frac{r_{E,2}}{3}$$

Ако претпоставиме дека брзинскиот израз за реакцијата 2 во однос на A е $(-r_{A,2}) = k_{A,2} C_A C_C^2$ (брзина на трошење на A во реакцијата 2) или $r_{A,2} = -k_{A,2} C_A C_C^2$ (брзина на формирање на A во реакцијата 2), тогаш брзините $r_{C,2}$ и $r_{E,2}$ ќе се добијат од воспоставената корелација со стехиометриските коефициенти:

– за учесничкиот C :

$$r_{C,2} = \frac{-2}{-1} r_{A,2} = 2r_{A,2} = 2(-k_{A,2} C_A C_C^2),$$

$$r_{C,2} = -2k_{A,2} C_A C_C^2 = -k_{C,2} C_A C_C^2$$

(брзина на формирање на C во реакцијата 2),

$$(-r_{C,2}) = 2k_{A,2} C_A C_C^2 = k_{C,2} C_A C_C^2$$

(брзина на трошење на C во реакцијата 2);

– за учесникот E :

$$r_{E,2} = \frac{3}{-1} r_{A,2} = -3 r_{A,2} = -3(-k_{A,2} C_A C_C^2),$$

$$r_{E,2} = 3 k_{A,2} C_A C_C^2 = k_{E,2} C_A C_C^2$$

(брзина на формирање на E во реакцијата 2).

На крајот околу **релацијата (100)**: 1) За дефинирање на кинетиката на комплексен реакционен систем мора да е позната брзината на формирање на барем еден учесник во секоја реакција. 2) Ако земеме дека тоа е брзината во однос на учесникот A_k во реакцијата j , тогаш, 3) за да ја изразиме брзината на формирање на кој било A_i во истата реакција j , едноставно ќе земеме два члена од релацијата (100):

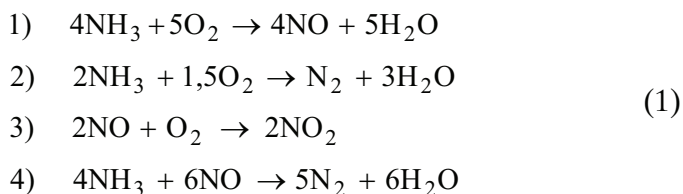
$$\frac{r_{i,j}}{\nu_{i,j}} = \frac{r_{k,j}}{\nu_{k,j}}. \quad (101)$$

Релацијата (101) е компактна форма за релативните брзини на формирање на учесниците во реакцијата j и во која било друга реакција во комплексната шема од 1, 2, 3 . . . до R ! Кога се корелираат релативните брзини на формирање, стехиометриските коефициенти $\nu_{i,j}$ за реактантите се негативни, додека за продуктите се позитивни! Па ова веќе го знаеме!

4.3.1. Пример за релацијата на брзините и нето-брзини

Стехиометријата и брзинските изрази за комплексна реакција во гасна фаза претставена со сет од 4 реакции се како што следи:

– реакциона шема:



– брзински изрази:

$$\begin{aligned} 1) \quad -r_{\text{NH}_3,1} &= k_1 C_{\text{NH}_3} C_{\text{O}_2}^2 \\ 2) \quad -r_{\text{NH}_3,2} &= k_2 C_{\text{NH}_3} C_{\text{O}_2} \\ 3) \quad -r_{\text{O}_2,3} &= k_3 C_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2} \\ 4) \quad -r_{\text{NO},4} &= k_4 C_{\text{NO}} C_{\text{NH}_3}^{2/3} \end{aligned} \quad (2)$$

Целта на овој пример е да се напишат брзинските изрази за секој учесник во секоја реакција, а потоа да се изведат изразите за нето-брзините на формирање на сите учесници.

Решение:

Најнапред, заради упростување на индексите, реакционата шема и брзинските изрази ќе ги препишеме така што сите 6 учесници во сложената реакција ќе ги обележиме со симболи A , B , C итн.

Реакциона шема:

Брзински изрази:

$$\begin{aligned} 1) \quad 4A + 5B &\rightarrow 4C + 5D & 1) \quad -r_{A,1} &= k_1 C_A C_B^2 \\ 2) \quad 2A + 1,5B &\rightarrow E + 3D & 2) \quad -r_{A,2} &= k_2 C_A C_B \\ 3) \quad 2C + B &\rightarrow 2F & 3) \quad -r_{B,3} &= k_3 C_C^2 C_B \\ 4) \quad 4A + 6C &\rightarrow 5E + 6D & 4) \quad -r_{C,4} &= k_4 C_C C_A^{2/3} \end{aligned} \quad (3) \quad (4)$$

Општата корелација на брзините на формирање на индивидуален учесник i во реакцијата j (во овој пример $N = 6$ учесници, од A до F) е следната:

$$\frac{r_{i,j}}{\nu_{i,j}} = \frac{r_{A,j}}{\nu_{A,j}} = \frac{r_{B,j}}{\nu_{B,j}} = \dots = \frac{r_{F,j}}{\nu_{F,j}}. \quad (5)$$

Релацијата (5) треба да ја напишеме за сите четири реакции, а во зависност од тоа во однос на кој учесник во индивидуална реакција е познат брзинскиот израз, потоа ја користиме компактната форма за релативните брзини дадена со релацијата (101).

Реакцијата 1: Се појавуваат само 4 од 6-те учесници во реакциите, и тоа A , B , C и D . Следува дека во оваа реакција брзините на реакција на E и F се нула:

$$r_{E,1} = r_{F,1} = 0,$$

додека релацијата на брзините на A , B , C и D е следнава:

$$\frac{r_{A,1}}{\nu_{A,1}} = \frac{r_{B,1}}{\nu_{B,1}} = \frac{r_{C,1}}{\nu_{C,1}} = \frac{r_{D,1}}{\nu_{D,1}},$$

$$\frac{r_{A,1}}{-4} = \frac{r_{B,1}}{-5} = \frac{r_{C,1}}{4} = \frac{r_{D,1}}{5}.$$

Бидејќи е позната брзината на трошење на A во реакцијата 1, $(-r_{A,1})$, брзините на другите учесници во оваа реакција ги изразуваме преку неа:

$$A: \quad (-r_{A,1}) = k_1 C_A C_B^2, \text{ брзина на трошење на } A,$$

$$B: \quad r_{B,1} = \frac{-5}{-4} r_{A,1} = \frac{5}{4} (-k_1 C_A C_B^2), \text{ брзина на формирање на } B,$$

$$(-r_{B,1}) = \frac{5}{4} k_1 C_A C_B^2, \text{ брзина на трошење на } B,$$

$$C: \quad r_{C,1} = \frac{4}{-4} r_{A,1} = (-1)(-k_1 C_A C_B^2),$$

$$r_{C,1} = k_1 C_A C_B^2, \text{ брзина на формирање на } C,$$

$$D: \quad r_{D,1} = \frac{5}{-4} r_{A,1} = -\frac{5}{4} (-k_1 C_A C_B^2),$$

$$r_{D,1} = \frac{5}{4} k_1 C_A C_B^2, \text{ брзина на формирање на } D.$$

Реакцијата 2: Се појавуваат само 4 од 6-те учесници во реакциите, и тоа A , B , E и D . Следува дека во оваа реакција брзините на реакција на C и F се нула:

$$r_{C,2} = r_{F,2} = 0,$$

додека релацијата на брзините на A , B , E и D е следнава:

$$\frac{r_{A,2}}{v_{A,2}} = \frac{r_{B,2}}{v_{B,2}} = \frac{r_{E,2}}{v_{E,2}} = \frac{r_{D,2}}{v_{D,2}},$$

$$\frac{r_{A,2}}{-2} = \frac{r_{B,2}}{-1,5} = \frac{r_{E,1}}{1} = \frac{r_{D,2}}{3}.$$

Бидејќи е позната брзината на трошење на A во реакцијата 2, $(-r_{A,2})$, брзините на другите учесници во оваа реакција ги изразуваме преку неа:

$$\begin{aligned} A: \quad & (-r_{A,2}) = k_2 C_A C_B, \text{ брзина на трошење на } A, \\ B: \quad & r_{B,2} = \frac{-1,5}{-2} r_{A,2} = \frac{1,5}{2} (-k_2 C_A C_B), \text{ брзина на формирање на } B, \\ & (-r_{B,2}) = \frac{1,5}{2} k_2 C_A C_B, \text{ брзина на трошење на } B, \\ E: \quad & r_{E,2} = \frac{1}{-2} r_{A,2} = (-\frac{1}{2}) (-k_2 C_A C_B), \\ & r_{E,2} = \frac{1}{2} k_2 C_A C_B, \text{ брзина на формирање на } E, \\ D: \quad & r_{D,2} = \frac{3}{-2} r_{A,2} = -\frac{3}{2} (-k_2 C_A C_B), \\ & r_{D,2} = \frac{3}{2} k_2 C_A C_B, \text{ брзина на формирање на } D. \end{aligned}$$

Реакцијата 3: Се појавуваат само 3 од 6-те учесници во реакциите, и тоа C , B и F . Следува дека во оваа реакција брзините на реакција на A , E и D се нула:

$$r_{A,3} = r_{E,3} = r_{D,3} = 0,$$

додека релацијата на брзините на C , B и F е следнава:

$$\frac{r_{C,3}}{v_{C,3}} = \frac{r_{B,3}}{v_{B,3}} = \frac{r_{F,3}}{v_{F,3}},$$

$$\frac{r_{C,3}}{-2} = \frac{r_{B,3}}{-1} = \frac{r_{F,3}}{2}.$$

Бидејќи е позната брзината на трошење на B во реакцијата 3, $(-r_{B,3})$, брзините на другите учесници во оваа реакција ги изразуваме преку неа:

$$B: \quad (-r_{B,3}) = k_3 C_C^2 C_B, \text{ брзина на трошење на } B,$$

$$C: \quad r_{C,3} = \frac{-2}{-1} r_{B,3} = 2(-k_3 C_C^2 C_B), \text{ брзина на формирање на } C,$$

$$(-r_{C,3}) = 2k_3 C_C^2 C_B, \text{ брзина на трошење на } C,$$

$$F: \quad r_{F,3} = \frac{2}{-1} r_{B,3} = (-2)(-k_3 C_C^2 C_B),$$

$$r_{F,3} = 2k_3 C_C^2 C_B, \text{ брзина на формирање на } F.$$

Реакцијата 4: Се појавуваат само 4 од 6-те учесници во реакциите, и тоа A , C , E и D . Следува дека во оваа реакција брзините на реакција на B и F се нула:

$$r_{B,4} = r_{F,4} = 0,$$

додека релацијата на брзините на A , C , E и D е следнава:

$$\frac{r_{A,4}}{v_{A,4}} = \frac{r_{C,4}}{v_{C,4}} = \frac{r_{E,4}}{v_{E,4}} = \frac{r_{D,4}}{v_{D,4}},$$

$$\frac{r_{A,4}}{-4} = \frac{r_{C,4}}{-6} = \frac{r_{E,4}}{5} = \frac{r_{D,4}}{6}.$$

Бидејќи е позната брзината на трошење на C во реакцијата 4, $(-r_{C,4})$, брзините на другите учесници во оваа реакција ги изразуваме преку неа:

$$C: \quad (-r_{C,4}) = k_4 C_C C_A^{2/3}, \text{ брзина на трошење на } C,$$

$$A: \quad r_{A,4} = \frac{-4}{-6} r_{C,4} = \frac{4}{6} (-k_4 C_C C_A^{2/3}), \text{ брзина на формирање на } A,$$

$$(-r_{A,4}) = \frac{2}{3} k_4 C_C C_A^{2/3}, \text{ брзина на трошење на } A,$$

$$\begin{aligned}
 E: \quad r_{E,4} &= \frac{5}{-6} r_{C,4} = \left(-\frac{5}{6}\right)(-k_4 C_C C_A^{2/3}), \\
 r_{E,4} &= \frac{5}{6} k_4 C_C C_A^{2/3}, \text{ брзина на формирање на } E, \\
 D: \quad r_{D,4} &= \frac{6}{-6} r_{C,4} = (-1)(-k_4 C_C C_A^{2/3}), \\
 r_{D,4} &= k_4 C_C C_A^{2/3}, \text{ брзина на формирање на } D.
 \end{aligned}$$

Откако ги изведовме брзините на сите 6 учесници во секоја од четирите реакции, сега можеме да ги изразиме **нето-брзините на формирање** на секој учесник. За таа цел ја користиме сумата дадена со изразот (94):

$$r_i = \sum_{j=1}^R r_{i,j}. \quad (94)$$

Нето-брзините на формирање на секој учесник во разгледаната комплексна реакција се:

$$\begin{aligned}
 A \text{ (NH}_3\text{)}: \quad r_A &= \sum_1^4 r_{A,j} = r_{A,1} + r_{A,2} + r_{A,3} + r_{A,4} \\
 r_{A,3} &= 0 \Rightarrow r_A = r_{A,1} + r_{A,2} + r_{A,4} = r_{A,1} + r_{A,2} + \frac{2}{3} r_{C,4} \\
 r_A &= (-k_1 C_A C_B^2) + (-k_2 C_A C_B) + \left(-\frac{2}{3} k_4 C_C C_A^{2/3}\right)
 \end{aligned}$$

односно нето-брзината на трошење на A е:

$$(-r_A) = k_1 C_A C_B^2 + k_2 C_A C_B + \frac{2}{3} k_4 C_C C_A^{2/3}. \quad (6)$$

$$\begin{aligned}
 B \text{ (O}_2\text{)}: \quad r_B &= \sum_1^4 r_{B,j} = r_{B,1} + r_{B,2} + r_{B,3} + r_{B,4} \\
 r_{B,4} &= 0 \Rightarrow r_B = r_{B,1} + r_{B,2} + r_{B,3} = \frac{5}{4} r_{A,1} + \frac{1,5}{2} r_{A,2} + r_{B,3} \\
 r_B &= \left(-\frac{5}{4} k_1 C_A C_B^2\right) + \left(-\frac{1,5}{2} k_2 C_A C_B\right) + (-k_3 C_C^2 C_B)
 \end{aligned}$$

односно нето-брзината на трошење на B е:

$$(-r_B) = \frac{5}{4}k_1C_A C_B^2 + \frac{1,5}{2}k_2C_A C_B + k_3C_C^2C_B. \quad (7)$$

$$\begin{aligned} C(\text{NO}): \quad r_C &= \sum_1^4 r_{C,j} = r_{C,1} + r_{C,2} + r_{C,3} + r_{C,4} \\ r_{C,2} &= 0 \Rightarrow r_C = r_{C,1} + r_{C,3} + r_{C,4} = -r_{A,1} + 2r_{B,3} + r_{C,4} \\ r_C &= k_1C_A C_B^2 + 2(-k_3C_C^2C_B) + (-k_4C_C C_A^{2/3}) \end{aligned}$$

од каде што нето-брзината на формирање на C е:

$$r_C = k_1C_A C_B^2 - 2k_3C_C^2C_B - k_4C_C C_A^{2/3}. \quad (8)$$

$$\begin{aligned} D(\text{H}_2\text{O}): \quad r_D &= \sum_1^4 r_{D,j} = r_{D,1} + r_{D,2} + r_{D,3} + r_{D,4} \\ r_{D,3} &= 0 \Rightarrow r_D = r_{D,1} + r_{D,2} + r_{D,4} = -\frac{5}{4}r_{A,1} - \frac{3}{2}r_{A,2} - r_{C,4} \\ r_D &= -\frac{5}{4}(-k_1C_A C_B^2) - \frac{3}{2}(-k_2C_A C_B) - (-k_4C_C C_A^{2/3}) \end{aligned}$$

од каде што нето-брзината на формирање на D е:

$$r_D = \frac{5}{4}k_1C_A C_B^2 + \frac{3}{2}k_2C_A C_B + k_4C_C C_A^{2/3}. \quad (9)$$

$$\begin{aligned} E(\text{N}_2): \quad r_E &= \sum_1^4 r_{E,j} = r_{E,1} + r_{E,2} + r_{E,3} + r_{E,4} \\ r_{E,1} &= r_{E,3} = 0 \Rightarrow r_E = r_{E,2} + r_{E,4} = -\frac{1}{2}r_{A,2} - \frac{5}{6}r_{C,4} \\ r_E &= -\frac{1}{2}(-k_2C_A C_B) - \frac{5}{6}(-k_4C_C C_A^{2/3}) \end{aligned}$$

од каде што нето-брзината на формирање на E е:

$$r_E = \frac{1}{2}k_2C_A C_B + \frac{5}{6}k_4C_C C_A^{2/3}. \quad (10)$$

$$\begin{aligned}
 F(\text{NO}_2): \quad r_F &= \sum_1^4 r_{F,j} = r_{F,1} + r_{F,2} + r_{F,3} + r_{F,4} \\
 r_{F,1} = r_{F,2} = r_{F,4} &= 0 \quad \Rightarrow \quad r_F = r_{F,3} = -2r_{B,3} \\
 r_F &= -2(-k_3 C_C^2 C_B)
 \end{aligned}$$

од каде што нето-брзината на формирање на F е:

$$r_F = 2k_3 C_C^2 C_B. \quad (11)$$

Со изведените изрази за нето-брзините на секој учесник во разгледуваната комплексна реакција, изразите (6) до (11), е комплетирано решението на овој пример.

4.4. Комбинација на стехиометријата и кинетиката

Од искуството со примерот од претходното поглавје можеме да заклучиме дека **анализата на мултиреакционите системи** е постапка која **зайочнува со дефинирање на индивидуалните брзини во секоја реакција и постоа на нето-брзините**, при што треба за секоја реакција да е познат брзински израз (во однос на еден учесник во реакцијата). Потоа анализата продолжува со димензионирање избран тип реактор во кој ќе се случува разгледуваната сложена реакција или пак ќе се анализира работата на постоен реактор. Но брзините на индивидуалните реакции и нето-брзините можат да бидат предмет на кинетичка анализа. Подолу е претставен **алгоритмот за подготвка на анализа или дизајн на реактори** во кои ќе се случуваат сложени реакции:

- 1) Се пишува реакциона шема согласно со равенката (19).
- 2) Се определува или е познат брзински израз во однос на некој клучен учесник во секоја реакција.
- 3) Се пишува релација за брзините на реакција за секој учесник во однос на брзината на клучниот учесник (во однос на кој е познат брзинскиот израз), и тоа за секоја реакција, равенките (100)/(101).

4) Се изразува нето-брзината на секој учесник (равенката (94)).

5) Брзинските изрази се заменуваат со функционалните форми, односно со зависностите од концентрациите и температурата (преку брзинските константи).

6) Зависно од тоа дали брзинските изрази ќе се применат за кинетички цели или за анализа и дизајн на реакторот и каква од математичка гледна точка помош ќе биде користена, молските концентрации во овие изрази можат 1) да бидат изразени преку досегот на реакциите, за што ќе треба да се состави стехиометриска таблица (оваа постапка еднакво се користи и за реакциите во течна фаза и за реакциите во гасна фаза), 2) да останат какви што се (ова е случај за реакции во течна фаза) или пак 3) да бидат заменети со количини во молови или молски протоци (ова е случај за реакции во гасна фаза со променлив вкупен број молови).

7) Се комбинира кинетиката со стехиометријата и се добиваат брзински изрази подготвени за замена во равенките за дизајн (молските биланси). Тие ќе бидат со следниве функционални форми:

7.1. Ова е случај кога молските концентрации се изразуваат преку досегот на реакциите (претходно е составена стехиометриска таблица). Ова значи да се применат стехиометриските корелации (73) или (75) и да се комбинираат со дефиницијата за молска концентрација. За *шаржните системи* тоа се комбинациите на корелациите (73) и изразите (83) и (87)/(88). Аналогна процедура се однесува и на *проточните системи* со таа разлика што корелациите (75) се комбинираат со аналогни форми на изразите (83), (86) и (87)/(88). Тие аналогни форми се:

$$F_i - F_{io} = \sum_{j=1}^R \nu_{i,j} \xi_j. \quad (75)$$

Досегот на реакцијата во стехиометриската корелација (75) има единици на молски проток и се изразува, на пример, во ξ_j (mol/s).

Аналогната форма на изразот (83) за проточен систем со константен волуменски проток, $\nu = \nu_o = \text{const.}$, е следнава:

$$C_i = \frac{F_i}{v_o} = \frac{F_{io} + \sum_j v_{i,j} \xi_j}{v_o} = \frac{F_i(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_j, \dots)}{v_o}. \quad (83)/(102)$$

Аналогната форма на изразот (87)/(88), молска концентрација за проточен систем со променлив волуменски проток $v \neq v_o$, се добива откако претходно ќе се добие аналогна форма на изразот (86) за променлив волуменски проток. Бидејќи

$$C_i = \frac{F_i}{v}, \quad (87)/(103)$$

а волуменскиот проток се менува поради случувањето на реакцијата, но и со промена на температурата и притисокот, на следниов начин:

$$v = v_o \frac{F_T}{F_{To}} \frac{T}{T_o} \frac{P_o}{P} = v_o \left(1 + \frac{\sum_i \sum_j v_{i,j} \xi_j}{F_{To}} \right) \frac{T}{T_o} \frac{P_o}{P} = v(v_o, \xi_1, \xi_2, \dots, T, P), \quad (86)/(104)$$

за молската концентрација во проточни системи со променлив волуменски проток се добива изразот:

$$C_i = \frac{\left(F_{io} + \sum_j v_{i,j} \xi_j \right)}{v_o \left(1 + \frac{\sum_i \sum_j v_{i,j} \xi_j}{F_{To}} \right) \frac{T}{T_o} \frac{P_o}{P}}. \quad (88)/(105)$$

Со замената на концентрациите преку досезите на реакција согласно со изразите (83)/(88) за шаржни системи или (102)/(105) за проточни системи, за брзинските изрази се добива следнава функционална форма:

$$r_i = \sum_j r_{i,j} = g_i(T, \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_j, \dots, \xi_R). \quad (106)$$

7.2. Ова е случај кога молските концентрации не се заменуваат туку со нив се оперира како такви (реакции во течна фаза). Тогаш формата на брзинскиот израз останува како појдовната:

$$r_i = \sum_j r_{i,j} = f_i(T, C_1, C_2, \dots, C_i, \dots, C_N). \quad (107)$$

7.3. Ова е случај кога молските концентрации се заменуваат со количините во молови (шаржни системи) или пак со молските протоци (проточни системи). Овој случај е во директна корелација со молските биланси. Ќе ги имаме следниве два случаја:

7.3.1.a) *Константен волумен*, $V = V_o = \text{const.}$ (шаржни системи). Молските концентрации се заменуваат со изразот:

$$C_i = \frac{n_i}{V} = \frac{n_i}{V_o},$$

а брзинските изрази се добиват во следнава форма:

$$r_i = \sum_j r_{i,j} = f_i(T, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_N); \quad \sum_i n_i = n_T. \quad (108-n_i)$$

7.3.1.б) *Константен волуменски проток*, $v = v_o = \text{const.}$ (проточни системи). Молските концентрации се заменуваат со изразот:

$$C_i = \frac{F_i}{v} \equiv \frac{F_i}{v_o},$$

а брзинските изрази се добиват во следнава форма:

$$r_i = \sum_j r_{i,j} = f_i(T, F_1, F_2, \dots, F_i, \dots, F_N); \quad \sum_i F_i = F_T. \quad (108-F_i)$$

7.3.2.a) *Променлив волумен*, $V \neq V_o \neq \text{const.}$ (шаржни системи). Молските концентрации се заменуваат со изразот:

$$C_i = \frac{n_i}{V},$$

кој се комбинира со изразот за променлив волумен (85),

$$V = V_o \frac{n_T}{n_{To}} \frac{P_o}{P} \frac{T}{T_o} .$$

За молските концентрации се добива зависноста:

$$C_i = \frac{n_i}{V} = \frac{n_i}{V_o \frac{n_T}{n_{To}} \frac{P_o}{P} \frac{T}{T_o}} = C_{To} \frac{n_i}{n_T} \frac{P}{P_o} \frac{T_o}{T} \quad (109-n_i)$$

$$n_T = \sum_i n_i; \quad C_{To} = \frac{n_{To}}{V_o} = \sum_i C_{io} = \frac{P_o}{RT_o} .$$

Брзината на реакција ќе се добие во формата:

$$r_i = \sum_j r_{i,j} = f_i(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_N) . \quad (110-n_i)$$

7.3.2.б) *Променлив волуменски проток*, $v \neq v_o \neq \text{const.}$
(проточни системи). Молските концентрации се заменуваат со изразот (103):

$$C_i = \frac{F_i}{v} ,$$

кој се комбинира со изразот за променлив волуменски проток (104),

$$v = v_o \frac{F_T}{F_{To}} \frac{P_o}{P} \frac{T}{T_o} .$$

За молските концентрации се добива зависноста:

$$C_i = \frac{F_i}{v} = \frac{F_i}{v_o \frac{F_T}{F_{To}} \frac{P_o}{P} \frac{T}{T_o}} = C_{To} \frac{F_i}{F_T} \frac{P}{P_o} \frac{T_o}{T} \quad (109-F_i)$$

$$F_T = \sum_i F_i; \quad C_{To} = \frac{F_{To}}{v_o} = \sum_i C_{io} = \frac{P_o}{RT_o} .$$

Брзината на реакција ќе се добие во формата:

$$r_i = \sum_j r_{i,j} = f_i(T, P, F_1, F_2, \dots, F_i, \dots, F_N) . \quad (110-F_i)$$

Забелешка: За шаржен реактор со променлив волумен и за реакција во гасна фаза со променлив вкупен број молекули, изведувања при $T = \text{const.}$ и $P = \text{const.}$, ќе постои еднаквоста $C_T = C_{T_0}$, затоа што $C_T = C_{T_0} (P/P_0)(T_0/T)$, од што произлегува дека односите $C_T = n_T/V$ и $C_{T_0} = n_{T_0}/V_0$ ќе бидат еднакви. За проточен реактор, за истата реакција изведена изотермно и со занемарлив пад на притисокот надолж реакторот, пак ќе постои еднаквоста $C_T = C_{T_0}$, затоа што односот на променливиот вкупен молски проток и променливиот волуменски проток е константен, односно $C_T = F_T/V$ и $C_{T_0} = F_{T_0}/V_0$ се изедначуваат!

Покажаната процедура односно алгоритам, како е веќе кажано, е неопходната подготовка за анализа на избраниот тип реактор: тоа е комбинацијата од кинетиката и стехиометријата. Ова е особено важно и за подготовка на програмите при користењето солвери од избрани софтверски пакети за решавање на системи од диференцијални или алгебарски равенки. Тоа што останува да се направи е да се комбинираат кинетиката и стехиометријата со молските биланси кои ќе ги претставуваат равенките за дизајн на избраниот тип реактор во кој ќе се одвива сложената реакција.

Сега можеме да го поставиме следново прашање: **Дали сме веќе подготвени сложената или комплексната реакција да ја сместиме во некој тип реактор? Одговорот е ДА! Затоа што:**

1) За избран мултиреакционен систем (сложена реакција) секако ќе ја знаеме реакционата шема според која ќе ги изразиме брзините на реакција во однос на индивидуален учесник во индивидуална и секоја реакција знаејќи ја брзината во однос на клучен учесник, исто така во секоја реакција. Врз основа на релативните брзини ќе можеме да ги напишеме изразите за нето-брзините на секој учесник.

2) Ќе можеме да составиме стехиометриска таблица ако решиме N -те зависно променливи молски концентрации да ги замениме со R променливи, R досези на реакции.

3) Знаеме како да ги составиме молските биланси на учесниците во мултиреакциониот систем. Обликот на овие биланси ќе зависи од типот на реакторот (види ја табелата 1). Тоа што треба тука да се нагласи е дека молските биланси на учесниците се исти и за прост и за мултиреакционен систем. Но тоа што е многу различно е изразот за брзината на реакција. Во првиот случај во билансот е вклучен *брзинскиот израз за единствена реакција во однос на учесникот за кој се пишува билансот*. Во вториот случај во билансот е вклучена *нето-брзината на учесникот за кој се пишува билансот*! Оттука произлегува и следнава битност: за прост реакционен систем беше доволна равенката на молскиот биланс на само еден и избран учесник во реакцијата, за да се определи промената на количината или концентрацијата или молскиот проток на тој учесник со времето (шаржен систем) или со положбата (проточен стационарен систем), а потоа истите промени за другите учесници во простата реакција ќе можеме да ги добиеме со помош на стехиометријата. *Равенката на молскиот биланс на избраниот учесник беше и равенката за дизајн на реакторот во кој таа проследена реакција се изведуваше*. Сега за мултиреакциониот систем една равенка нема да биде доволна. Зошто? Да си замислиме дека по некоја основа избравме учесник чиј молски биланс ќе го употребиме за анализа или дизајн на реакторот! Првата пречка ќе биде нето-брзината во која ќе се појават повеќе брзински изрази (толку во колку реакции избраниот учесник се појавува) и кои ќе содржат концентрации и на други учесници кои исто така се појавуваат во повеќе реакции! Според тоа, ќе биде неопходно да се состават толку молски биланси колку што се учесници во реакциите на комплексниот систем. Зависно од типот на реакторот, ќе станува збор за *систем од N диференцијални равенки* (шаржен реактор, цевен проточен реактор) или пак за *систем од N алгебарски равенки* (проточен реактор со идеално мешање). Следува дека ***равенката за дизајн на мултиреакциониот систем ќе биде претставена со систем од равенки на молските биланси на сите учесници***.

4) Ако сакаме да го намалиме бројот на равенките во системот, треба да го примениме концептот за досег на реакција: велиме ***димензионалноста на системот од N равенки ја реду-***

цираме на најмалку R равенки (колку што се реакции односно досези на реакции). За ова ни треба стехиометриска таблица. Но знаеме, исто така, дека не мораме да ја смалуваме димензионалноста на системот равенки ако имаме добра софтверска поддршка.

5) На крајот, за решавање на проблеми поврзани со мултиреакциони системи – анализа на процесот или дизајн на реактор од кој било тип во кој ќе се случува сложената реакција, која било комбинација на систем равенки да ја примениме, ќе биде потребно да се комбинираат стехиометријата, кинетиката и молските биланси – аналогно како за простите реакции!

5. КОМПЛЕКСНИ РЕАКЦИИ ВО ШАРЖЕН РЕАКТОР

Шаржниот реактор со идеално мешање е тип на реактор кој се избира пред сè за добивање експериментални кинетички податоци, потоа за тестирање на одредено ново производство, а кога се избира за комерцијални цели, тогаш тоа е за малото-нажно производство. Кога реакторот се користи за кинетички цели, тој е на лабораториско ниво, и тоа што се очекува е за изведуваната реакција под исти услови да даде репродукцибилни временски промени. Реакцијата што се испитува може да биде проста, неелементарна, сложена, да претставува мултиреакционен систем. Кога пак шаржниот реактор се користи за производни цели, без разлика на типот на реакцијата, потребно е тој да се димензионира за зададен капацитет. Треба да се потсетиме дека дизајнот на шаржниот реактор не значи дека со примена на равенката за дизајн ќе се определи неговата големина, односно волумен. Временската промена во идеалниот шаржен реактор не е условена од неговата големина, туку само од обезбедувањето на идеално мешање! Според тоа, кога станува збор за дизајн на шаржен реактор во кој ќе се случува сложена реакција, значи дека со примена на равенката за дизајн ќе се определи времето на реакција потребно таа да се случи до одреден степен. Имено, со примена на равенката за дизајн ќе се определат временските промени поради случување на реакцијата, односно како ќе се менува составот на реакционата смеса со текот на времето. Потоа за зададен капацитет, со дефинирани времиња на дополнителните операции, се пресметува потребниот волумен на реакторот.

Веќе знаеме дека равенката за дизајн на шаржен реактор за мултиреакционен систем ќе претставува систем од равенки на молските биланси на сите учесници: и оние со кои се полни реакторот, реактантите, и оние кои ќе се создаваат со реакциите, продуктите. Во табелата 1 е претставена равенката на молскиот

биланс на учесникот i за двете варијанти: шаржен реактор со константен волумен на реакционата смеса ($V = \text{const.}$, реакции во течна фаза; V фиксно, реакции во гасна фаза) и шаржен реактор со конструкција која може да прифати промени на волуменот со текот на реакцијата (се применува за реакции во гасна фаза со променлив вкупен број молови и неизотермни услови). Можеме да ги разграничине следниве форми на молските биланси (равенки за дизајн):

– реакции во течна фаза: $V = \text{const.}$, $\frac{dC_i}{dt} = r_i$;

– реакции во гасна фаза: 1) $V = \text{const.}$, $\frac{dC_i}{dt} = r_i$,

2) $V \neq \text{const.}$, $\sum_i \sum_j \nu_{i,j} \neq 0$; $\frac{dn_i}{dt} = r_i V$.

Во равенките на молските биланси r_i нето-брзината е во однос на учесникот на кој се однесува билансот, учесникот i . Оваа брзина се дефинира со изразот (94) и се определува по веќе покажаната постапка во поглавјето 4.3. Овие равенки на молските биланси се диференцијални равенки и ја изразуваат временската промена на количината или концентрацијата на учесникот за кој се составени. Но равенката за дизајн на шаржен реактор за мултиреакционен систем подразбира систем од N диференцијални равенки или молски биланси на сите учесници. Равенките ќе бидат со ист облик, но со дефинирана нето-брзина согласно со учесникот на кој се однесува. Компактната форма на равенката за дизајн на шаржен реактор, од која ќе се генерира системот на диференцијални равенки согласно со реакционата шема, е векторска равенка со облик:

$$\frac{d}{dt} \mathbf{C} = \mathbf{r} \quad (111) \quad \text{или} \quad \frac{d}{dt} \mathbf{n} = V \mathbf{r}, \quad (112)$$

каде што $\mathbf{C}$, $\mathbf{n}$, и $\mathbf{r}$ се вектори на молските концентрации, молските количини и нето-брзините на реакција и се претставуваат со колонска матрица од типот $(N \times 1)$ со $i = 1, 2, 3, \dots, N$, согласно со општата стехиометриска равенка $\sum_i \nu_{i,j} A_i = 0, j = 1, 2, 3, \dots, R$, применета за составување на реакционата шема.

Развиената форма на равенките (111) и (112) се матричните равенки:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ \vdots \\ C_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \\ \vdots \\ r_N \end{pmatrix} \quad (113) \quad \text{и} \quad \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \\ \vdots \\ n_N \end{pmatrix} = V \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \\ \vdots \\ r_N \end{pmatrix} \quad (114)$$

од кои се составуваат системите на диференцијални равенки:

$$\begin{aligned} \frac{dC_1}{dt} &= r_1 = \sum_j r_{1,j} & \frac{dn_1}{dt} &= V r_1 = V \sum_j r_{1,j} \\ \frac{dC_2}{dt} &= r_2 = \sum_j r_{2,j} & \frac{dn_2}{dt} &= V r_2 = V \sum_j r_{2,j} \\ \frac{dC_3}{dt} &= r_3 = \sum_j r_{3,j} & \frac{dn_3}{dt} &= V r_3 = V \sum_j r_{3,j} \\ \vdots & & \vdots & \\ \frac{dC_N}{dt} &= r_N = \sum_j r_{N,j} & \frac{dn_N}{dt} &= V r_N = V \sum_j r_{N,j} \end{aligned} \quad (115) \quad \text{и} \quad (116)$$

Системиите од N диференцијални равенки (115), за реакции во течна фаза и за реакции во гасна фаза во шаржен реактор со фиксен волумен, **и (116),** за реакции во гасна фаза со променлив вкупен број молови, и тоа во шаржен реактор кој може да ги прифати тие промени, се **равенките за дизајн на шаржен реактор за мултиреакциони системи.**

За конкретна реакциона шема системот од диференцијални равенки ќе биде решен ако: 1) се знаат брзинските изрази за најмалку по еден учесник во секоја реакција, 2) се дефинираат нето-брзините и 3) се постават почетните услови. За системот (116) ќе биде потребна и дополнителна равенка со која ќе се

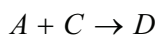
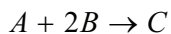
дефинира промената на волуменот на реакционата смеса. Како одговор на решавањето на системот равенки ќе се добие информација за временската промена на концентрацијата на секој учесник, равенките (115), или пак информација за временската промена на количината во молови на секој учесник, равенките (116). Се разбира, овие промени се резултат на случувањето на сложената реакција.

Сумирајќи досега, потребните равенки за дизајн на шаржен реактор во кој ќе се одвива сложена реакција во изотермни услови се: молските биланси на сите учесници, брзинските изрази во однос на секој учесник во секоја реакција и стехиометријата во функција и на кинетиката и на молските биланси!

5.1. Пример за комплексна реакција во шаржен реактор

Во шаржен реактор со фиксен волумен ($V = \text{const.}$) се случува комплексна реакција чија реакциона шема и брзински изрази се како што следи:

Реакциона шема:



Брзински изрази:

$$(-r_{A,1}) = k_1 C_A$$

$$(-r_{A,2}) = k_2 C_A C_C$$

$$(-r_{B,3}) = k_3 C_C$$

Да се состави систем од диференцијални равенки кои ќе ја опишуваат временската промена на составот на реакционата смеса за изотермно одвивање на реакцијата.

Решение:

Варијанта 1: Бидејќи станува збор за шаржен реактор чија конструкција не може да прифати промени на волуменот и кога ги има, системот од диференцијални равенки што треба да се состави ќе биде согласно со равенката (111) односно (115). Системот ќе има толку равенки на молските биланси колку што се учесници, $N = 5$: A , B , C , D и E . Нето-брзините во однос на секој учесник ќе се изведат согласно со изразот (94), додека индиви-

дуалните брзини во секоја реакција согласно со изразот (101). Системот од 5-те диференцијални равенки е:

$$\begin{aligned}\frac{dC_A}{dt} &= r_A = \sum_j r_{A,j} \\ \frac{dC_B}{dt} &= r_B = \sum_j r_{B,j} \\ \frac{dC_C}{dt} &= r_C = \sum_j r_{C,j} \\ \frac{dC_D}{dt} &= r_D = \sum_j r_{D,j} \\ \frac{dC_E}{dt} &= r_E = \sum_j r_{E,j}\end{aligned}\quad (1)$$

Нејто-брзините на секој учесник се следните:

$$r_A = \sum_j r_{A,j} = r_{A,1} + r_{A,2} = (-k_1 C_A) + (-k_2 C_A C_C) \quad (2_A)$$

$$r_B = \sum_j r_{B,j} = r_{B,1} + r_{B,3} = 2(-k_1 C_A) + (-k_3 C_C) \quad (2_B)$$

$$r_{B,1} = \frac{\nu_{B,1}}{\nu_{A,1}} r_{A,1} = \frac{-2}{-1} r_{A,1} = 2(-k_1 C_A)$$

$$r_{B,3} = -k_3 C_C$$

$$r_C = \sum_j r_{C,j} = r_{C,1} + r_{C,2} + r_{C,3} = k_1 C_A + (-k_2 C_A C_C) + (-k_3 C_C) \quad (2_C)$$

$$r_{C,1} = \frac{\nu_{C,1}}{\nu_{A,1}} r_{A,1} = \frac{1}{-1} r_{A,1} = k_1 C_A$$

$$r_{C,2} = \frac{\nu_{C,2}}{\nu_{A,2}} r_{A,2} = \frac{-1}{-1} r_{A,2} = -k_2 C_A C_C$$

$$r_{C,3} = \frac{\nu_{C,3}}{\nu_{B,3}} r_{B,3} = \frac{-1}{-1} r_{B,3} = -k_3 C_C$$

$$r_D = \sum_j r_{D,j} = r_{D,2} = k_2 C_A C_C \quad (2_D)$$

$$r_{D,2} = \frac{v_{D,2}}{v_{A,2}} r_{A,2} = \frac{1}{-1} r_{A,2} = k_2 C_A C_C$$

$$r_E = \sum_j r_{E,j} = r_{E,3} = k_3 C_C \quad (2_E)$$

$$r_{E,3} = \frac{v_{E,3}}{v_{B,3}} r_{B,3} = \frac{1}{-1} r_{B,3} = k_3 C_C$$

Со замена на нето-брзините, изразите (2), во диференцијалните равенки на молските биланси (1) се стигнува до следниов систем равенки што треба да се реши (пет равенки):

$$\begin{aligned} \frac{dC_A}{dt} &= -k_1 C_A - k_2 C_A C_C \\ \frac{dC_B}{dt} &= -2k_1 C_A - k_3 C_C \\ \frac{dC_C}{dt} &= k_1 C_A - k_2 C_A C_C - k_3 C_C \\ \frac{dC_D}{dt} &= k_2 C_A C_C \\ \frac{dC_E}{dt} &= k_3 C_C \end{aligned} \quad (3)$$

Следува дека имаме пет диференцијални равенки кои ја опишуваат временската промена на 5-те молски концентрации, концентрациите на сите учесници. За да се решат, треба да се постават *почетните услови*, а тоа значи дефинирање на почетните концентрации. За да започне комплексната реакција, очигледни реактанти со кои треба да се наполни реакторот се *A* и *B*, од што произлегува почетниот услов:

$$t=0; \quad C_A = C_{A0}; \quad C_B = C_{B0}; \quad C_{C0} = C_{D0} = C_{E0} = 0. \quad (4)$$

Со оваа постапка за решавање на проблемот, варијантата 1, димензионалноста на системот равенки е најголема, но одговорот $C_i(t)$ се добива на најдиректен начин. Се разбира, ќе дој-

деме до тоа решение ако покрај почетните услови се познати и температурните зависности за брзинските константи (или само вредностите на температурата на која реакцијата би се случувала изотермно).

Варијанта 2: Има нешто интересно во разгледуваната реакциона шема. Во брзинските изрази се појавуваат само концентрациите на A и C , од што произлегува дека не мораме да го решаваме целиот систем од пет диференцијални равенки (3)! Овој систем може веднаш да се редуцира на само две равенки: тоа се молските биланси на учесниците чии концентрации се појавуваат во брзинските изрази, односно првата и третата равенка:

$$\begin{aligned}\frac{dC_A}{dt} &= -k_1 C_A - k_2 C_A C_C \\ \frac{dC_C}{dt} &= k_1 C_A - k_2 C_A C_C - k_3 C_C\end{aligned}\tag{5}$$

Како што се гледа, имаме две диференцијални равенки со две зависно променливи, C_A и C_C , и една независно променлива, времето! Почетниот услов за решавање на равенките (5) е:

$$t=0; \quad C_A = C_{A0}; \quad C_C = C_{C0} = 0.$$

Како резултат, односно решение на двете диференцијални равенки (5), ќе се добие временска промена на A и C . За временската промена на B , D и E ќе мора да се користи стехиометријата! Ова значи дека е потребно да се состави и стехиометриска таблица.

Тргуваме од основната стехиометриска корелација за сложени реакции во шаржни системи, равенката (73), или пак составуваме матрична равенка од типот (78). Потоа комбинираме со изразот (82):

$$n_i - n_{i0} = \sum_{j=1}^R \nu_{i,j} \xi_j \quad (73)$$

За $V = \text{const.}$ равенката (73) применета во изразот (82) ја дава следнава релација за изразување на молските концентрации:

$$C_i - C_{io} = \frac{1}{V} \sum_{j=1}^R \nu_{i,j} \xi_j . \quad (6)$$

За секој учесник ќе имаме:

$$\begin{aligned} C_A - C_{Ao} &= \frac{1}{V} \sum_{j=1}^3 \nu_{A,j} \xi_j = \frac{1}{V} (-\xi_1 - \xi_2); \\ C_A &= C_{Ao} - \frac{1}{V} (\xi_1 + \xi_2) \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} C_B - C_{Bo} &= \frac{1}{V} \sum_{j=1}^3 \nu_{B,j} \xi_j = \frac{1}{V} (-2\xi_1 - \xi_3); \\ C_B &= C_{Bo} - \frac{1}{V} (2\xi_1 + \xi_3) \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} C_C - C_{Co} &= \frac{1}{V} \sum_{j=1}^3 \nu_{C,j} \xi_j = \frac{1}{V} (\xi_1 - \xi_2 - \xi_3); \\ C_C &= \frac{1}{V} (\xi_1 - \xi_2 - \xi_3) \end{aligned} \quad (9)$$

$$C_D - C_{Do} = \frac{1}{V} \sum_{j=1}^3 \nu_{D,j} \xi_j = \frac{1}{V} \xi_2; \quad C_D = \frac{1}{V} \xi_2 \quad (10)$$

$$C_E - C_{Eo} = \frac{1}{V} \sum_{j=1}^3 \nu_{E,j} \xi_j = \frac{1}{V} \xi_3; \quad C_E = \frac{1}{V} \xi_3 \quad (11)$$

Стехиометриската таблица за овој пример е претставена во табелата 3.

Ако со решавање на равенките (5) ги добиеме одговорите само за временската промена на концентрациите на A и C , очигледно е од равенките (7) до (11) дека не ќе можеме да ги дефинираме сите три досези на реакциите, ξ_1 , ξ_2 и ξ_3 , преку кои треба да се добие врската помеѓу концентрациите за да се определат

$C_B(t)$, $C_D(t)$ и $C_E(t)$! Значи дека најниската димензионалност на системот диференцијални равенки мора да биде колку што е бројот на реакциите! Во овој случај 3, па така кон системот равенки (5) можеме да додаме која било друга од преостанатите три равенки од системот (3). Да ја избереме равенката на молскиот биланс на учесникот B ! Тогаш системот од 3 равенки ќе гласи:

Табела 3

Реакциона шема: $A + 2B \rightarrow C$ $A + C \rightarrow D$ $B + C \rightarrow E$ Услови: $T = \text{const.}$ и $V = \text{const.}$ Брзински изрази: $(-r_{A,1}) = k_1 C_A$ $(-r_{A,2}) = k_2 C_A C_C$ $(-r_{B,3}) = k_3 C_C$			
Учесник во реакци- ите	n_{i0}	$n_i(\xi_1, \xi_2, \xi_3)$	$C_i = \frac{n_i}{V}$
A	n_{A0}	$n_A = n_{A0} - \xi_1 - \xi_2$	$C_A = C_{A0} - \frac{1}{V}(\xi_1 + \xi_2)$
B	n_{B0}	$n_B = n_{B0} - 2\xi_1 - \xi_3$	$C_B = C_{B0} - \frac{1}{V}(2\xi_1 + \xi_3)$
C	0	$n_C = \xi_1 - \xi_2 - \xi_3$	$C_C = \frac{1}{V}(\xi_1 - \xi_2 - \xi_3)$
D	0	$n_D = \xi_2$	$C_D = \frac{1}{V}\xi_2$
E	0	$n_E = \xi_3$	$C_E = \frac{1}{V}\xi_3$
Σ	$n_{T0} =$ $= n_{A0} + n_{B0}$	$n_T =$ $= n_{T0} - (2\xi_1 + \xi_2 + \xi_3)$	$C_T = \sum_i C_i =$ $= C_{T0} - \frac{1}{V}(2\xi_1 + \xi_2 + \xi_3)$

$$\begin{aligned}\frac{dC_A}{dt} &= -k_1 C_A - k_2 C_A C_C \\ \frac{dC_B}{dt} &= -2k_1 C_A - k_3 C_C \\ \frac{dC_C}{dt} &= k_1 C_A - k_2 C_A C_C - k_3 C_C\end{aligned}\tag{12}$$

Почетниот услов за решавање на равенките (12) е:

$$t=0; \quad C_A = C_{Ao}; \quad C_B = C_{Bo}; \quad C_C = 0.$$

Резултатот на решавање на системот равенки (12) ќе бидат информациите за $C_A(t)$, $C_B(t)$ и $C_C(t)$. Потоа трите досези на трите реакции ќе се изразат преку овие концентрации, а тие заменети во изразувањата на концентрациите на D и E (равенките (10) и (11) или стехиометриската таблица) ќе ги дадат информациите за временската промена на нивните концентрации. Еве како:

1) Резултатот за $C_A(t)$ од решението на равенките (12) го заменуваме во равенката (7) за C_A и ја добиваме релацијата помеѓу досегот на втората и досегот на првата реакција:

$$\begin{aligned}C_A(t) \equiv C_A &= C_{Ao} - \frac{1}{V}(\xi_1 + \xi_2), \\ \xi_2 &= [(C_{Ao} - C_A)V - \xi_1].\end{aligned}\tag{13}$$

2) Резултатот за $C_B(t)$ од решението на равенките (12) го заменуваме во равенката (8) за C_B и се добива релацијата за досегот на третата реакција преку досегот на првата реакција:

$$\begin{aligned}C_B(t) \equiv C_B &= C_{Bo} - \frac{1}{V}(2\xi_1 + \xi_3), \\ \xi_3 &= [(C_{Bo} - C_B)V - 2\xi_1].\end{aligned}\tag{14}$$

3) Со замена на ξ_2 и ξ_3 од равенките (13) и (14) во равенката (9) за C_C , се добива ξ_1 како зависност од C_A , C_B и C_C . $C_C(t)$ е веќе добиена од решението на равенките (12):

$$C_C(t) \equiv C_C = \frac{1}{V}(\xi_1 - \xi_2 - \xi_3)$$

$$C_C = \frac{4\xi_1}{V} - (C_{Ao} - C_A) - (C_{Bo} - C_B)$$

$$\xi_1 = [(C_{Ao} + C_{Bo}) + (C_C - C_A - C_B)]\frac{V}{4} \equiv \xi_1(C_A, C_B, C_C). \quad (15)$$

4) Изразот (15) за ξ_1 го заменуваме во изразите за ξ_2 и ξ_3 , односно во равенките (13) и (14), и овие два досега ги добиваме, исто така, како зависност од C_A , C_B и C_C :

$$\xi_2 = [(3C_{Ao} - C_{Bo}) - (C_C - C_B + 3C_A)]\frac{V}{4} \quad (16)$$

$$\xi_3 = [(C_{Bo} - C_{Ao}) - (C_B + C_C - C_A)]\frac{V}{2} \quad (17)$$

5) Изразите (15), (16) и (17) ги заменуваме во равенката (10) за C_D и во равенката (11) за C_E . На овој начин овие концентрации се изразуваат преку решението на равенките (12), односно преку C_A , C_B и C_C :

$$C_D(t) \equiv C_D = \frac{1}{V}\xi_2 = \frac{1}{4}[(3C_{Ao} - C_{Bo}) - (C_C - C_B + 3C_A)] \quad (18)$$

$$C_E(t) \equiv C_E = \frac{1}{V}\xi_3 = \frac{1}{2}[(C_{Bo} - C_{Ao}) - (C_B + C_C - C_A)] \quad (19)$$

6) Во солверот за диференцијални равенки, покрај равенките (12), се додаваат и експлицитните изрази (18) и (19). Со решението на диференцијалните равенки во исто време ќе се добие и резултатот за $C_D(t)$ и $C_E(t)$!

Забелешка: Интересно е да се анализираат изразите за трите досези на реакциите: знаеме дека тие мораат да бидат позитивни, па следува дека почетните концентрации на A и B , согласно со равенките (16) и (17), мораат да ги задоволат условите:

$$\text{за } \xi_2: 3C_{Ao} \geq C_{Bo},$$

$$\text{за } \xi_3: C_{Ao} \leq C_{Bo},$$

од што, разгледувано во комбинација со реакционата шема и брзинските изрази, произлегува дека C_{Bo} може да биде еднакво или поголемо од C_{Ao} , но не повеќе од $3C_{Ao}$! Затоа брзината на првата реакција веројатно не зависи од концентрацијата на B !

Варијанта 3: Истиов проблем може да го решиме така што системот од 5-те диференцијални равенки (3) ќе го редуцираме на три равенки кои ќе даваат информација за временската промена на избраните варијабли кои ќе ги заменат концентрациите, а тоа се трите досези на трите реакции. За таа цел ја користиме стехиометриската таблица или равенките (7)–(11) и комбинираме со равенките (3). Постапката е следнава: прво ги диференцираме изразите за молските концентрации (7)–(11) во однос на времето; потоа така добиените диференцијали ги заменуваме соодветно во диференцијалните равенки (3); на крајот составуваме систем од најмал број диференцијални равенки кои ќе ја претставуваат релацијата досег на реакција–време:

$$\begin{aligned} C_A: \quad C_A &= C_{Ao} - \frac{1}{V}(\xi_1 + \xi_2) \\ \frac{dC_A}{dt} &= -\frac{1}{V}\left(\frac{d\xi_1}{dt} + \frac{d\xi_2}{dt}\right) = -k_1C_A - k_2C_AC_C \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} C_B: \quad C_B &= C_{Bo} - \frac{1}{V}(2\xi_1 + \xi_3) \\ \frac{dC_B}{dt} &= -\frac{1}{V}\left(2\frac{d\xi_1}{dt} + \frac{d\xi_3}{dt}\right) = -2k_1C_A - k_3C_C \end{aligned} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} C_C: \quad C_C &= \frac{1}{V}(\xi_1 - \xi_2 - \xi_3) \\ \frac{dC_C}{dt} &= \frac{1}{V}\left(\frac{d\xi_1}{dt} - \frac{d\xi_2}{dt} - \frac{d\xi_3}{dt}\right) = k_1C_A - k_2C_AC_C - k_3C_C \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} C_D: \quad C_D &= \frac{1}{V}\xi_2 \\ \frac{dC_D}{dt} &= \frac{1}{V}\frac{d\xi_2}{dt} = k_2C_AC_C \end{aligned} \quad (23)$$

$$C_E: \quad C_E = \frac{1}{V} \xi_3$$

$$\frac{dC_E}{dt} = \frac{1}{V} \frac{d\xi_3}{dt} = k_3 C_C \quad (24)$$

Во равенките (20) до (24) концентрациите на A и C во брзинските изрази се заменуваат преку досегот на реакција согласно со равенките (7) и (8). Со овие замени системот од петте равенки (20)–(24) ќе ги содржи само избраните три варијабли зависни од времето – трите досези на реакции. Според тоа, не се потребни сите пет равенки! Избираме три, при што природно предност ќе имаат најкусите равенки: изборот е на равенките (20), (23) и (24):

$$-\frac{1}{V} \left(\frac{d\xi_1}{dt} + \frac{d\xi_2}{dt} \right) = -k_1 C_A - k_2 C_A C_C \quad (20)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d\xi_2}{dt} = k_2 C_A C_C \quad (23)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d\xi_3}{dt} = k_3 C_C \quad (24)$$

Сега ги комбинираме равенките (20) и (23):

$$-\frac{1}{V} \frac{d\xi_1}{dt} - (k_2 C_A C_C) = -k_1 C_A - k_2 C_A C_C;$$

$$\frac{1}{V} \frac{d\xi_1}{dt} = k_1 C_A. \quad (25)$$

Конечно го имаме системот од три диференцијални равенки:

$$\frac{1}{V} \frac{d\xi_1}{dt} = k_1 C_A$$

$$\frac{1}{V} \frac{d\xi_2}{dt} = k_2 C_A C_C \quad (26)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d\xi_3}{dt} = k_3 C_C$$

Равенките (26) комбинирани со равенките (7) и (9) ќе го дадат системот од 3 диференцијални равенки во кои ќе се појавуваат само 3 досези на реакции:

$$\begin{aligned}\frac{1}{V} \frac{d\xi_1}{dt} &= k_1(C_{Ao} - \frac{1}{V}(\xi_1 + \xi_2)) \\ \frac{1}{V} \frac{d\xi_2}{dt} &= k_2(C_{Ao} - \frac{1}{V}(\xi_1 + \xi_2))(\frac{1}{V}(\xi_1 - \xi_2 - \xi_3)) \\ \frac{1}{V} \frac{d\xi_3}{dt} &= k_3 \frac{1}{V}(\xi_1 - \xi_2 - \xi_3)\end{aligned}\quad (27)$$

Системот од диференцијалните равенки (27) ќе се реши со следните почетни услови:

$$t=0; \quad \xi_1 = \xi_2 = \xi_3 = 0.$$

Потоа молските концентрации на сите пет учесници ќе се добијат со примена на стехиометриската таблица (таб. 3), односно на изразите (7)–(11).

Анализа на варијантите за решавање на проблемот:

1) Со првата варијанта се добива веднаш одговор за временската промена на составот на реакционата смеса, односно временската промена на молските концентрации на сите пет учесници во разгледуваната сложена реакција.

2) Варијантата 2 е произлезена од варијантата 1. Дали е поприфатлива од варијантата 1 е прашање на софтверска поддршка или на вкус!

3) Варијантата 3 е нешто што би направиле како добра вежба за да се стекне чувство за досегот на реакција во мултиреакционите системи. Треба да се нагласи дека мора ξ_j во варијантите 2 и 3 како резултат да бидат исти! Еве и проверка!

5.2. Намалување на димензионалноста на систем диференцијални равенки

Нешто битно што може да се изведе од примерот прикажан во поглавјето 5.1 е како да се намали димензионалноста на

системот диференцијални равенки што го опишува однесувањето на разгледуваниот мултиреакционен систем во шаржен реактор. Ако се анализира системот од диференцијални равенки (26), ќе се констатира дека на левата страна се диференцијалите на индивидуалните досези на реакција, додека десната страна од равенките е претставена само со еден брзински израз, и тоа за соодветната реакција! Бидејќи досегот на реакција секогаш е позитивен, од почетокот и со напредувањето на реакцијата, следува дека равенките (26) се коректни. Равенките (26) се три, додека равенките (3) се пет, а од друга страна и едните и другите се однесуваат на ист реакционен систем и даваат исти решенија!

Целта е да се добие основа за тоа како се намалува димензионалноста на систем диференцијални равенки. Се тргнува од основната стехиометриска корелација изразена преку молски концентрации (за $V = \text{const.}$) за општ учесник i . Во разгледуваниот пример тоа е равенката (6). За потребите на ова поглавје ќе ѝ дадеме нов број:

$$C_i - C_{io} = \frac{1}{V} \sum_{j=1}^R \nu_{i,j} \xi_j. \quad (117)$$

Равенката (117) ја диференцираме во однос на времето:

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{1}{V} \sum_j \nu_{i,j} \frac{d\xi_j}{dt}. \quad (118)$$

Сега равенката (118) ја комбинираме со диференцијалната равенка на молскиот биланс за истиот учесник (една равенка како равенките (115)):

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_j r_{i,j} \quad (119)$$

и, како резултат на комбинацијата на равенките (118) и (119), се добива:

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{1}{V} \sum_j \nu_{i,j} \frac{d\xi_j}{dt} = \sum_j r_{i,j}. \quad (120)$$

Во равенството (120) $\sum_j r_{i,j}$ го множиме со $\frac{v_{i,j}}{v_{i,j}}$ и ја разгледуваме еднаквоста помеѓу членовите со сумите:

$$\frac{1}{V} \sum_j v_{i,j} \frac{d\xi_j}{dt} = \sum_j v_{i,j} \frac{r_{i,j}}{v_{i,j}}. \quad (121)$$

Равенството (121) можеме да го напишеме и вака:

$$\sum_j v_{i,j} \left(\frac{1}{V} \frac{d\xi_j}{dt} - \frac{r_{i,j}}{v_{i,j}} \right) = 0. \quad (122)$$

Равенката на сумите по j (122) може да се напише за секое i . Според тоа, ќе имаме N верзии на равенката (122)!

Ако го избереме учесникот $A_i \equiv A$, кој се појавува, на пример, само во реакцијата j , равенката (122) ќе изгледа вака:

$$\sum_j v_{A,j} \left(\frac{1}{V} \frac{d\xi_j}{dt} - \frac{r_{A,j}}{v_{A,j}} \right) \equiv v_{A,j} \left(\frac{1}{V} \frac{d\xi_j}{dt} - \frac{r_{A,j}}{v_{A,j}} \right) = 0. \quad (123)$$

За да биде задоволена равенката (123), бидејќи $v_{A,j} \neq 0$, следува дека со нула може да се изедначи само:

$$\frac{1}{V} \frac{d\xi_j}{dt} - \frac{r_{A,j}}{v_{A,j}} = 0. \quad (124)$$

Применувајќи ја релацијата на брзините (100),

$$\frac{r_{i,j}}{v_{i,j}} = R_j,$$

во еднаквоста (124) се добива равенка која веќе нема да се однесува на индивидуален учесник во сложената реакција:

$$\frac{1}{V} \frac{d\xi_j}{dt} = R_j. \quad (125)$$

Еднаквоста (125) може да се изведе за секоја индивидуална реакција j во разгледуваната сложена шема:

$$\frac{1}{V} \frac{d\xi_j}{dt} = R_j; \quad j = 1, 2, \dots, R. \quad (126)$$

За изразување на брзината на реакцијата R_j како зависност од температурата и концентрациите, ќе се примени релацијата за брзините (100) или (101):

$$\frac{r_{i,j}}{\nu_{i,j}} = \frac{r_{k,j}}{\nu_{k,j}} = R_j = f(T, C_1, C_2, \dots).$$

Целта е да се покаже како се намалува димензионалноста на системот од диференцијални равенки (молски биланси – равенки за дизајн) кои ги опишуваат промените при случување сложена реакција во шаржен реактор. Односно, како системот од N диференцијални равенки, како што се равенките (115) или (116), ќе се редуира на помал број равенки. Како видовме од гореприкажаната изведба, најмалиот број равенки е колку и бројот на реакциите во сложената реакциона шема, а тоа се R равенки – равенките (126)! Равенките (126) се и равенки за дизајн на шаржен реактор со мултиреакционен систем чија компактна форма е аналогна на векторските равенки (111)/(112):

$$\frac{d}{dt} \xi = V \mathbf{R}, \quad (127)$$

каде што ξ и $\mathbf{R}$ се вектори на досегот и брзината на реакциите и се претставуваат со колонска матрица од типот $(R \times 1)$ со $j = 1, 2, 3, \dots, R$, согласно со општата стехиометриска равенка, $\sum_i \nu_{ij} A_i = 0$; $j = 1, 2, 3, \dots, R$, применета за составување на реакционата шема.

Развиената форма на равенката (127) е матричната равенка:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \\ \xi_3 \\ \vdots \\ \xi_R \end{pmatrix} = V \begin{pmatrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \\ \vdots \\ R_R \end{pmatrix} \quad (128)$$

од која се составува систем од диференцијални равенки како што се равенките (125).

Со равенките (127)/(128) се определува најмалата димензионалност на систем од диференцијални равенки кои го опишуваат текот на комплексната реакција во **шаржен реактор**. Систем од најмалку R диференцијални равенки се и равенки за дизајн на шаржен реактор. Тие ја опишуваат промената на досега на секоја индивидуална реакција со времето. Сите други потребни информации поврзани со составот на реакционата смеса како функција од времето се добиваат со примена на дополнителна стехиометриска таблица.

Забелешки: 1) Како што видовме, $r_{i,j}$ во равенките (120) до (126) може да биде брзина на реакција во однос на кој било учесник i во реакцијата j . Комбинирана со стехиометрискиот коефициент $\nu_{i,j}$ (равенката (100)), таа брзина се релативизира и независно од природата на учесникот во индивидуалната реакција ќе биде позитивна. **2)** Равенките (126) ќе бидат исти и кога би ги изведувале за шаржен реактор со променлив волумен. **3)** Да се вратиме на разгледуваниот пример во поглавјето 5.1. Равенката (126) ќе ја примениме на втората реакција:

$$j=2: \quad \frac{1}{V} \frac{d\xi_2}{dt} = \frac{r_{i,2}}{\nu_{i,2}}.$$

Изборот на i секако е во врска со учесник во таа реакција во однос на кој е дадена брзината на реакцијата 2. Тоа беше учесникот A и $(-r_{A,2}) = k_2 C_A C_C$. На овој начин ја добиваме едната од трите диференцијални равенки (системот равенки во примерот обележан со (26)):

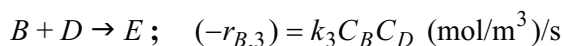
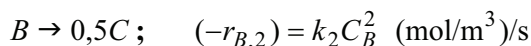
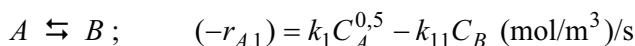
$$j=2: \quad \frac{1}{V} \frac{d\xi_2}{dt} = \frac{r_{A,2}}{\nu_{A,2}} = R_2 = \frac{1}{-1} (-k_2 C_A C_C) = k_2 C_A C_C.$$

Од покажаниот пример со реакцијата 2 произлегува дека таа постапка можеме да ја примениме и на реакцијата 1 и на реакцијата 3, односно варијантата 3 да ја изработиме најдиректно. Сè што е дополнително потребно е составувањето на стехиометриска таблица.

5.3. Примери за комплексни реакции во шаржен реактор

Пример 1

Во шаржен реактор со фиксен волумен во изотермни услови се изведува комплексна реакција со следнава стехиометрија и кинетика:



Вредностите на брзинските константи на температурата на која се изведува реакцијата се следните:

$$k_1 = 0,3 \text{ (mol/m}^3\text{)}^{0,5}\text{/s}; \quad k_{11} = 0,8 \text{ 1/s}$$

$$k_2 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ (m}^3\text{/mol)/s}; \quad k_3 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ (m}^3\text{/mol)/s}$$

На почетокот реакторот се полни со реактантите A и D . Почетните концентрации се исти и изнесуваат $C_{Ao} = C_{Do} = 3 \text{ mol/m}^3$.

Ако волуменот на реакторот е $V = 0,1; 1,0; 10 \text{ m}^3$, да се пресметаат зависностите $\xi_j(t)$ и $C_i(t)$ за толкаво време на одвивање на процесот додека не се постигне рамнотежа по првата реакција.

Решение:

Проблемот ќе го решиме со две варијанти: 1) со минималниот број диференцијални равенки, односно три равенки кои ќе ја опишуваат промената на трите досези на реакции, и 2) со максималниот број диференцијални равенки, односно пет равенки кои ќе ја опишуваат промената на составот или молските концентрации на петте учесници во реакциите.

Варијанта 1: Диференцијалните равенки кои ќе ја опишуваат промената на досегот на секоја реакција се составуваат сог-

ласно со равенката (126) односно (127). Бидејќи разгледуваната комплексна реакција вклучува истовремено одвивање на 3 реакции, системот од 3-те диференцијални равенки ќе изгледа вака:

$$\frac{1}{V} \frac{d\xi_1}{dt} = R_1 = \frac{r_{A,1}}{\nu_{A,1}} = k_1 C_A^{0,5} - k_{11} C_B \quad (1)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d\xi_2}{dt} = R_2 = \frac{r_{B,2}}{\nu_{B,2}} = k_2 C_B^2 \quad (2)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d\xi_3}{dt} = R_3 = \frac{r_{B,3}}{\nu_{B,3}} = k_3 C_B C_D \quad (3)$$

За да се решат равенките (1)–(3), потребни се две работи: 1) молските концентрации вклучени во брзинските изрази да се претстават како зависимости од трите досези на реакција и 2) да се постават почетните услови. За првото барање ќе биде потребно да се состави стехиометриска таблица, додека почетниот услов е:

$$t = 0: \quad \xi_1 = 0; \quad \xi_2 = 0; \quad \xi_3 = 0. \quad (4)$$

Стехиометриската таблица можеме да ја составиме со примена на равенката (73) за секој учесник во реакцијата, или пак да тргнеме од равенката (76) и да ја развиеме во матрична равенка (78), а од неа да ги добиеме релациите (79).

Да ја составиме матричната равенка:

$$\begin{pmatrix} n_A \\ n_B \\ n_C \\ n_D \\ n_E \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} n_{Ao} \\ n_{Bo} \\ n_{Co} \\ n_{Do} \\ n_{Eo} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & -1 \\ 0 & 0,5 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \\ \xi_3 \end{pmatrix} \quad (5)$$

Од матричната равенка (5) го генерираме сетот од 5 равенки:

$$\begin{aligned}
 n_A - n_{Ao} &= -\xi_1 - 0 - 0 \equiv \Delta n_A; & n_A &= n_{Ao} - \xi_1 \\
 n_B - n_{Bo} &= \xi_1 - \xi_2 - \xi_3 \equiv \Delta n_B; & n_B &= n_{Bo} + \xi_1 - \xi_2 - \xi_3 \\
 n_C - n_{Co} &= 0 + 0,5\xi_2 + 0 \equiv \Delta n_C; & n_C &= n_{Co} + 0,5\xi_2 \\
 n_D - n_{Do} &= 0 + 0 - \xi_3 \equiv \Delta n_D; & n_D &= n_{Do} - \xi_3 \\
 n_E - n_{Eo} &= 0 + 0 + \xi_3 \equiv \Delta n_E; & n_E &= n_{Eo} + \xi_3
 \end{aligned} \tag{6}$$

За да се добијат изразите за молските концентрации како зависности од досезите на реакција, изразите (6) се делат со волуменот на реакторот:

$$\begin{aligned}
 C_A &= C_{Ao} - (\xi_1 / V); & C_{Ao} &= 3 \text{ mol/m}^3 \\
 C_B &= C_{Bo} + ((\xi_1 - \xi_2 - \xi_3) / V); & C_{Bo} &= 0 \\
 C_C &= C_{Co} + (0,5\xi_2 / V); & C_{Co} &= 0 \\
 C_D &= C_{Do} - (\xi_3 / V); & C_{Do} &= 3 \text{ mol/m}^3 \\
 C_E &= C_{Eo} + (\xi_3 / V); & C_{Eo} &= 0
 \end{aligned} \tag{7}$$

Забелешка: Без разлика дали реакцијата се одвива во гасна или во течна фаза, ако работниот волумен на реакторот е фиксен, изразите (7) ќе важат во двете ситуации.

Сега составуваме програма за примена на солверот за диференцијални равенки од POLYMATH. За реактор со волумен $V = 1 \text{ m}^3$ ќе се добијат следниве резултати 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	2.581E+04	2.581E+04
X1	0	0	2.9973902	2.9973902
X2	0	0	0.71576	0.71576
X3	0	0	2.2624728	2.2624728
Cao	3	3	3	3
V	1	1	1	1
Cdo	3	3	3	3

Ca	3	0.0026392	3	0.0026392
Cb	0	0	0.545184	0.0192631
Cd	3	0.7376567	3	0.7376567
R2	0	0	1.486E-04	1.855E-07
Cc	0	0	0.3578772	0.3578772
R1	0.5196152	-1.955E-08	0.5196152	1.483E-06
R3	0	0	4.492E-04	4.263E-06
Ce	0	0	2.2623433	2.2623433

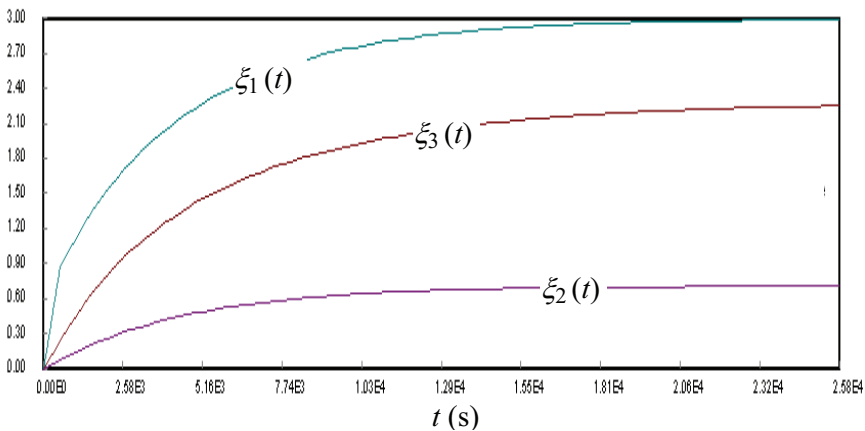
ODE Report (STIFF)

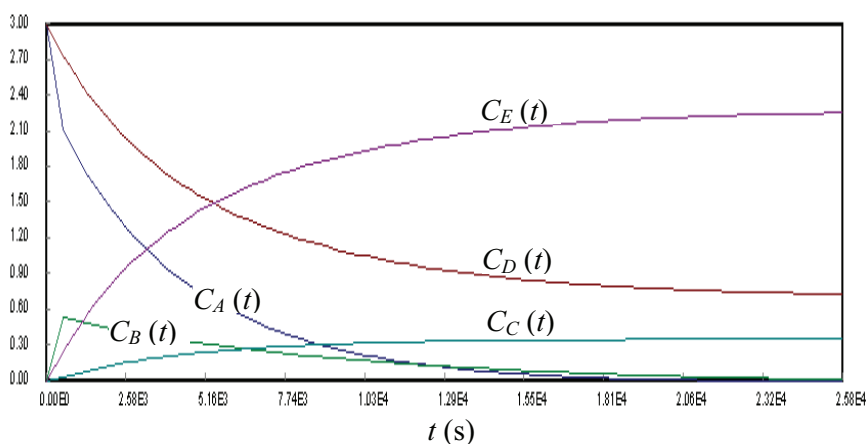
Differential equations as entered by the user

- [1] $d(X1)/d(t) = R1*V$
- [2] $d(X2)/d(t) = R2*V$
- [3] $d(X3)/d(t) = R3*V$

Explicit equations as entered by the user

- [1] $Cao = 3$
- [2] $V = 1$
- [3] $Cdo = 3$
- [4] $Ca = Cao - (X1/V)$
- [5] $Cb = (X1 - X2 - X3)/V$
- [6] $Cd = Cdo - (X3/V)$
- [7] $R2 = 5 * (10^{(-4)}) * (Cb^2)$
- [8] $Cc = 0.5 * X2/V$
- [9] $R1 = (0.3 * (Ca^{0.5})) - (0.8 * Cb)$
- [10] $R3 = 3 * (10^{(-4)}) * Cb * Cd$
- [11] $Ce = X3/V$





Од добиените резултати може да се заклучи следново: 1) Иако првата реакција е реверзибилна, комплексната реакција во однос на B е сериска! Затоа рамнотежата на првата реакција всушност се постигнува со целосна потрошувачка и на реактантот A и на создадениот продукт B . Тоа е времето на реакција од $t_r = 25810 \text{ s} = 430 \text{ min}$. 2) Во реактор со волумен $V = 1 \text{ m}^3$ на почетокот може да се додадат $n_{Ao} = C_{Ao}V = 3 \times 1 = 3 \text{ mol}_A$ и исто толку молекули D . Досегот на реакцијата, која било, согласно со равенките (6) има димензија на количина во молекули. Според тоа, досегот на првата реакција може да биде најмногу $\xi_1 = 3 \text{ mol}$, додека досегот на втората и третата реакција ќе зависи од брзината на потрошувачка на создадениот продукт B и другиот реактант D (види брзински изрази). Но досегот на третата реакција никогаш не може да ја достигне вредноста на $\xi_3 = 3 \text{ mol}$, бидејќи B сепак се троши и на иреверзибилното создавање на продуктот C ! 3) Во оваа сложена реакција продукти на реакцијата се B , C и E . Но прашањето е кој е саканиот продукт? Ако е тоа B , тогаш реакцијата би морала да се прекине кога неговата концентрација достигнува максимална вредност. Во овој пример таа вредност се одржува помеѓу 10 и 100 s. Продуктот C очигледно нема значење на сакан продукт со оглед на ниската вредност на досегот на втората реакција. Ако продуктот E е саканиот продукт, тогаш реакцијата би требало да се одвива до објективно целосна потрошувачка на B или до време кога концентрацијата на E про-

должува да расте, но бавно. Согласно со вториот график тоа би било времето околу $t_r = 12000\text{--}18000\text{ s} = 200\text{--}300\text{ min}$. 4) За исти почетни концентрации на реактантите и за исто време на реакција, но за волумен на реакторот поголем или помал од $V = 1\text{ m}^3$, би се промениле вредностите на трите досези на реакција, но концентрациите би останале исти! Веќе знаеме дека големината на шаржниот реактор нема влијание на крајниот ефект во смисла на степен на конверзија или рамнотежна состојба, туку сè што е важно е колку долго се случува реакцијата! Меѓутоа, во поголем реактор може да се процесира поголема количина реактанти, додека во помал реактор обратно. Според тоа, ако го повториме решението за $V = 0,1\text{ m}^3$ и $V = 10\text{ m}^3$, за досегот на реакциите би се добиле 10 пати помали односно 10 пати поголеми вредности од пресметаните за $V = 1\text{ m}^3$! Види ги равенките (1)–(3)! Што се однесува до концентрациите и брзините на реакциите, тие би биле исти! Овие решенија нема да бидат покажани. Нека останат за вежба!

Варијанта 2: Диференцијалните равенки кои ќе ја опишуваат промената на составот на реакционата смеса со времето, поради случувањето на комплексна реакција, преку молските концентрации, се равенките на молските биланси на сите учесници во реакцијата. Бидејќи тие се пет, треба да се состават пет диференцијални равенки како равенките (115):

$$\frac{dC_A}{dt} = r_A = \sum_j r_{A,j} \quad (8)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = r_B = \sum_j r_{B,j} \quad (9)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = r_C = \sum_j r_{C,j} \quad (10)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = r_D = \sum_j r_{D,j} \quad (11)$$

$$\frac{dC_E}{dt} = r_E = \sum_j r_{E,j} \quad (12)$$

Кон системов од 5-те диференцијални равенки треба да се додадат изразите за нето-брзини. Индивидуалните брзини ќе се претстават преку равенката (101), додека нето-брзините согласно со равенката (94). Се добиваат следниве изрази за нето-брзините:

$$r_A = \sum_j r_{A,j} = r_{A,1} = -(k_1 C_A^{0,5} - k_{11} C_B) \quad (13)$$

$$r_B = \sum_j r_{B,j} = r_{B,1} + r_{B,2} + r_{B,3} = \\ = (k_1 C_A^{0,5} - k_{11} C_B) + (-k_2 C_B^2) + (-k_3 C_B C_D) \quad (14)$$

$$r_{B,1} = \frac{v_{B,1}}{v_{A,1}} r_{A,1} = \frac{1}{-1} r_{A,1} = -1(-(k_1 C_A^{0,5} - k_{11} C_B)) = k_1 C_A^{0,5} - k_{11} C_B$$

$$r_{B,2} = -k_2 C_B^2; \quad r_{B,3} = -k_3 C_B C_D$$

$$r_C = \sum_j r_{C,j} = r_{C,2} = 0,5 k_2 C_B^2 \quad (15)$$

$$r_{C,2} = \frac{v_{C,2}}{v_{B,2}} r_{B,2} = \frac{0,5}{-1} r_{B,2} = -0,5(-k_2 C_B^2) = 0,5 k_2 C_B^2$$

$$r_D = \sum_j r_{D,j} = r_{D,3} = -k_3 C_B C_D \quad (16)$$

$$r_{D,3} = \frac{v_{D,3}}{v_{B,3}} r_{B,3} = \frac{-1}{-1} r_{B,3} = 1(-k_3 C_B C_D) = -k_3 C_B C_D$$

$$r_E = \sum_j r_{E,j} = r_{E,3} = k_3 C_B C_D \quad (17)$$

$$r_{E,3} = \frac{v_{E,3}}{v_{B,3}} r_{B,3} = \frac{1}{-1} r_{B,3} = -1(-k_3 C_B C_D) = k_3 C_B C_D$$

Системот од диференцијалните равенки (8)–(12), заедно со изразите за нето-брзините (13)–(17), ќе го решиме со користење на солверот за диференцијални равенки од POLYMATH. Почетниот услов е:

$$t = 0: \quad C_A = C_{Ao} = 3 \text{ mol/m}^3; \quad C_D = C_{Do} = 3 \text{ mol/m}^3; \\ C_{Bo} = C_{Co} = C_{Eo} = 0. \quad (18)$$

Како што се гледа, нема да биде потребно да се составува стехиометриска таблица, бидејќи концентрациите во брзинските изрази веќе се во диференцијалните равенки. Но, ако сакаме информација за досезите на трите реакции, тогаш ќе биде потребна стехиометриска таблица од која тие експлицитно ќе се изразат како зависности од молските концентрации. Поаѓајќи од равенките (7), ќе ги употребиме само оние што ги дефинираат изразите за молските концентрации на A , C и E :

$$\xi_1 = (C_{Ao} - C_A)V; \quad \xi_2 = 2C_C V; \quad \xi_3 = C_E V. \quad (19)$$

Решението за реактор со волумен $V = 1 \text{ m}^3$ е следното:

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	2.581E+04	2.581E+04
Ca	3	0.0026097	3	0.0026097
Cb	0	0	0.5452333	0.0191575
Cc	0	0	0.35788	0.35788
Cd	3	0.7375272	3	0.7375272
Ce	0	0	2.2624728	2.2624728
ra	-0.5196152	-0.5196152	-5.099E-09	-1.287E-06
rb	0.5196152	-6.812E-05	0.5196152	-3.173E-06
rc	0	0	7.432E-05	9.324E-08
Cao	3	3	3	3
Cdo	3	3	3	3
V	1	1	1	1
rd	0	-4.493E-04	0	-4.274E-06
re	0	0	4.493E-04	4.274E-06
X1	0	0	2.9973474	2.9973474
X2	0	0	0.7157518	0.7157518
X3	0	0	2.2622834	2.2622834

ODE Report (STIFF)

Differential equations as entered by the user

- [1] $d(Ca)/d(t) = ra$
- [2] $d(Cb)/d(t) = rb$
- [3] $d(Cc)/d(t) = rc$
- [4] $d(Cd)/d(t) = rd$
- [5] $d(Ce)/d(t) = re$

Explicit equations as entered by the user

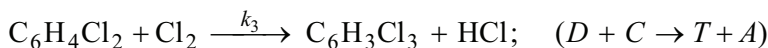
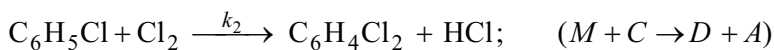
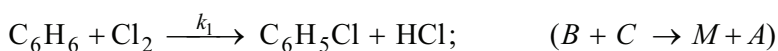
```
[1] ra = -((0.3*(Ca^0.5))-(0.8*Cb))
[2] rb = ((0.3*(Ca^0.5))-(0.8*Cb))-(5*(10^(-4))*(Cb^2))-(3*(10^(-4))*Cb*Cd)
[3] rc = 0.5*5*(10^(-4))*(Cb^2)
[4] Cao = 3
[5] Cdo = 3
[6] V = 1
[7] rd = -3*(10^(-4))*Cb*Cd
[8] re = 3*(10^(-4))*Cb*Cd
[9] X1 = (Cao-Ca)*V
[10] X2 = 2*Cc*V
[11] X3 = Ce*V
```

Со оваа варијанта на решавање на проблемот само се покажува дека се добиваат истите резултати, но со систем од повеќе диференцијални равенки на молските биланси! Впрочем, можеше да се решат и само три диференцијални равенки, (8), (9) и (11)! Ова е така затоа што во брзинските изрази се вклучени само концентрациите на A , B и D ! Меѓутоа, за сите други информации, C_C , C_E , ξ_1 , ξ_2 и ξ_3 , ќе беше потребна стехиометриска таблица. Со истата програма би се добиле резултати за реактор со волумен поголем или помал од $V = 1 \text{ m}^3$.

Пример 2. Хлорирање на бензен

Хлорирањето на бензен се одвива во полушаржен реактор во течна фаза, изотермно на температура $T = 55^\circ\text{C}$. Во реакторот со работен волумен $V = 5$ литри бензенот се додава шаржно со концентрација $C_{Bo} = 11,28 \text{ mol/l}$. Хлорот гас се додава континуирано внатре во течната фаза (реакционата смеса) што се меша идеално. Реакторот е снабден со повратен кондензатор во кој кондензираат бензенот и хлорираниите продукти, додека формираната хлороводородна киселина континуирано се одведува од реакторскиот систем. Претпоставувајќи дека хлорот гас се додава доволно бавно за неговата концентрација во реакционата смеса да се одржува на ниско ниво (речиси целосна потрошувачка), да се пресмета времето на реакција за кое концентрацијата на монохлорбензенот е максимална.

Стехиометриската шема и кинетиката на оваа сложена реакција се:



$$(-r_{B,1}) \equiv (-r_B) = k_1 C_B C_C \text{ (mol/l)/s}; \quad k_1 = 0,00884 \text{ (l/mol)/s}$$

$$(-r_{M,2}) = k_2 C_M C_C \text{ (mol/l)/s}; \quad k_2 = k_1 / 8$$

$$(-r_{D,3}) = k_3 C_D C_C \text{ (mol/l)/s}; \quad k_3 = k_2 / 30$$

Исто така да се пресмета потрошувачката на хлор по еден мол почетно додаден бензен и да се анализира распределбата на продуктите со текот на реакцијата. Бидејќи протокот на хлорот гас може да се контролира, да се разгледа варијантата овој проток да се менува со времето на реакцијата.

Решение:

Оваа сложена реакција во течна фаза се изведува изотермно. Хлорот се додава бавно така што неговата концентрација во течната реакциона смеса се одржува на ниско ниво. Продуктите – хлорирани бензени, се во течната смеса, додека формираната хлороводородна киселина се одведува од системот. Со овие констатации можеме да усвоиме дека волуменот на реакционата смеса во реакторот, иако хлорот гас се додава континуирано, нема да се менува со времето. Според тоа, имаме варијанта на полушаржен реактор со константен волумен, па може за равенки на молските биланси, кои ќе ја опишуваат промената на составот на реакционата смеса во реакторот со времето, да се избераат равенките на база на молската концентрација. За шаржен реактор тоа се молски биланси како равенките (115). За континуирано додаваниот хлор молскиот биланс е диференцијалната равенка за нестационарен CSTR (како равенката (154), втор дел, поглавје 8).

Равенките на молските биланси за бензенот и хлорираниите продукти се како што следи:

$$\frac{dC_B}{dt} = r_B = \sum_j r_{B,j} \quad (1)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = r_M = \sum_j r_{M,j} \quad (2)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = r_D = \sum_j r_{D,j} \quad (3)$$

$$\frac{dC_T}{dt} = r_T = \sum_j r_{T,j} \quad (4)$$

Равенката на молскиот биланс на хлор е:

$$F_{Co} - F_C + r_C V = \frac{dn_C}{dt} = \frac{d(C_C V)}{dt}.$$

За $V = \text{const.}$ и $F_C = 0$ се добива:

$$\frac{dC_C}{dt} = \frac{F_{Co}}{V} + r_C = \frac{F_{Co}}{V} + \sum_j r_{C,j}. \quad (5)$$

За системот од диференцијалните равенки (1)–(5) да биде подготвен за решавање, потребно е: 1) да се дефинира почетен услов; 2) да се дефинираат нето-брзините на сите учесници; 3) да се претпостави или избере вредноста за континуиран молски проток на хлорот на влезот во реакторот; (4) да се состави стехиометриска таблица со која ќе се пресметуваат количините на вкупно додаден и вкупно изреагиран хлор, вкупната количина создадена хлороводородна киселина и односот изреагиран хлор наспроти почетната количина додаден бензен. Волуменот на смесата во реакторот е познат.

Почетниот услов е дека во реакторот, во време $t = 0$, концентрациите на реактантите и продуктите се:

$$t = 0: C_{Bo} = 11,28 \text{ mol/l}; C_{Mo} = C_{Do} = C_{To} = C_{Co} = 0. \quad (6)$$

Нето-брзините на индивидуален учесник се дефинираат согласно со релацијата на брзините (101) и изразот за нето-брзина (94):

$$r_B = \sum_j r_{B,j} = r_{B,1} = -k_1 C_B C_C \quad (7)$$

$$r_M = \sum_j r_{M,j} = r_{M,1} + r_{M,2}$$

$$r_{M,1} = \frac{v_{M,1}}{v_{B,1}} r_{B,1} = -r_{B,1} = k_1 C_B C_C ; r_{M,2} = -k_2 C_M C_C$$

$$r_M = k_1 C_B C_C - k_2 C_M C_C \quad (8)$$

$$r_D = \sum_j r_{D,j} = r_{D,2} + r_{D,3}$$

$$r_{D,2} = \frac{v_{D,2}}{v_{M,2}} r_{M,2} = -r_{M,2} = k_2 C_M C_C ; r_{D,3} = -k_3 C_D C_C$$

$$r_D = k_2 C_M C_C - k_3 C_D C_C \quad (9)$$

$$r_T = \sum_j r_{T,j} = r_{T,3} = \frac{v_{T,3}}{v_{D,3}} r_{D,3} = -r_{D,3} = k_3 C_D C_C \quad (10)$$

$$r_C = \sum_j r_{C,j} = r_{C,1} + r_{C,2} + r_{C,3}$$

$$r_{C,1} = \frac{v_{C,1}}{v_{B,1}} r_{B,1} = r_{B,1} = -k_1 C_B C_C$$

$$r_{C,2} = \frac{v_{C,2}}{v_{M,2}} r_{M,2} = r_{M,2} = -k_2 C_M C_C$$

$$r_{C,3} = \frac{v_{C,3}}{v_{D,3}} r_{D,3} = r_{D,3} = -k_3 C_D C_C$$

$$r_C = -(k_1 C_B C_C + k_2 C_M C_C + k_3 C_D C_C) \quad (11)$$

Со комбинирање на равенките на молските биланси (1) до (5) со изразите за нето-брзините (7) до (11) се добиваат следниве диференцијални равенки кои се подготвени за решавање:

$$\begin{aligned}
\frac{dC_B}{dt} &= -k_1 C_B C_C \\
\frac{dC_M}{dt} &= k_1 C_B C_C = k_2 C_M C_C \\
\frac{dC_D}{dt} &= k_2 C_M C_C - k_3 C_D C_C \\
\frac{dC_T}{dt} &= k_3 C_D C_C \\
\frac{dC_C}{dt} &= \frac{F_{Co}}{V} - (k_1 C_B C_C + k_2 C_M C_C + k_3 C_D C_C)
\end{aligned} \tag{12}$$

Останува да се избере вредноста за молскиот проток на хлорот: се покажува дека со проток $F_{Co} = 0,01$ mol/s концентрацијата на неизреагиран хлор во реакционата смеса до моментот кога концентрацијата на монохлорбензенот достигнува максимум, е доволно ниска. Пресметката што ќе биде прикажана се однесува на овој проток на хлор!

Пред да се реши системот од диференцијалните равенки (12), ќе ја составиме стехиометриската таблица што е дадена подолу.

Молските концентрации на бензенот и хлорот, согласно со стехиометриската таблица, се следните:

$$C_B = \frac{n_B}{V} = C_{Bo} - (C_M + C_D + C_T) \tag{13}$$

$$C_C = \frac{n_C}{V} = \frac{F_{Co}t}{V} - (C_M + 2C_D + 3C_T) \tag{14}$$

Молските концентрации на бензенот и хлорот се изразени преку молските концентрации на продуктите на хлорирањето! Според тоа, изразите (13) и (14) можат да се употребат како алгебарски равенки наместо нивните диференцијални равенки на молските биланси, на кој начин би се решавал систем од три диференцијални и две алгебарски равенки наместо системот (12). Резултатот е ист!

Стехиометриска таблица:

Учесник во реакција	n_{io}	$n_i(\xi_1, \xi_2, \xi_3)$	$n_i(n_M, n_D, n_T)$
$C_6H_6 (B)$	n_{Bo}	$n_B = n_{Bo} - \xi_1$	$n_B =$ $= n_{Bo} - (n_M + n_D + n_T)$
$C_6H_5Cl (M)$	0	$n_M = \xi_1 - \xi_2$	n_M
$C_6H_4Cl_2 (D)$	0	$n_D = \xi_2 - \xi_3$	n_D
$C_6H_3Cl_3 (T)$	0	$n_T = \xi_3$	n_T
$Cl_2 (C)$	$F_{Co}t$	$n_C =$ $= F_{Co}t - \xi_1 - \xi_2 - \xi_3$	$n_C =$ $= F_{Co}t - (n_M + 2n_D + 3n_T)$
$HCl (A)$	0	$n_A = \xi_1 + \xi_2 + \xi_3$	
$\xi_3 = n_T; \xi_2 = n_D + \xi_3 = n_D + n_T; \xi_1 = n_M + \xi_2 = n_M + n_D + n_T.$			

Конечно ќе го избереме солверот за диференцијални равенки од POLYMATH, за чија примена се составува програмата што е дадена подолу со извештајот со резултатите. Како ќе се види, во програмата се додадени: изразот за потрошувачка на хлор во однос на еден мол бензен додаден на почетокот (Y); изразот за вкупно создадена киселина (n_A); изразот за вкупно додадена количина хлор ($n_C = F_{Co} t$); изразот за количина бензен во секое време (n_B); изразот за степенот на конверзија на бензенот (X_B); изразите за распределба на продуктите (SMD, SMT, SDT).

Резултатите добиени за време на реакција $t = 5990$ s, кога е постигнат максимум на кривата $C_M(t)$, се следниве:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0	0	5990	5990
Cb	11.28	1.1554609	11.28	1.1554609
Cm	0	0	8.3757905	8.3757905
Cd	0	0	1.7421522	1.7421522
Ct	0	0	0.0065964	0.0065964

5. Комплексни реакции во шаржен реактор

Cc	0	0	0.100116	0.100116
k1	0.00884	0.00884	0.00884	0.00884
k2	0.001105	0.001105	0.001105	0.001105
k3	3.683E-05	3.683E-05	3.683E-05	3.683E-05
Fco	0.01	0.01	0.01	0.01
nc	0	0	59.9	59.9
V	5	5	5	5
nb	56.4	5.7773047	56.4	5.7773047
A	11.28	2.2096937	11.28	2.2096937
na	0	0	59.39942	59.39942
Y	0	0	1.0531812	1.0531812
Xb	0	0	0.8975655	0.8975655
SMD	0	0	811.73309	4.8077258
SMT	0	0	2.716E+06	1269.7362
SDT	0	0	7999.9884	264.10327

ODE Report (RK45)

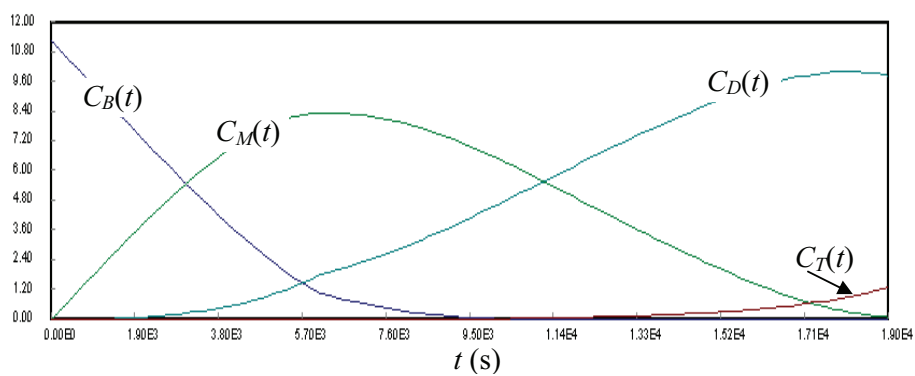
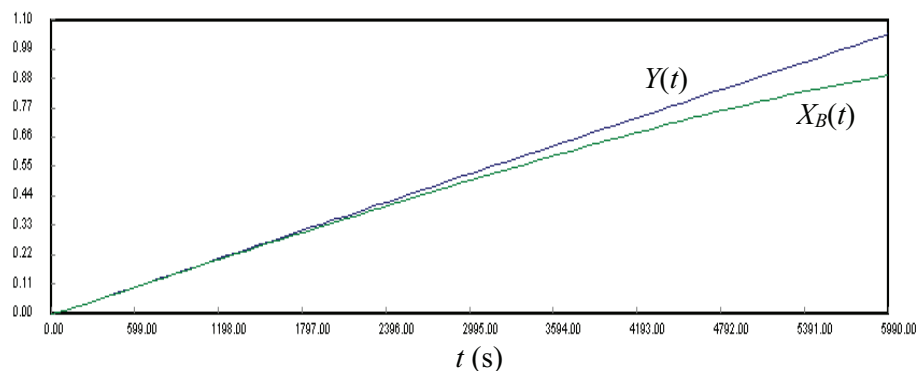
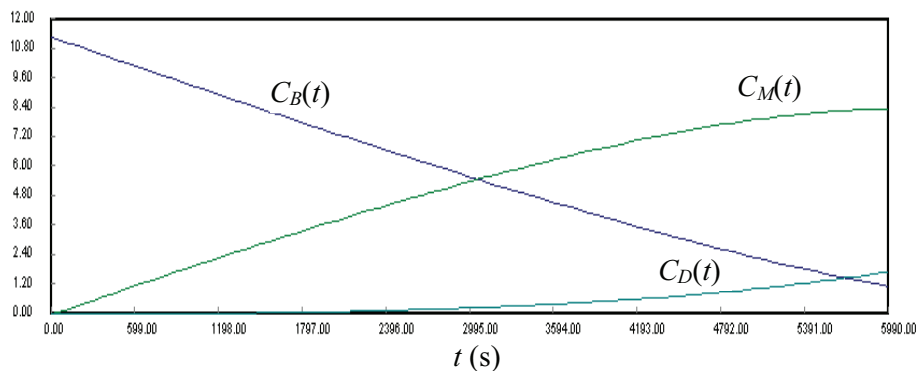
Differential equations as entered by the user

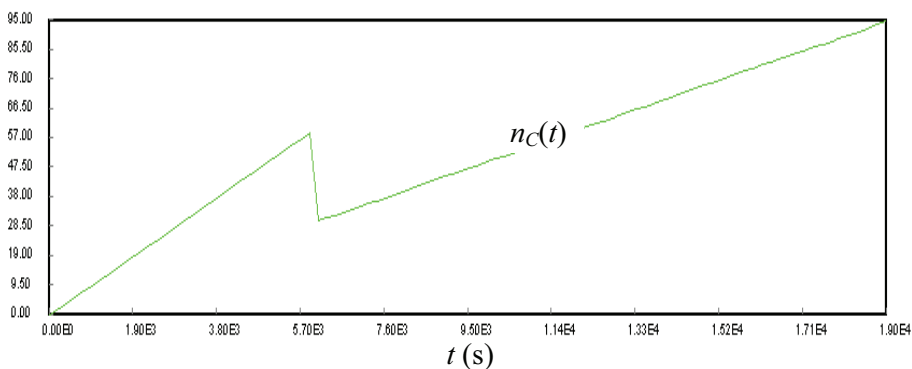
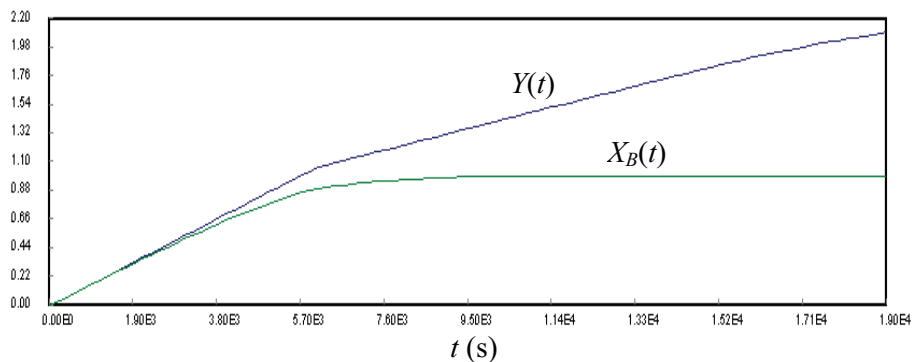
- [1] $d(Cb)/d(t) = -k1 \cdot Cb \cdot Cc$
- [2] $d(Cm)/d(t) = k1 \cdot Cb \cdot Cc - k2 \cdot Cm \cdot Cc$
- [3] $d(Cd)/d(t) = k2 \cdot Cm \cdot Cc - k3 \cdot Cd \cdot Cc$
- [4] $d(Ct)/d(t) = k3 \cdot Cd \cdot Cc$
- [5] $d(Cc)/d(t) = (Fco/V) - (k1 \cdot Cc \cdot A)$

Explicit equations as entered by the user

- [1] $k1 = 0.00884$
- [2] $k2 = 0.00884/8$
- [3] $k3 = 0.00884/8/30$
- [4] $Fco = \text{if } (t < 6000) \text{ then } (0.01) \text{ else } (0.005)$
- [5] $nc = Fco \cdot t$
- [6] $V = 5$
- [7] $nb = Cb \cdot V$
- [8] $A = Cb + (Cm/8) + (Cd/8/30)$
- [9] $na = (Cm + (2 \cdot Cd) + (3 \cdot Ct)) \cdot V$
- [10] $Y = (Cm + (2 \cdot Cd) + (3 \cdot Ct)) \cdot V / 11.28 / V$
- [11] $Xb = (11.28 - Cb) / 11.28$
- [12] $SMD = Cm / (Cd + 0.0000001)$
- [13] $SMT = Cm / (Ct + 0.0000001)$
- [14] $SDT = Cd / (Ct + 0.0000001)$

На сликите што следат се прикажани: 1) временската промена на молските концентрации на бензенот и хлорираните продукти (за $t = 5990; 19000; 50000$ s) и 2) временската промена на конверзијата на бензен, потрошувачката на хлор Y и вкупно додадената количина хлор (за $t = 5990; 19000$ s).





Анализа на добиените резултати:

1) Времето за кое се постигнува максимална концентрација на моноклорбензенот од $C_{M,\max} = 8,38 \text{ mol/l}$ е $t = 6090 \text{ s} = 1,69 \text{ h}$. Концентрациите на другите учесници во реакцијата и конверзијата на бензенот се:

$$C_B = 1,06 \text{ mol/l}; X_B = 0,904; C_D = 1,81 \text{ mol/l};$$

$$C_T = 0,0071 \text{ mol/l}; C_C = 0,06 \text{ mol/l}.$$

Потрошувачката на хлор е $Y = 1,0664$ (молови хлор/мол бензен), додека распределбата на продуктите е:

$$SMD = 4,62; SMT = 1179,5 \text{ и } SDT = 255.$$

2) Со продолжување на времето на реакција формиранит моноклорбензен се троши понатаму, за сметка на што се созда-

ваат нови количини дихлорбензен. Максимумот на кривата $C_D(t)$ се појавува на $t = 18090 \text{ s} = 5,025 \text{ h}$. Во ова време концентрацијата на дихлорбензенот е $C_{D,\max} = 10,028 \text{ mol/l}$, додека концентрациите на другите учесници во реакцијата и конверзијата на бензенот се:

$$C_B = 0; X_B = 1,0; C_M = 0,322 \text{ mol/l};$$

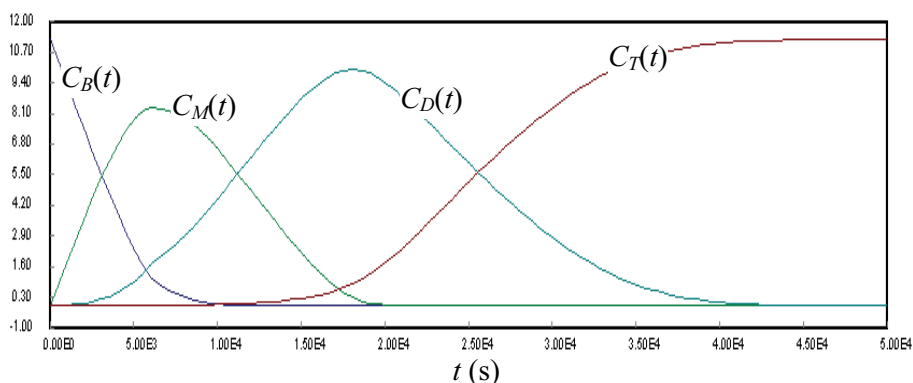
$$C_T = 0,93 \text{ mol/l}; C_C = 0,922 \text{ mol/l}.$$

Потрошувачката на хлор е $Y = 2,054$ (молови хлор/мол бензен), додека распределбата на продуктите е:

$$SMD = 0,032; SMT = 0,346 \text{ и } SDT = 10,79.$$

3) Концентрацијата на хлор во реакционата смеса временски се контролира со неговиот проток. Во овие пресметки протокот на хлор е намален во време кога е постигната максималната концентрација на моноклорбензенот. Во времето кога концентрацијата на дихлорбензенот е максимална, додадената количина хлор е непотребно голема. Но уште едно намалување на протокот на додаван хлор пред да се постигне максимумот на дихлорбензенот би ја снижило неговата концентрација во реакционата смеса.

4) До кое време ќе се одвива реакцијата ќе зависи од тоа кој е саканиот продукт. Распределбата на продуктите исто така е зависна од времето на реакцијата. Во секој случај, со уште подолго време на реакција би се постигнал и максимум на кривата на трихлорбензенот со концентрација колку и почетната на бензенот! Оваа ситуација е прикажана на последниов график.



6. КОМПЛЕКСНИ РЕАКЦИИ ВО ЦЕВЕН РЕАКТОР ВО СТАЦИОНАРЕН РЕЖИМ НА РАБОТА

Еден од основните типови проточни реактори е идеалниот цевен реактор, односно цевниот реактор со клипно течење, реакторот PFR. Ова е типот на реактор кој ќе биде прв избор за реакции во гасна фаза и за производство со големи капацитети. Реакцијата за која ќе биде избран PFR може да биде од секаков тип: проста, неелементарна, комплексна, да претставува мулти-реакционен систем, зависно од потребите. Дизајнот на реакторот или анализата на процесот во постоен реактор, независно од типот на реакцијата, се засновани на равенките за дизајн, односно на молските биланси на учесниците во реакцијата. Во табелата 1 беа претставени молските биланси на учесникот i за двете варијанти во PFR: реакција во течна фаза (константен волуменски проток) и реакција во гасна фаза (променлив волуменски проток поради променлив вкупен број молекули со текот на реакцијата).

Ако во цевниот реактор е поставен фиксен слој од раздробен цврст катализатор и ако каталитичката реакција што ќе се одвива во него е сложена, тогаш за дизајн на таков реактор или за анализа на процесот што се случува во него се користат повеќе модели (види во четвртиот дел). Наједноставниот модел е едnodимензионалниот псевдохомоген модел, кој претпоставува клипно течење на реакционата смеса низ катализаторскиот слој и промени на концентрациите и температурата само во аксијален правец. Случувањата на микроскала (во каталитичката честичка) се изразуваат преку средни концентрации во честичка со примена на факторите на ефективност. Затоа овој модел по својата конструкција е сосема идентичен со моделот на идеалниот хомоген цевен реактор. Разликата е во основата за дефинирање реакционен простор. Тоа е единица волумен кај хомо-

гените цевни реактори наспроти единица маса катализатор, или единица волумен катализаторски слој или единица меѓуфазна површина кај каталитичките реактори. Согласно со оваа дефиниција, во равенката за дизајн на каталитички цевен реактор ќе мора внимателно да се замени изразот за брзина на реакција: и овој израз ќе мора да се однесува на иста основа за дефинирање реакционен простор! Користејќи ја кратенката **PFR** за *цевен хомоген реактор* и **PBR** за *цевен реактор со фиксен слој катализатор*, сè што понатаму ќе биде математички интерпретирано за PFR со мултиреакционен систем ќе се однесува и на PBR со таков систем.

Равенката за дизајн на цевните реактори со мултиреакционен систем, како и за шаржниот реактор, ќе претставува систем од равенки на молските биланси на сите учесници, и тоа и за оние кои се во влезната струја на реакторот, реактантите, и за оние кои ќе се создаваат со реакциите, продуктите. Молските биланси се како што следи:

$$\text{– реакции во течна фаза: } v = v_o = \text{const.}, \quad v_o \frac{dC_i}{dV} = r_i,$$

$$\text{– реакции во гасна фаза: } v \neq \text{const.}, \quad \frac{dF_i}{dV} = r_i.$$

Во равенките на молските биланси r_i е нето-брзина во однос на учесникот i на кој се однесува билансот. Оваа брзина се дефинира со изразот (94) и се определува по веќе покажаната постапка во поглавјето 4.3. **Равенките на молските биланси за сите учесници во сложена реакција во PFR претставуваат систем од N диференцијални равенки, кои се равенките за дизајн на PFR за мултиреакционен систем.**

Компактната, односно векторската форма на равенката за дизајн на PFR, од која ќе се генерира систем од диференцијални равенки согласно со реакционата шема, е со облик:

$$v_o \frac{d}{dV} \mathbf{C} = \mathbf{r} \quad (129) \quad \text{или} \quad \frac{d}{dV} \mathbf{F} = \mathbf{r} \quad (130)$$

каде што: $\mathbf{C}$, $\mathbf{F}$ и $\mathbf{r}$ се вектори на молските концентрации, молските протоци и нето-брзините на реакција и се претставуваат со

колонска матрица од типот $(N \times 1)$ со $i = 1, 2, 3, \dots, N$, согласно со општата стехиометриска равенка $\sum_i \nu_{i,j} A_i = 0$; $j=1,2,3,\dots,R$, со која се составува реакционата шема.

Развиената форма на равенките (129) и (130) се матричните равенки:

$$\nu_o \frac{d}{dV} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ \vdots \\ C_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \\ \vdots \\ r_N \end{pmatrix} \quad (131) \quad \text{и} \quad \frac{d}{dV} \begin{pmatrix} F_1 \\ F_2 \\ F_3 \\ \vdots \\ F_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \\ \vdots \\ r_N \end{pmatrix} \quad (132)$$

Системите од N диференцијални равенки се составуваат согласно со равенките (131) и (132). Такви равенки ќе се однесуваат и на изотермни и на неизотермни процеси, и на случаи со занемарен, и на случаи со вклучен пад на притисокот надолж реакторот. Но дали тие равенки ќе бидат доволни за решавање на секоја од варијантите на изведување на процесот, е друго прашање! За *изотермно* изведување на процесот и под претпоставка за *занемарен пад на притисок* надолж реакторот тие ќе бидат доволни. Инаку кон овие равенки ќе се додаваат равенките на топлинскиот биланс и равенката за падот на притисокот.

За *реакции во течна фаза* се составува следниов систем равенки:

$$\begin{aligned} \nu_o \frac{dC_1}{dV} &\equiv \frac{dC_1}{d\tau} = r_1 = \sum_j r_{1,j} = f_1(T, C_1, C_2, \dots, C_N) \\ \frac{dC_2}{d\tau} &= r_2 = \sum_j r_{2,j} = f_2(T, C_1, C_2, \dots, C_N) \\ \frac{dC_3}{d\tau} &= r_3 = \sum_j r_{3,j} = f_3(T, C_1, C_2, \dots, C_N) \\ &\dots \\ \frac{dC_N}{d\tau} &= r_N = \sum_j r_{N,j} = f_N(T, C_1, C_2, \dots, C_N) \end{aligned} \quad (133)$$

Ако сакаме да ја намалиме димензионалноста на системот диференцијални равенки (133), тогаш го применуваме концептот за досег на реакција, а постапката е иста како што тоа беше покажано за шаржниот реактор. Разликата е во дефиницијата на молската концентрација и во изразувањето на основната стехиометриска корелација. Кај проточните системи за дефинициите на молските концентрации и молските протоци се применуваат равенките (102) и (75).

За јасниџе реакциони системи се составува следниов систем диференцијални равенки:

$$\begin{aligned}\frac{dF_1}{dV} &= r_1 = \sum_j r_{1,j} = f_1(T, P, F_1, F_2, \dots, F_N) \\ \frac{dF_2}{dV} &= r_2 = \sum_j r_{2,j} = f_2(T, P, F_1, F_2, \dots, F_N) \\ \frac{dF_3}{dV} &= r_3 = \sum_j r_{3,j} = f_3(T, P, F_1, F_2, \dots, F_N) \\ &\dots \\ \frac{dF_N}{dV} &= r_N = \sum_j r_{N,j} = f_N(T, P, F_1, F_2, \dots, F_N)\end{aligned}\quad (134)$$

Равенките (134) ги подразбираат изразите (75), (103) и (109- F_i), како и равенката за сумирање, $\sum_i F_i = F_T$.

Димензионалноста на системот диференцијални равенки (134) може да се намали. Основата за тоа **како се намалува димензионалноста на системот од диференцијални равенки за PFR** е аналогна на прикажаната за шаржен реактор (види го поглавјето 5.2, равенките (117) до (128)). Сега основната стехиометриска корелација изразена преку молските протоци за општ учесник i , равенката (75), ја диференцираме во однос на волуменот:

$$F_i - F_{i0} = \sum_{j=1}^R v_{i,j} \xi_j \quad (75)$$

$$\frac{dF_i}{dV} = \sum_j v_{i,j} \frac{d\xi_j}{dV} \quad (135)$$

Потоа равенката (135) ја комбинираме со диференцијалната равенка на молскиот биланс за истиот учесник (една равенка како равенките (134)):

$$\frac{dF_i}{dV} = r_i = \sum_j r_{i,j}, \quad (136)$$

и како резултат на комбинацијата на равенките (135) и (136) се добива:

$$\frac{dF_i}{dV} = \sum_j v_{i,j} \frac{d\xi_j}{dV} = \sum_j r_{i,j}. \quad (137)$$

Во равенството (137) $\sum_j r_{i,j}$ го множиме со $\frac{v_{i,j}}{v_{i,j}}$ и ја разгледуваме еднаквоста помеѓу членовите со сумите:

$$\sum_j v_{i,j} \frac{d\xi_j}{dV} = \sum_j v_{i,j} \frac{r_{i,j}}{v_{i,j}}. \quad (138)$$

Равенството (138) можеме да го напишеме и вака:

$$\sum_j v_{i,j} \left(\frac{d\xi_j}{dV} - \frac{r_{i,j}}{v_{i,j}} \right) = 0. \quad (139)$$

Равенката на сумите по j (139) може да се напише за секое i . Според тоа, ќе имаме N верзии на равенката (139)!

Ако го избереме, на пример, учесникот $A_i \equiv A$, кој се појавува, на пример, само во реакцијата j , равенката (139) ќе изгледа вака:

$$\sum_j v_{A,j} \left(\frac{d\xi_j}{dV} - \frac{r_{A,j}}{v_{A,j}} \right) \equiv v_{A,j} \left(\frac{d\xi_j}{dV} - \frac{r_{A,j}}{v_{A,j}} \right) = 0. \quad (140)$$

За да биде задоволена равенката (140), бидејќи $\nu_{A,j} \neq 0$, следува дека со нула може да се изедначи само:

$$\frac{d\xi_j}{dV} - \frac{r_{A,j}}{\nu_{A,j}} = 0. \quad (141)$$

Применувајќи ја релацијата за брзините (100),

$$\frac{r_{i,j}}{\nu_{i,j}} = R_j,$$

во еднаквоста (141), се добива равенка која веќе нема да се однесува на индивидуален учесник во сложената реакција:

$$\frac{d\xi_j}{dV} = R_j. \quad (142)$$

Еднаквоста односно диференцијалната равенка (142) може да се изведе за секоја индивидуална реакција j во разгледувана сложена реакциона шема:

$$\frac{d\xi_j}{dt} = R_j; \quad j = 1, 2, \dots, R. \quad (143)$$

За изразување на брзината на индивидуална реакција R_j како зависност од температурата и концентрациите ќе се примени релацијата за брзините (100) или (101):

$$\frac{r_{i,j}}{\nu_{i,j}} = \frac{r_{k,j}}{\nu_{k,j}} = R_j = f(T, C_1, C_2, \dots).$$

Целта е да се покаже како да се редуцира димензионалноста на системот од N диференцијални равенки како што се равенките (134)! Бидејќи овие равенки се применливи и за системи со константен и за системи со променлив волуменски проток, тие беа избрани за поставената цел. Што добивме? Равенката (143) применета на секоја реакција во разгледувана реакциона шема најдиректно ќе создаде систем со најмал број равенки – R диференцијални равенки, колку што се и реакции, наместо N равенки, колку што се учесници во сложената реакција!

Компактната форма на равенките (143) е аналогна на равенката за шаржен реактор (127):

$$\frac{d}{dV}\xi = \mathbf{R}, \quad (144)$$

каде што ξ и $\mathbf{R}$ се вектори на досегот и брзината на реакциите и се претставуваат со колонска матрица од типот $(R \times 1)$ со $j = 1, 2, 3, \dots, R$, согласно со општата стехиометриска равенка, $\sum_i \nu_{i,j} A_i = 0$; $j=1, 2, 3, \dots, R$ со која се составува реакционата шема.

Развиената форма на равенката (144) е матричната равенка

$$\frac{d}{dV} \begin{pmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \\ \xi_3 \\ \vdots \\ \xi_R \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \\ \vdots \\ R_R \end{pmatrix} \quad (145)$$

од која се составува систем диференцијални равенки како што се равенките (143).

Забелешка: Согласно со стехиометриската корелација (75), досегот на реакција ξ_j , кој било, за реакциите изведени во проточните реактори, има димензии како молски проток!

Заклучоци:

1) Со равенките (143) се определува најмалата димензионалност на системот од диференцијални равенки кои го опишуваат текот на комплексната реакција во **PFR**. Следува: најмалата димензионалност е колку што е бројот на реакциите во разгледуваната реакциона шема, R , односно: **димензионалноста на системот од N диференцијални равенки на молските биланси се редуцира на системот од најмалку R диференцијални равенки кои ја опишуваат промената на досегот на индивидуална реакција со пологбата во реакторот!** И уште нешто: Во

функционалната форма за брзината на реакцијата, r_{ij} , во однос на кој било учесник i во реакцијата j (равенките (143)), молските концентрации се заменуваат со досегот на реакциите согласно со изразот (103) и корелацијата (75)!

2) Намалувањето на димензионалноста на системите равенки (130)/(134), или на аналоген начин и на равенките (129)/(133), не е секогаш неопходно. Со расположливите софтвери за решавање на системи од обични диференцијални равенки, бројот на равенките не е најважната работа! Тие не прават ограничување во таа смисла. Од друга страна, намалената димензионалност на системот од диференцијални равенки бара неопходно уште N дополнителни алгебарски равенки кои ги изразуваат N -те молски концентрации или N -те молски протоци преку досегот на индивидуалните реакции. Проблемот е уште покомплексен кога се работи за реакции во гасна фаза со променлив волуменски проток, за кој исто така ќе биде потребна уште една алгебарска равенка! Кога сепак се инсистира на систем од најмал број диференцијални равенки, тоа е повеќе за да се создаде чувство за текот на реакциите во комплексен систем, отколку да се симплифицира пресметковната процедура!

3) Кога се анализира сложена реакција во течна фаза во PFR или пак реакторот се дизајнира, треба да се избираат равенките (133). Овие равенки можат да се применат и за сложена реакција во гасна фаза, но само ако таа се одликува со $\sum_i \sum_j v_{i,j} = 0$ и се изведува изотермно. Равенките (134) ќе се изберат за реакциите во гасна фаза со променлив вкупен број молекули, $\sum_i \sum_j v_{i,j} \neq 0$. Овие равенки се и препорачливи, бидејќи

не прават ограничувања ниту во смисла на условите на изведување на реакцијата ниту на нејзините карактеристики.

4) Сумирајќи досега, потребните равенки за дизајн на PFR во кој ќе се одвива сложена реакција во изотермни услови се: молските биланси на сите учесници, брзинските изрази во однос на секој учесник во секоја реакција и стехиометријата во функција и на кинетиката и на молските биланси!

5) Накусо, алгоритам за изотермен PFR со сложена реакција:

а) Молски биланси:

$$v = \text{const.}; v \neq \text{const.}, \quad \frac{dF_i}{dV} = r_i, \quad i = 1, 2, 3, \dots, N. \quad (134)$$

$$v = v_o = \text{const.}, \quad v_o \frac{dC_i}{dV} = r_i, \quad i = 1, 2, 3, \dots, N. \quad (133)$$

Врската помеѓу равенките (134) и (133) е следнава:

$$v = v_o = \text{const.}, \quad C_i = \frac{F_i}{v} \equiv \frac{F_i}{v_o}; \quad \frac{dF_i}{dV} = v_o \frac{dC_i}{dV}$$

б) Брзински израз: $T = \text{const.}, \quad r_{i,j} = r_{i,j}(C_1, C_2, \dots, C_i, \dots)$

в) Стехиометрија: $r_i = \sum_j r_{i,j} \quad (94)$

$$\frac{r_{i,j}}{v_{i,j}} = \frac{r_{k,j}}{v_{k,j}} \quad (101)$$

г) Стехиометрија: $\sum_i F_i = F_T$

д) Стехиометрија:

– реакција во течна фаза и гасна фаза со $\sum_i \sum_j v_{i,j} = 0$:

$$C_i = \frac{F_i}{v_o}$$

– реакција во гасна фаза:

$$T = \text{const.}; \Delta P \approx 0; v \neq v_o$$

$$C_i = \frac{F_i}{v} = \frac{F_i}{v_o F_T / F_{T0}} = C_{T0} \frac{F_i}{F_T}$$

б) За изотермен PBR со сложена реакција важат сите поставки како за PFR! Ако реакциониот простор е дефиниран како единица волумен катализаторски слој, тогаш сите равенки и изрази се формално исти. Оваа варијанта подразбира брзински израз кој, исто така, се однесува на единица волумен катализаторски слој. Ако реакциониот простор е дефиниран со единица маса катализатор, што е најчесто случај, тогаш во сите равенки волуменот треба да се замени со масата на катализаторот и димензионално да се средат. Во оваа варијанта се подразбира дека и брзината на реакцијата се однесува на единица маса катализатор. Еве како гореприкажаниот алгоритам ќе се примени на PBR со масата на катализаторот како единица за реакционен простор:

а) Молски биланси:

$$v = \text{const.}; v \neq \text{const.}, \quad \frac{dF_i}{dW} = r_i^m, \quad i = 1, 2, 3, \dots, N. \quad (146)$$

$$v = v_o = \text{const.}, \quad v_o \frac{dC_i}{dW} = r_i^m, \quad i = 1, 2, 3, \dots, N. \quad (147)$$

б) Брзински израз:

$$T = \text{const.},$$

$$r_{i,j}^m = r_{i,j}^m(C_1, C_2, \dots, C_i, \dots) \text{ (mol/(kg}_{\text{кат.}}\text{s).}$$

в) Стехиометрија*:
$$r_i = \sum_j r_{i,j} \quad (94)$$

$$\frac{r_{i,j}}{v_{i,j}} = \frac{r_{k,j}}{v_{k,j}} \quad (101)$$

г) Стехиометрија:
$$\sum_i F_i = F_T$$

* Релациите за нето-брзината и брзините во иста реакција се исти како за хомогени сложени реакции, затоа не се запишани со индексот „m“!

д) Стехиометрија:

– реакција во течна фаза и гасна фаза со $\sum_i \sum_j \nu_{i,j} = 0$:

$$C_i = \frac{F_i}{\nu_o}$$

– реакција во гасна фаза:

$$T = \text{const.}; \Delta P \approx 0; \nu \neq \nu_o$$

$$C_i = \frac{F_i}{\nu} = \frac{F_i}{\nu_o F_T / F_{T_o}} = C_{T_o} \frac{F_i}{F_T}$$

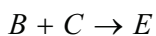
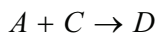
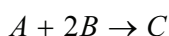
6.1. Примери за комплексни реакции во PFR

Пример 1

Во овој пример се разгледува иста комплексна реакција во гасна фаза како во примерот во поглавјето 5.1, но изведена во PFR!

Реакционата шема и брзинските изрази се следниве:

Реакциона шема:



Брзински изрази:

$$(-r_{A,1}) = k_1 C_A$$

$$(-r_{A,2}) = k_2 C_A C_C$$

$$(-r_{B,3}) = k_3 C_C$$

Потребно е да се состави систем од диференцијални равенки кои ја опишуваат промената на составот на реакционата смеса од влезот до излезот од реакторот, за изотермно одвивање на реакцијата.

Решение:

Варијанта 1: Реакцијата е во гасна фаза со очигледен променлив вкупен број молови и затоа се определуваме за молските биланси на сите учесници во реакцијата, односно за систем од диференцијални равенки како равенките (134). Бројот на равен-

ките е $N = 5$: 5 молски биланси за A , B , C , D и E . Како последица на променливиот вкупен број молови ќе се менува волуменскиот проток на реакционата смеса и ќе треба да се внимава при изразување на концентрациите во брзинските изрази.

Сега ја следиме прикажаната процедура:

а) Молски биланси:

$$\begin{aligned}\frac{dF_A}{dV} &= r_A = \sum_j r_{A,j} \\ \frac{dF_B}{dV} &= r_B = \sum_j r_{B,j} \\ \frac{dF_C}{dV} &= r_C = \sum_j r_{C,j} \\ \frac{dF_D}{dV} &= r_D = \sum_j r_{D,j} \\ \frac{dF_E}{dV} &= r_E = \sum_j r_{E,j}\end{aligned}\tag{1}$$

б) Брзински изрази: Брзината на секоја од трите реакции, независно на кој учесник се однесува или пак е нето-брзина, ќе биде со форма:

$$T = \text{const.}, \quad r_{i,j} = r_{i,j}(C_1, C_2, \dots, C_i, \dots)$$

в) Стехиометрија: $r_i = \sum_j r_{i,j}$

$$\frac{r_{i,j}}{\nu_{i,j}} = \frac{r_{k,j}}{\nu_{k,j}}$$

Со чекорите б) и в) се дефинираат брзините на секој учесник во секоја реакција, $r_{i,j}$, и нето-брзините, r_i , исто така за секој учесник (види го примерот во поглавјето 5.1). Тука се претставени само нето-брзините:

$$\begin{aligned}
 r_A &= \sum_j r_{A,j} = r_{A,1} + r_{A,2} = (-k_1 C_A) + (-k_2 C_A C_C) \\
 r_B &= \sum_j r_{B,j} = r_{B,1} + r_{B,3} = 2(-k_1 C_A) + (-k_3 C_C) \\
 r_C &= \sum_j r_{C,j} = r_{C,1} + r_{C,2} + r_{C,3} = k_1 C_A + (-k_2 C_A C_C) + (-k_3 C_C) \\
 r_D &= \sum_j r_{D,j} = r_{D,2} = k_2 C_A C_C \\
 r_E &= \sum_j r_{E,j} = r_{E,3} = k_3 C_C
 \end{aligned} \tag{2}$$

Со замена на нето-брзините (2) во диференцијалните равенки на молските биланси (1) се добива следниов систем равенки што ќе се решава:

$$\begin{aligned}
 \frac{dF_A}{dV} &= -k_1 C_A - k_2 C_A C_C \\
 \frac{dF_B}{dV} &= -2k_1 C_A - k_3 C_C \\
 \frac{dF_C}{dV} &= k_1 C_A - k_2 C_A C_C - k_3 C_C \\
 \frac{dF_D}{dV} &= k_2 C_A C_C \\
 \frac{dF_E}{dV} &= k_3 C_C
 \end{aligned} \tag{3}$$

Петте диференцијални равенки (3) ја опишуваат промената на 5-те молски протоци со положбата во реакторот. За да се решат, треба да се постават *гранични услови*, а тоа главно значи дефинирање на молските протоци на сите пет учесници на влезот во реакторот. Во улога на реактанти кои ќе се додаваат на влезот во реакторот се *A* и *B*, од што следува:

$$V=0; \quad F_A = F_{Ao}; \quad F_B = F_{Bo}; \quad F_{Co} = F_{Do} = F_{Eo} = 0. \tag{4}$$

Во равенките (3) и во изразите за нето-брзините (2) се појавуваат молските протоци на сите учесници и молските концентрации на *A* и *C*. Тие сите треба да бидат изразени или преку

молските протоци или преку молските концентрации! Се определуваме за молските протоци и ги проследуваме двата наредни чекора:

$$\begin{aligned} \text{г) Стехеиометрија: } \sum_i F_i &= F_T \\ F_T &= F_A + F_B + F_C + F_D + F_E \end{aligned} \quad (5)$$

д) Стехеиометрија:

$$\begin{aligned} T &= \text{const.}; \Delta P \approx 0; \nu \neq \nu_o \\ C_i &= \frac{F_i}{\nu} = \frac{F_i}{\nu_o F_T / F_{To}} = C_{To} \frac{F_i}{F_T} \\ C_{io} &= F_{io} \nu_o; \quad C_{To} = \Sigma C_{io} \\ C_A &= C_{To} \frac{F_A}{F_T}; \quad C_C = C_{To} \frac{F_C}{F_T}, \quad C_{To} = C_{Ao} + C_{Bo} \end{aligned} \quad (6)$$

или

$$C_A = \frac{F_A}{\nu}; \quad C_C = \frac{F_C}{\nu}; \quad \nu = \nu_o \frac{F_T}{F_{To}}. \quad (6)$$

Концентрациите на B , D и E не се појавуваат во брзинските изрази! Ако сакаме информација и за овие концентрации, ќе се дефинираат на ист начин како за A и C , изразите (6).

Во конкретен пример со нумерички вредности, на крајот е потребно само да се избере солвер за диференцијални равенки и да се состави потребната програма. Покрај диференцијалните равенки (3) и експлицитните изрази (5) и (6) се внесуваат и нумеричките вредности за величините што ја дефинираат влезната смеса на реакторот и брзинските константи. Граничните услови (4) и крајот на интегрирањето се подразбираат.

Како резултат на решавањето на равенките (3) се добива информација за тоа како се менуваат вредностите на молските протоци на сите пет учесници во разгледуваната комплексна реакција со положбата во реакторот. Овој проблем може да се разгледува од два аспекта:

1) Кога имаме на располагање реактор чиј волумен е познат, V , се пресметува што со тој реактор може да се постигне на неговиот излез, односно какви ќе бидат вредностите на молските протоци на сите учесници на излезот од реакторот.

2) Кога немаме реактор на располагање и треба да го димензионираме, тогаш задаваме што сакаме да добиеме на излезот од реакторот, па го пресметуваме потребниот волумен.

Честопати и во двата аспекта, за процена на решението на равенките или пак како проектна варијабла се користи степенот на конверзија на клучниот реактант. Во разгледуваниот пример да земеме дека тоа е реактантот A . Дефиницијата за степен на конверзија во проточни системи е дадена со изразот (38₂):

$$X_A = \frac{F_{Ao} - F_A}{F_{Ao}}. \quad (7)$$

Ако го разгледуваме решението на равенките (3) од првиот аспект, тогаш пресметаниот молски проток на A на излезот од реакторот со познат волумен го заменуваме во дефиницијата за степен на конверзија (7) и констатираме каква конверзија сме постигнале со тој реактор. Ако пак сме заинтересирани за вториот аспект, тогаш од зададената вредност за степенот на конверзија се пресметува F_A и потоа равенките се решаваат до постигнување таква вредност на излезниот молски проток на A . Волуменот на реакторот со кој ќе се постигне таа зададена вредност за F_A ќе биде решението што се бара.

Прикажаната постапка е со систем од молски биланси со најголема димензионалност, но одговорот $F_i(V)$ се добива на најдиректен начин.

Варијанта 2: Ако се обидеме да ја редуцираме димензионалноста на системот равенки (3) само на равенките на молските биланси на A и C , што го сугерира фактот дека во брзинските изрази се појавуваат само тие концентрации, брзо ќе сфатиме дека тоа е невозможно, бидејќи во дефиницијата за C_i се појавува F_T , а во F_T се и F_B и F_D и F_E !

Затоа во оваа варијанта ќе го прикажеме решението со редуциран систем диференцијални равенки како што се равен-

ките (143). Со директна примена на овие равенки врз трите реакции во разгледуваната реакциона шема се добива систем од три диференцијални равенки кои ја опишуваат промената на досегот на секоја реакција со положбата во реакторот:

$$\begin{aligned}\frac{d\xi_1}{dV} &= R_1 \\ \frac{d\xi_2}{dV} &= R_2 \\ \frac{d\xi_3}{dV} &= R_3\end{aligned}\quad (8)$$

Релацијата за брзините (100) ќе се примени на секоја реакција. Притоа за $r_{i,j}$ во секоја индивидуална реакција го избираме брзинскиот израз на учесникот во однос на кој е дадена брзината на таа реакција! Еве како:

$$\begin{aligned}\frac{r_{i,1}}{\nu_{i,1}} &\equiv \frac{r_{A,1}}{\nu_{A,1}} = R_1 \Rightarrow R_1 = \frac{r_{A,1}}{-1} = -r_{A,1} = k_1 C_A \\ \frac{r_{i,2}}{\nu_{i,2}} &\equiv \frac{r_{A,2}}{\nu_{A,2}} = R_2 \Rightarrow R_2 = \frac{r_{A,2}}{-1} = -r_{A,2} = k_2 C_A C_C \\ \frac{r_{i,3}}{\nu_{i,3}} &\equiv \frac{r_{B,3}}{\nu_{B,3}} = R_3 \Rightarrow R_3 = \frac{r_{B,3}}{-1} = -r_{B,3} = k_3 C_C\end{aligned}\quad (9)$$

За да го решиме системот од 3-те диференцијални равенки (8), покрај комбинирањето со брзините (9), потребно е да се дефинираат граничните услови, но и да се изразат молските концентрации како зависимости од ξ_1 , ξ_2 и ξ_3 ! Граничните услови се:

$$V = 0: \quad \xi_1 = 0; \quad \xi_2 = 0; \quad \xi_3 = 0. \quad (10)$$

Стехиометриската таблица ќе ја составиме со примена на основната стехиометриска корелација (75) и на сите потребни изрази за дефинирање молска концентрација во гасни реакциони системи со променлив волуменски проток!

Со примена на основната стехиометриска корелација (75) молските протоци на сите учесници ги изразуваме како функција од досегот на реакциите:

$$\begin{aligned}
 F_A - F_{Ao} &= \sum_{j=1}^3 \nu_{A,j} \xi_j = -\xi_1 - \xi_2 ; & F_A &= F_{Ao} - \xi_1 - \xi_2 \\
 F_B - F_{Bo} &= \sum_{j=1}^3 \nu_{B,j} \xi_j = -2\xi_1 - \xi_3 ; & F_B &= F_{Bo} - 2\xi_1 - \xi_3 \\
 F_C - F_{Co} &= \sum_{j=1}^3 \nu_{C,j} \xi_j = \xi_1 - \xi_2 - \xi_3 ; & F_C &= \xi_1 - \xi_2 - \xi_3 \\
 F_D - F_{Do} &= \sum_{j=1}^3 \nu_{D,j} \xi_j = \xi_2 ; & F_D &= \xi_2 \\
 F_E - F_{Eo} &= \sum_{j=1}^3 \nu_{E,j} \xi_j = \xi_3 ; & F_E &= \xi_3
 \end{aligned}$$

равенки (11)

Вкупниот молски проток се добива со сумирање на равенките (11):

$$\begin{aligned}
 F_T &= \sum_i F_i = \sum_i F_{io} + \sum_i \left(\sum_j \nu_{i,j} \xi_j \right) \\
 F_T &= F_A + F_B + F_C + F_D + F_E \\
 F_T &= F_{Ao} + F_{Bo} - (2\xi_1 + \xi_2 + \xi_3) \\
 F_T &= F_{To} - (2\xi_1 + \xi_2 + \xi_3)
 \end{aligned}$$

(12)

Следно е да се дефинира променливиот волуменски проток. За изотермна работа на реакторот и со занемарен пад на притисокот волуменскиот проток ќе се менува само поради промена на вкупниот број молови со случувањето на реакцијата. За да процениме колку голема е промената, ќе го извршиме следново сумирање: $\sum_i \left(\sum_j \nu_{i,j} \right)_{\xi_1=\xi_2=\xi_3=1,0} = -4$.

Како што се гледа, секое занемарување на промената на волуменскиот проток би дало погрешни резултати! Со примена на равенката (104) за изотермни услови и занемарен пад на притисокот,

$$v = v_o \frac{F_T}{F_{To}} = v_o \left(1 + \frac{\sum_i \sum_j \nu_{i,j} \xi_j}{F_{To}} \right) = v(v_o, \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_j \dots),$$

и изразот (12) за вкупниот молски проток, за променливиот волуменски проток ќе се добие следниов израз:

$$v = v_o \left(1 - \frac{(2\xi_1 + \xi_2 + \xi_3)}{F_{To}} \right). \quad (13)$$

Изразите за молските концентрации за секој учесник во сложената реакција се добиваат со примена на дефиницијата (103) и равенките (11) и (13):

$$\begin{aligned} C_A &= \frac{F_A}{v} = \frac{F_{Ao} - \xi_1 - \xi_2}{v_o \left(1 - \frac{(2\xi_1 + \xi_2 + \xi_3)}{F_{To}} \right)} = C_{To} \frac{F_{Ao} - (\xi_1 + \xi_2)}{(F_{To} - (2\xi_1 + \xi_2 + \xi_3))} \equiv C_{To} \frac{F_A}{F_T} \\ C_B &= \frac{F_B}{v} = \frac{F_{Bo} - 2\xi_1 - \xi_3}{v_o \left(1 - \frac{(2\xi_1 + \xi_2 + \xi_3)}{F_{To}} \right)} = C_{To} \frac{F_{Bo} - (2\xi_1 + \xi_3)}{(F_{To} - (2\xi_1 + \xi_2 + \xi_3))} \equiv C_{To} \frac{F_B}{F_T} \\ C_C &= \frac{F_C}{v} = \frac{\xi_1 - \xi_2 - \xi_3}{v_o \left(1 - \frac{(2\xi_1 + \xi_2 + \xi_3)}{F_{To}} \right)} = C_{To} \frac{\xi_1 - \xi_2 - \xi_3}{(F_{To} - (2\xi_1 + \xi_2 + \xi_3))} \equiv C_{To} \frac{F_C}{F_T} \\ C_D &= \frac{F_D}{v} = \frac{\xi_2}{v_o \left(1 - \frac{(2\xi_1 + \xi_2 + \xi_3)}{F_{To}} \right)} = C_{To} \frac{\xi_2}{(F_{To} - (2\xi_1 + \xi_2 + \xi_3))} \equiv C_{To} \frac{F_D}{F_T} \\ C_E &= \frac{F_E}{v} = \frac{\xi_3}{v_o \left(1 - \frac{(2\xi_1 + \xi_2 + \xi_3)}{F_{To}} \right)} = C_{To} \frac{\xi_3}{(F_{To} - (2\xi_1 + \xi_2 + \xi_3))} \equiv C_{To} \frac{F_E}{F_T} \end{aligned}$$

изрази (14)

Вкупната молска концентрација е сумата од изразите (14):

$$C_T = \sum_i C_i = C_{To} \frac{F_{To} - (2\xi_1 + \xi_2 + \xi_3)}{(F_{To} - (2\xi_1 + \xi_2 + \xi_3))} \equiv C_{To} \quad (15)$$

Како што се гледа од изразот (15), вкупната молска концентрација е иста со вкупната молска концентрација на влезот во реакторот! Ова е така само кога условите се изотермни и кога нема промена на притисокот надолж реакторот!

Сега можеме на табеларен начин да ја претставиме стехиометриската таблица за овој пример, а тоа е табелата 4:

Табела 4

Реакциона шема: $A + 2B \rightarrow C$ $A + C \rightarrow D$ $B + C \rightarrow E$ Брзински изрази: $(-r_{A,1}) = k_1 C_A$ $(-r_{A,2}) = k_2 C_A C_C$ $(-r_{B,3}) = k_3 C_C$ Услови: $T = \text{const.}$ и $\Delta P \approx 0$			
Учесник во реакци- ите	F_{i0}	$F_i(\xi_1, \xi_2, \xi_3)$	$C_i = \frac{n_i}{V}$ (изрази (14))
A	F_{A0}	$F_A = F_{A0} - \xi_1 - \xi_2$	(14)– A
B	F_{B0}	$F_B = F_{B0} - 2\xi_1 - \xi_3$	(14)– B
C	0	$F_C = \xi_1 - \xi_2 - \xi_3$	(14)– C
D	0	$F_D = \xi_2$	(14)– D
E	0	$F_E = \xi_3$	(14)– E
Σ	$F_{T0} = F_{A0} + F_{B0}$	$F_T = F_{T0} - (2\xi_1 + \xi_2 + \xi_3)$	$C_T = \sum_i C_i = C_{T0}$

На крајот комбинираме стехиометрија+кинетика+равенки за дизајн, односно комбинацијата на равенките (8) со изразите (9) и изразите (14) за A и C ќе ги даде равенките:

$$\begin{aligned}\frac{d\xi_1}{dV} &= k_1 C_A = k_1 C_{To} \frac{F_{Ao} - (\xi_1 + \xi_2)}{(F_{To} - (2\xi_1 + \xi_2 + \xi_3))} \\ \frac{d\xi_2}{dV} &= k_2 C_A C_C = k_2 C_{To}^2 \frac{[F_{Ao} - (\xi_1 + \xi_2)][\xi_1 - \xi_2 - \xi_3]}{(F_{To} - (2\xi_1 + \xi_2 + \xi_3))^2} \quad (15) \\ \frac{d\xi_3}{dV} &= k_3 C_C = k_3 C_{To} \frac{\xi_1 - \xi_2 - \xi_3}{(F_{To} - (2\xi_1 + \xi_2 + \xi_3))}\end{aligned}$$

За да се решат равенките (15), ќе се примени условот (10), но ќе треба да се дефинираат и молските протоци и волуменскиот проток на влезот во реакторот:

$$V=0; \quad \xi_1=\xi_2=\xi_3=0; \quad F_{To}=F_{Ao}+F_{Bo}; \quad v=v_o.$$

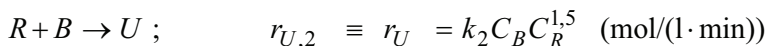
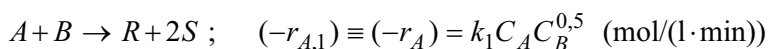
Како одговор се добива информацијата за $\xi_1(V)$, $\xi_2(V)$ и $\xi_3(V)$. Иако бројот на равенките е со најмала димензионалност, бројот на информациите е исто таков! Ако сакаме информација за промената на молските протоци или молските концентрации или волуменскиот проток со положбата во реакторот, тогаш за сите нив во програмата што се пишува во солверот за диференцијални равенки ќе треба да се додадат дополнителни експлицитни изрази.

Конечно, дали и со оваа варијанта ќе пресметуваме потребен волумен на реакторот за да се постигне сакан излез од него или пак имаме на располагање реактор со волумен V , па ќе пресметуваме што со тој реактор можеме да постигнеме на излезот, е прашање на околностите.

А тоа дали ќе го решаваме проблемот како варијантата 1 или варијантата 2, е прашање на определба или вкус!

Пример 2

Сложена реакција во гасна фаза се изведува изотермно изобарно во PFR. Реакционата шема и кинетика се следните:



Саканиот продукт е R . Да се пресмета потребниот волумен на реакторот за максимална излезна концентрација на R . Дали потребниот волумен на реакторот за максимална излезна концентрација на R е и потребен волумен за максимален принос на R во однос на лимитирачкиот реактант A ?

Другите потребни податоци за решавање на проблемот се:

$$F_{Ao} = 2 \text{ mol/min}; F_{Bo} = 3 \text{ mol/min}; F_{Ro} = F_{So} = F_{Uo} = 0;$$

$$\nu_o = 45 \text{ l/min}; k_1 = 50 \text{ (l/mol)}^{0,5} \text{ min}^{-1}; k_2 = 500 \text{ (l/mol)}^{1,5} \text{ min}^{-1}.$$

Решение:

Проблемот ќе го решиме со примена на молските биланси за сите учесници во реакцијата, како равенките (134). Се определуваме за овие равенки затоа што резултатот што се бара се добива најдиректно! Бројот на равенките е $N = 5$: 5 молски биланси за A , B , R , S и U . Согласно со равенките (134) се составува следниов систем од 5 обични диференцијални равенки:

$$\begin{aligned} \frac{dF_A}{dV} &= r_A = \sum_j r_{A,j} \\ \frac{dF_B}{dV} &= r_B = \sum_j r_{B,j} \\ \frac{dF_R}{dV} &= r_R = \sum_j r_{R,j} \\ \frac{dF_S}{dV} &= r_S = \sum_j r_{S,j} \\ \frac{dF_U}{dV} &= r_U = \sum_j r_{U,j} \end{aligned} \quad (1)$$

Следниот чекор е примена на стехиометријата со цел определување на нето-брзините на секој индивидуален учесник. Тоа се изразот (94) и релацијата (101):

$$r_A = \sum_j r_{A,j} = r_{A,1} \equiv r_A = -k_1 C_A C_B^{0,5} \equiv -R_1 \quad (2)-A$$

$$r_B = \sum_j r_{B,j} = r_{B,1} + r_{B,2}$$

$$\frac{r_{B,1}}{\nu_{B,1}} = \frac{r_{A,1}}{\nu_{A,1}} \Rightarrow r_{B,1} = \frac{-1}{-1} r_{A,1} = r_{A,1} = -k_1 C_A C_B^{0,5}$$

$$\frac{r_{B,2}}{\nu_{B,2}} = \frac{r_{U,2}}{\nu_{U,2}} \Rightarrow r_{B,2} = \frac{-1}{1} r_{U,2} = -r_{U,2} = -k_2 C_B C_R^{1,5}$$

$$r_B = -k_1 C_A C_B^{0,5} - k_2 C_B C_R^{1,5} \quad (2)-B$$

$$r_R = \sum_j r_{R,j} = r_{R,1} + r_{R,2}$$

$$\frac{r_{R,1}}{\nu_{R,1}} = \frac{r_{A,1}}{\nu_{A,1}} \Rightarrow r_{R,1} = \frac{1}{-1} r_{A,1} = -r_{A,1} = k_1 C_A C_B^{0,5}$$

$$\frac{r_{R,2}}{\nu_{R,2}} = \frac{r_{U,2}}{\nu_{U,2}} \Rightarrow r_{R,2} = \frac{-1}{1} r_{U,2} = -r_{U,2} = -k_2 C_B C_R^{1,5}$$

$$r_R = k_1 C_A C_B^{0,5} - k_2 C_B C_R^{1,5} \quad (2)-R$$

$$r_S = \sum_j r_{S,j} = r_{S,1} \equiv r_S$$

$$\frac{r_{S,1}}{\nu_{S,1}} = \frac{r_{A,1}}{\nu_{A,1}} \Rightarrow r_{S,1} = \frac{2}{-1} r_{A,1} = -2r_{A,1} = 2k_1 C_A C_B^{0,5}$$

$$r_S = 2k_1 C_A C_B^{0,5} \quad (2)-S$$

$$r_U = \sum_j r_{U,j} = r_{U,2} \equiv r_U = k_2 C_B C_R^{1,5} \equiv R_2 \quad (2)-U$$

Комбинацијата од молските биланси (1) и нето-брзините (2) ќе го даде следниов систем од 5 диференцијални равенки:

$$\begin{aligned}\frac{dF_A}{dV} &= -k_1 C_A C_B^{0,5} \\ \frac{dF_B}{dV} &= -k_1 C_A C_B^{0,5} - k_2 C_B C_R^{1,5} \\ \frac{dF_R}{dV} &= k_1 C_A C_B^{0,5} - k_2 C_B C_R^{1,5} \\ \frac{dF_S}{dV} &= 2k_1 C_A C_B^{0,5} \\ \frac{dF_U}{dV} &= k_2 C_B C_R^{1,5}\end{aligned}\quad (3)$$

Граничниот услов за решавање на равенките (3) се дефинира со влезната смеса во реакторот:

$$\begin{aligned}V = 0: F_{Ao} &= 2 \text{ mol/min}; F_{Bo} = 3 \text{ mol/min}; \\ F_{Ro} &= F_{So} = F_{Uo} = 0.\end{aligned}\quad (4)$$

На крајот, потребно е молските концентрации во брзинските изрази, односно во равенките (3), да се изразат преку молските протоци. Изразите (103) и (104) ќе се применат за сите концентрации:

$$C_i = \frac{F_i}{v}$$

$$T = \text{const.}; \Delta P \approx 0: v = v_o \frac{F_T}{F_{To}}. \quad (5)$$

$$C_A = \frac{F_A}{v}; C_B = \frac{F_B}{v}; C_R = \frac{F_R}{v}; C_S = \frac{F_S}{v}; C_U = \frac{F_U}{v}. \quad (6)$$

Равенката за вкупниот молски проток е:

$$F_T = \sum_i F_i = F_A + F_B + F_R + F_S + F_U. \quad (7)$$

Бидејќи се бара и максималниот општ принос на саканиот продукт R , дефиницијата (33) ќе ја примениме на следниов начин:

$$\bar{Y}_R = \frac{F_R}{F_{Ao} - F_A} . \quad (7)$$

Во солверот за диференцијални равенки во POLYMATH се внесуваат диференцијалните равенки (3), експлицитните изрази (6), (7) и (8) и граничните услови (4). Се задаваат вредности за волуменот сè додека не се добие максимална вредност за молскиот проток или концентрација на R . Се анализираат и вредностите за општиот принос. 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>
V	0	0	20	20
Fa	2	0.1361306	2	0.1361306
Fb	3	0.5615375	3	0.5615375
Fr	0	0	1.3066053	1.2892763
Fs	0	0	3.7277389	3.7277389
Fu	0	0	0.5745931	0.5745931
Fto	5	5	5	5
Ft	5	5	6.3066144	6.2892763
vo	45	45	45	45
v	45	45	56.75953	56.603487
Cb	0.0666667	0.0099205	0.0666667	0.0099205
k1	50	50	50	50
k2	500	500	500	500
Cr	0	0	0.0230202	0.0227773
Ca	0.0444444	0.002405	0.0444444	0.002405
ra	-0.5737753	-0.5737753	-0.0119771	-0.0119771
rb	-0.5737753	-0.5737753	-0.0290285	-0.0290285
rr	0.5737753	-0.0050743	0.5737753	-0.0050743
rs	1.1475506	0.0239541	1.1475506	0.0239541
ru	0	0	0.0413849	0.0170514
Cs	0	0	0.0658571	0.0658571
Cu	0	0	0.0101512	0.0101512
YR	0	0	0.9918687	0.6917166

ODE Report (RK45)

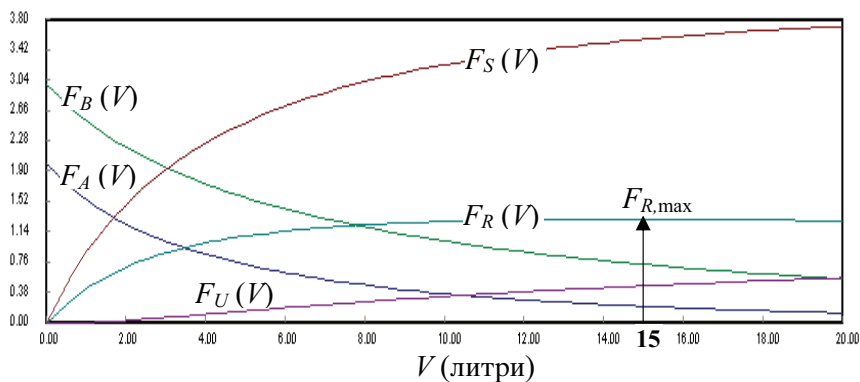
Differential equations as entered by the user

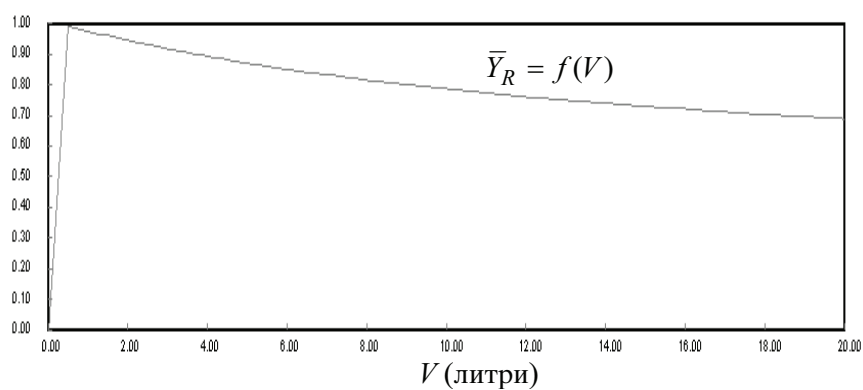
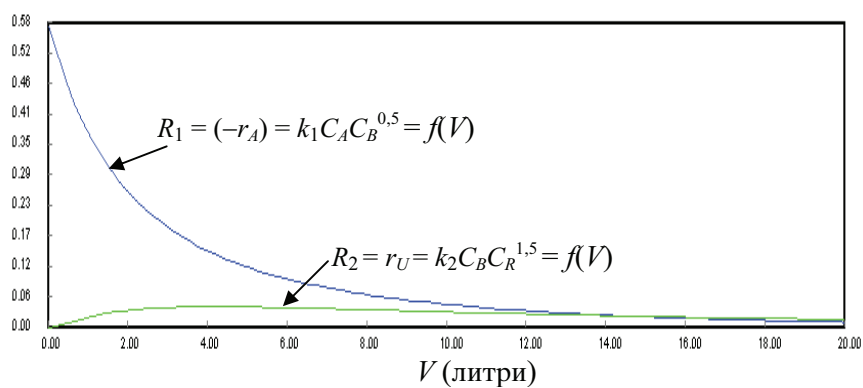
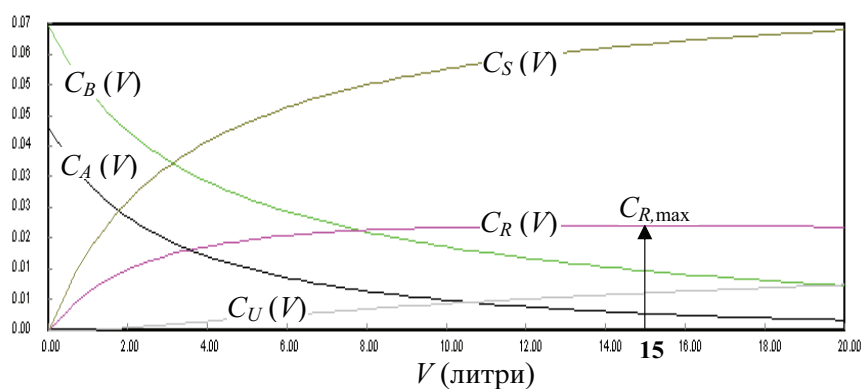
- [1] $d(F_A)/d(V) = r_A$
- [2] $d(F_B)/d(V) = r_B$
- [3] $d(F_r)/d(V) = r_r$
- [4] $d(F_s)/d(V) = r_s$
- [5] $d(F_u)/d(V) = r_u$

Explicit equations as entered by the user

- [1] $F_{t0} = 5$
- [2] $F_t = F_A + F_B + F_r + F_s + F_u$
- [3] $v_0 = 45$
- [4] $v = v_0 \cdot F_t / F_{t0}$
- [5] $C_b = F_b / v$
- [6] $k_1 = 50$
- [7] $k_2 = 500$
- [8] $C_r = F_r / v$
- [9] $C_a = F_a / v$
- [10] $r_A = -k_1 \cdot C_a \cdot (C_b^{0.5})$
- [11] $r_B = -(k_1 \cdot C_a \cdot (C_b^{0.5})) - (k_2 \cdot C_b \cdot (C_r^{1.5}))$
- [12] $r_r = (k_1 \cdot C_a \cdot (C_b^{0.5})) - (k_2 \cdot C_b \cdot (C_r^{1.5}))$
- [13] $r_s = 2 \cdot k_1 \cdot C_a \cdot (C_b^{0.5})$
- [14] $r_u = k_2 \cdot C_b \cdot (C_r^{1.5})$
- [15] $C_s = F_s / v$
- [16] $C_u = F_u / v$
- [17] $Y_R = F_r / (2 \cdot F_a + 0.00001)$

Графичкото претставување на резултатите како зависности $F_i(V)$, $C_i(V)$, $R_1(V)$, $R_2(V)$ и $\bar{Y}_R(V)$ е следното:





Како што се гледа од добиените резултати, за во излезната струја од реакторот концентрацијата на саканиот продукт R да има максимална вредност $C_{R,\max} = 0,023 \text{ mol/l}$ ($F_{R,\max} = 1,306 \text{ mol/min}$) кога концентрацијата на лимитирачкиот реактант е $C_A = 0,0038 \text{ mol/l}$ со конверзија од $X_A = (F_{A0} - F_A)/F_{A0} = (2 - 0,2178)/2 = 0,89$, волуменот на реакторот треба да биде $V = 15$ литри.

Концентрацијата на продуктот U е секако ниска, но концентрацијата на продуктот S секогаш ќе биде повисока од концентрацијата на R . Тоа е така бидејќи со првата реакција се формира двојно поголема количина S од R , а од друга страна продуктот R формиран со првата реакција се троши со втората реакција. Овие наоѓања се потврдуваат и со податоците за брзините на двете реакции: брзината на првата реакција во влезниот дел од реакторот е многу поголема од брзината на втората реакција до моментот кога ќе си ги разменат местата, што пак се случува кога концентрацијата на саканиот продукт е максимална! Значи, со податоците за кои е решаван проблемот не ќе може да се минимизира количината на создадениот продукт S .

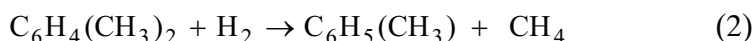
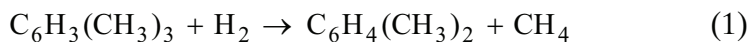
Што се однесува до општиот принос (покажува колку молови сакан продукт се формираат на секој потрошен мол на лимитирачкиот реактант), се гледа дека максимален принос на R се добива во моментот или положбата во реакторот кога потрошувачката на A сè уште е ниска. Ова се случува на приближно $V = 0,5$ литри, кога приносот е $0,992$.

Во услови реакторот да е со волумен $V = 15$ литри, на излезот од реакторот $F_A = 0,217 \text{ mol/min}$, $F_{R,\max} = 1,306 \text{ mol/min}$, додека општиот принос на R е: $\bar{Y}_R = 1,306/(2 - 0,217) = 0,73$! Ако го побараме податокот за општ принос на продуктот U , исто така во услови кога концентрацијата на R е максимална, ќе ја добиеме следнава вредност: $F_U = 0,476 \text{ mol/min}$, $\bar{Y}_U = 0,476/(2 - 0,217) = 0,27$! Значи, на излезот од реакторот со волумен $V = 15$ литри, распределбата на потрошувачката на A е следнава: 73% се потрошиле на продуктот R , а 27% на продуктот U .

Од овие резултати произлегува дека максималната концентрација и максималниот општ принос не се случуваат во иста положба во реакторот. Тие се две различни мери за процена на приносот на саканиот продукт!

Пример 3. Продукција на ксилен во PFR

Продукцијата на *m*-ксилен со хидродеалкилација на мезитилен ги вклучува следниве две реакции:



односно со симболи:



Реакцијата (2) е непожелна, прво затоа што сакаме да добиеме *m*-ксилен и второ затоа што толуенот е многу поевтин од ксиленот.

За оваа сложена сериска реакција се познати следниве податоци:

– Реакцијата се изведува изотермно во цевен каталитички реактор на температура $T = 560^\circ\text{C}$ и на притисок $P = 35 \text{ atm}$.

– Влезната смеса во реакторот е со волуменски проток $\nu_o = 13,48 \text{ m}^3/\text{h}$, а се состои од 66,7% (мол/мол) водород и 33,3% (мол/мол) мезитилен ($y_{H,o} = 0,667$; $y_{M,o} = 0,333$). Со оглед на реакционата стехиометрија и условите под кои се изведува процесот, волуменскиот проток низ реакторот ќе биде константен.

– Волуменот на реакторот е $V = 6,74 \text{ m}^3$.

– Брзинските изрази на двете реакции се следниве:

$$r_{M,1} = -k_1 C_M C_H^{0,5} \text{ (kmol/m}^3\text{)/h; } k_1 = 13,8 \text{ (m}^3\text{/kmol)}^{0,5}\text{/h}$$

$$r_{T,2} = k_2 C_X C_H^{0,5} \text{ (kmol/m}^3\text{)/h; } k_2 = 7,55 \text{ (m}^3\text{/kmol)}^{0,5}\text{/h}$$

Да се анализира промената на концентрациите надолж реакторот на сите учесници во сложената реакција и да се индицира оптималниот волумен на реакторот или оптималното време на задржување за постигнување максимална продукција на ксиленот. Да се потсетиме дека за сериските реакции времето на задржување беше најбитниот фактор за постигнување највисок принос на саканиот продукт!

Решение:

Математичкото претставување и пресметките за оваа реакција можат да се изведат на најмалку три начини: со молски биланси на учесниците во реакцијата напишани преку молските протоци; со молски биланси преку молските концентрации (константен волуменски проток!), или пак со молски биланси напишани преку досегот на реакциите. Ќе ги разгледаме сите три варијанти.

Варијанта 1: Равенките на молските биланси на сите пет учесници преку молските протоци се како равенките (134). Вклучувајќи ги веднаш и изразите за нето-брзините, резултирачкиот сет од 5 диференцијални равенки е:

$$\begin{aligned}\frac{dF_M}{dV} &= r_M = \sum_j r_{M,j} = r_{M,1} = -k_1 C_M C_H^{0,5} \\ \frac{dF_M}{dV} &= -k_1 C_M C_H^{0,5}\end{aligned}\quad (1)$$

$$\begin{aligned}\frac{dF_H}{dV} &= r_H = \sum_j r_{H,j} = r_{H,1} + r_{H,2} \\ \frac{dF_H}{dV} &= -k_1 C_M C_H^{0,5} - k_2 C_X C_H^{0,5}\end{aligned}\quad (2)$$

$$\begin{aligned}\frac{dF_X}{dV} &= r_X = \sum_j r_{X,j} = r_{X,1} + r_{X,2} \\ \frac{dF_X}{dV} &= k_1 C_M C_H^{0,5} - k_2 C_X C_H^{0,5}\end{aligned}\quad (3)$$

$$\begin{aligned}\frac{dF_T}{dV} &= r_T = \sum_j r_{T,j} = r_{T,2} = k_2 C_X C_H^{0,5} \\ \frac{dF_T}{dV} &= k_2 C_X C_H^{0,5}\end{aligned}\quad (4)$$

$$\begin{aligned}\frac{dF_{Me}}{dV} &= r_{Me} = \sum_j r_{Me,j} = r_{Me,1} + r_{Me,2} \\ \frac{dF_{Me}}{dV} &= k_1 C_M C_H^{0,5} + k_2 C_X C_H^{0,5}\end{aligned}\quad (5)$$

Равенките (1) до (5) се решаваат за влезен услов:

$$V = 0: F_M = F_{Mo}; F_H = F_{Ho}; F_{Xo} = F_{To} = F_{Meo} = 0. \quad (6)$$

Следното е да се пресметаат нумеричките вредности за молските протоци на мезитилен и водород на влезот во реакторот, а потоа молските концентрации вклучени во брзинските изрази (или сите) да се изразат преку молските протоци:

$$\begin{aligned} C_{Mo} &= y_{Mo} \frac{P_o}{RT} = 0,333 \frac{35}{0,082 \cdot (560 + 273)} = 0,17 \text{ kmol/m}^3 \\ C_{Ho} &= y_{Ho} \frac{P_o}{RT} = 0,667 \frac{35}{0,082 \cdot (560 + 273)} = 0,34 \text{ kmol/m}^3 \\ C_{Xo} &= C_{To} = C_{Meo} = 0 \\ F_{Mo} &= C_{Mo} v_o = 0,17 \cdot 13,48 = 2,292 \text{ kmol/h} \\ F_{Ho} &= C_{Ho} v_o = 0,34 \cdot 13,48 = 4,584 \text{ kmol/h} \end{aligned} \quad (7)$$

Молските концентрации се односот на молските протоци и волуменскиот проток:

$$C_M = \frac{F_M}{v_o}; C_H = \frac{F_H}{v_o}; C_X = \frac{F_X}{v_o}; C_T = \frac{F_T}{v_o}; C_{Me} = \frac{F_{Me}}{v_o}. \quad (8)$$

Сега ги имаме сите потребни податоци за пресметка на волуменот на реакторот (или на положбата во реакторот) во кој ќе се постигне максимална концентрација на ксиленот. Програмата за решавање на равенките во POLYMATH ги вклучува равенките (1) до (5), граничниот услов (6), нумеричките вредности (7) и изразите (8). Програмата, решението и графичкиот приказ на $F_i(V)$ 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	6.74	6.74
Fm	2.292	0.1451648	2.292	0.1451648
Fh	4.584	1.0881948	4.584	1.0881948
Fx	0	0	1.10609	0.7978651

6. Комплексни реакции во цевен реактор во стационарен режим на работа

Ft	0	0	1.34897	1.34897
Fme	0	0	3.4958052	3.4958052
k1	13.8	13.8	13.8	13.8
k2	7.55	7.55	7.55	7.55
vo	13.48	13.48	13.48	13.48
Cm	0.1700297	0.0107689	0.1700297	0.0107689
Ch	0.3400593	0.0807266	0.3400593	0.0807266
Cx	0	0	0.0820477	0.0591888
Ct	0	0	0.100072	0.100072
Cme	0	0	0.2593327	0.2593327

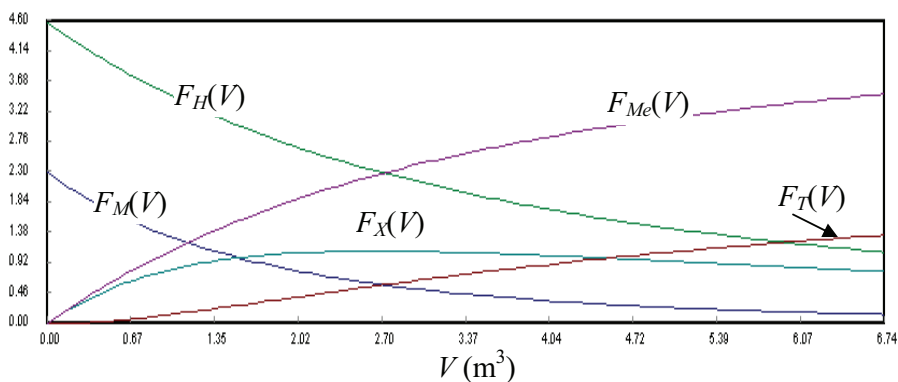
ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

- [1] $d(F_m)/d(V) = -k_1 \cdot C_m \cdot (C_h)^{0.5}$
- [2] $d(F_h)/d(V) = -(k_1 \cdot C_m \cdot (C_h)^{0.5}) - (k_2 \cdot C_x \cdot (C_h)^{0.5})$
- [3] $d(F_x)/d(V) = k_1 \cdot C_m \cdot (C_h)^{0.5} - (k_2 \cdot C_x \cdot (C_h)^{0.5})$
- [4] $d(F_t)/d(V) = k_2 \cdot C_x \cdot (C_h)^{0.5}$
- [5] $d(F_{me})/d(V) = (k_1 \cdot C_m \cdot (C_h)^{0.5}) + (k_2 \cdot C_x \cdot (C_h)^{0.5})$

Explicit equations as entered by the user

- [1] $k_1 = 13.8$
- [2] $k_2 = 7.55$
- [3] $v_o = 13.48$
- [4] $C_m = F_m/v_o$
- [5] $C_h = F_h/v_o$
- [6] $C_x = F_x/v_o$
- [7] $C_t = F_t/v_o$
- [8] $C_{me} = F_{me}/v_o$



Максималните вредности на молскиот проток, односно концентрацијата на ксиленот, $F_X=1,106$ kmol/h, $C_X=0,082$ kmol/m³, се постигнуваат на положба во реакторот соодветна на волумен $V=2,7$ m³. Според тоа, ако реакцијата се изведува во разгледува-

ниот реактор со волумен $V = 6,74 \text{ m}^3$, на излезот од реакторот концентрацијата на несаканиот продукт, толуен, ќе биде пови-сока од концентрацијата на саканиот продукт, ксилен!

Варијанта 2: Ова ќе биде варијантата во која равенките за дизајн ќе се претстават преку молските концентрации. Овој избор е заснован на константниот волуменски проток на реакци-оната смеса. За да се изведе сетот од нови пет диференцијални равенки, ги користиме релациите:

$$\begin{aligned} F_i &= C_i v_o; \quad \frac{dF_i}{dV} = v_o \frac{dC_i}{dV}, \\ \tau &= \frac{V}{v_o}; \quad v_o d\tau = dV, \\ \frac{dF_i}{dV} &= \frac{dC_i}{d\tau}. \end{aligned} \quad (9)$$

Со овие замени во диференцијалните равенки на молските биланси (1) до (5) ќе се добијат нови пет равенки, преку молски-те концентрации на учесниците во реакцијата, како равенките (133). Користејќи ги веќе применетите изрази за нето-брзините во равенките (1) до (5), новите пет равенки ќе изгледаат вака:

$$\begin{aligned} \frac{dC_M}{d\tau} &= r_M = -k_1 C_M C_H^{0,5} \\ \frac{dC_H}{d\tau} &= r_H = -k_1 C_M C_H^{0,5} - k_2 C_X C_H^{0,5} \\ \frac{dC_X}{d\tau} &= r_X = k_1 C_M C_H^{0,5} - k_2 C_X C_H^{0,5} \\ \frac{dC_T}{d\tau} &= r_T = k_2 C_X C_H^{0,5} \\ \frac{dC_{Me}}{d\tau} &= r_{Me} = k_1 C_M C_H^{0,5} + k_2 C_X C_H^{0,5} \end{aligned} \quad (10)$$

За да се реши системот диференцијални равенки (10), пот-ребно е да се дефинираат влезните услови и, исто така, за зада-

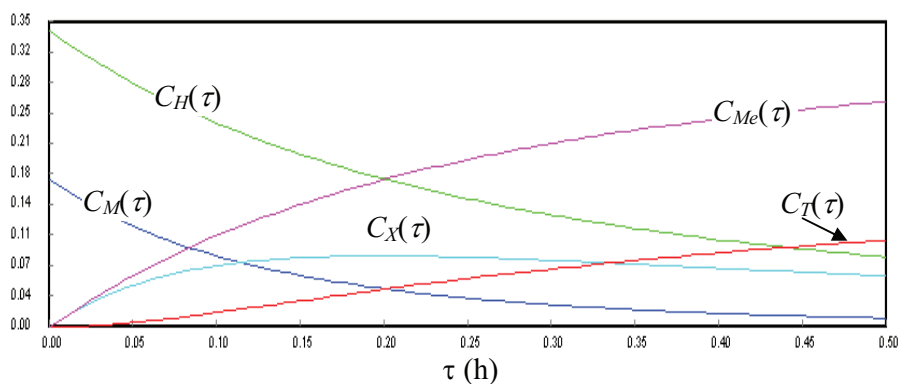
дениот волумен на реакторот да се пресмета времето на задржување кое е границата до која ќе се решаваат равенките:

$$V = 0: C_{Mo} = 0,17 \text{ kmol/m}^3; C_{Ho} = 0,34 \text{ kmol/m}^3 \quad (11)$$

$$C_{Xo} = C_{To} = C_{Meo} = 0$$

$$\tau = \frac{V}{\nu_o} = \frac{6,74}{13,48} = 0,5 \text{ h}$$

Со користење на софтверскиот пакет POLYMATH, како резултат на решавањето на системот диференцијални равенки (10) со условите (11), се добива промена на молските концентрации со времето на задржување за сите пет учесници. Кривите за мезитилен и водород се континуирано опаѓачки (се појавуваат само како реактанти), кривите за толуенот и метанот се континуирано растечки (се појавуваат само како продукти), додека кривата за ксиленот поминува низ максимум. Ова е така затоа што разгледуваната реакција во однос на ксиленот е сериска, а во однос на водородот е паралелна. За оваа варијанта не ги прикажуваме програмата и извештајот со резултатите, туку само графикот за промената на концентрациите со времето на задржување:



Природно, добиен е ист резултат како со првата варијанта, но во однос на времето на задржување. Максимална концентрација на ксиленот, $C_X = 0,082 \text{ kmol/m}^3$, се постигнува на положбата

во реакторот соодветна на време на задржување $\tau = 0,2$ h. Вкупното време на задржување во разгледуваниот реактор со волумен $V = 6,74 \text{ m}^3$ е $\tau = 0,5$ h!

Варијанта 3: Во оваа варијанта проблемот ќе го решаваме така да добиеме информација за промена на досегот на реакциите со положбата во реакторот. Системот од пет диференцијални равенки се редуцира на систем од две равенки како што се равенките (142). За првата и за втората реакција тие равенки ќе изгледаат вака:

$$\frac{d\xi_1}{dV} = R_1 = \frac{r_{i,1}}{\nu_{i,1}} = \frac{r_{M,1}}{\nu_{M,1}} = \frac{-k_1 C_M C_H^{0,5}}{-1} = k_1 C_M C_H^{0,5} \quad (12)$$

$$\frac{d\xi_2}{dV} = R_2 = \frac{r_{i,2}}{\nu_{i,2}} = \frac{r_{T,2}}{\nu_{T,2}} = \frac{k_2 C_X C_H^{0,5}}{1} = k_2 C_X C_H^{0,5} \quad (13)$$

Во равенките (12) и (13) зависно променливи се ξ_1 и ξ_2 , а се појавуваат концентрациите на мезитилен, водород и ксилен! Тие концентрации треба да се изразат како функција од ξ_1 и ξ_2 . За тоа е потребно да се состави *стехиометриска таблица*:

Учес- ник	Сим- бол	F_{io}	$F_i(\xi_1, \xi_2)$	$C_i = F_i(\xi_1, \xi_2) / \nu_o$
1	M	F_{Mo}	$F_{Mo} - \xi_1$	$(F_{Mo} - \xi_1) / \nu_o$
2	H	F_{Ho}	$F_{Ho} - \xi_1 - \xi_2$	$(F_{Ho} - \xi_1 - \xi_2) / \nu_o$
3	X	0	$\xi_1 - \xi_2$	$(\xi_1 - \xi_2) / \nu_o$
4	T	0	ξ_2	ξ_2 / ν_o
5	Me	0	$\xi_1 + \xi_2$	$(\xi_1 + \xi_2) / \nu_o$
	Σ	$F_{\text{вкупен},o} =$ $= F_{Mo} + F_{Ho}$	$F_{\text{вкупен}} =$ $= F_{Mo} + F_{Ho} \equiv F_{To}$	$C_{\text{вкупна}} =$ $= F_{To} / \nu_o \equiv C_{To}$

Во диференцијалните равенки (12) и (13) ќе ги внесеме следниве замени:

$$C_M = \frac{F_{Mo} - \xi_1}{\nu_o}; \quad C_X = \frac{\xi_1 - \xi_2}{\nu_o}; \quad C_H = \frac{F_{Ho} - \xi_1 - \xi_2}{\nu_o}$$

и дополнителни информации за концентрациите на толуенот и метанот:

$$C_T = \frac{\xi_2}{\nu_o}; \quad C_{Me} = \frac{\xi_1 + \xi_2}{\nu_o}.$$

Конечниот изглед на равенките (12) и (13) е:

$$\frac{d\xi_1}{dV} = k_1 C_M C_H^{0.5} = k_1 \left(\frac{F_{Mo} - \xi_1}{\nu_o} \right) \left(\frac{F_{Ho} - \xi_1 - \xi_2}{\nu_o} \right)^{0.5} \quad (14)$$

$$\frac{d\xi_2}{dV} = k_2 C_X C_H^{0.5} = k_2 \left(\frac{\xi_1 - \xi_2}{\nu_o} \right) \left(\frac{F_{Ho} - \xi_1 - \xi_2}{\nu_o} \right)^{0.5} \quad (15)$$

Равенките (14) и (15) ги содржат само двете зависно променливи, ξ_1 и ξ_2 ! Услови за решавање на равенките се:

$$V = 0; \quad \tau = 0; \quad \xi_1 = \xi_2 = 0. \quad (16)$$

Програмата и резултатите од примената на POLYMATH за решавање на системот од двете диференцијални равенки (14) и (15), заедно со графичката презентација на $\xi_j(V)$, 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	6.74	6.74
X1	0	0	2.1468352	2.1468352
X2	0	0	1.34897	1.34897
k1	13.8	13.8	13.8	13.8
k2	7.55	7.55	7.55	7.55
Fmo	2.292	2.292	2.292	2.292
Fho	4.584	4.584	4.584	4.584
vo	13.48	13.48	13.48	13.48
Cx	0	0	0.0820477	0.0591888
Ct	0	0	0.100072	0.100072

Cme	0	0	0.2593327	0.2593327
tau	0	0	0.5	0.5
Cm	0.1700297	0.0107689	0.1700297	0.0107689
Ch	0.3400593	0.0807266	0.3400593	0.0807266

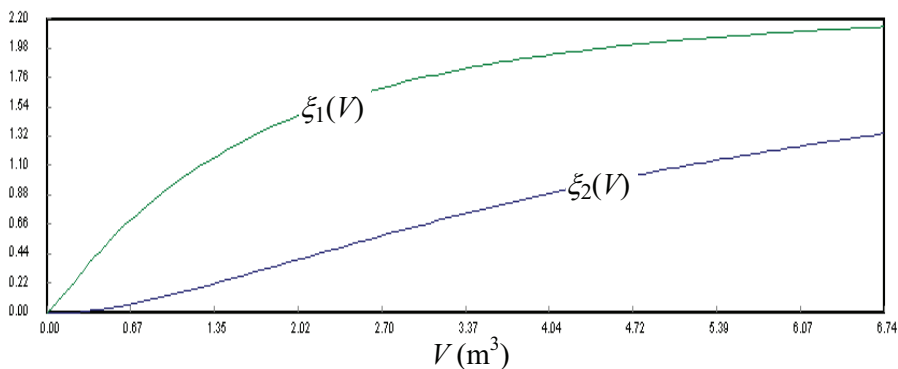
ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

- [1] $d(X1)/d(V) = k1 \cdot Cm \cdot (Ch^{0.5})$
- [2] $d(X2)/d(V) = k2 \cdot Cx \cdot (Ch^{0.5})$

Explicit equations as entered by the user

- [1] $k1 = 13.8$
- [2] $k2 = 7.55$
- [3] $Fmo = 2.292$
- [4] $Fho = 4.584$
- [5] $vo = 13.48$
- [6] $Cx = (X1 - X2)/vo$
- [7] $Ct = X2/vo$
- [8] $Cme = (X1 + X2)/vo$
- [9] $tau = V/vo$
- [10] $Cm = (Fmo - X1)/vo$
- [11] $Ch = (Fho - X1 - X2)/vo$



Резултатите за молските концентрации добиени со оваа варијанта и оние добиени во првите две варијанти, нормано, се исти. Во оваа варијанта сакавме да видиме како ќе се менуваат досезите на двете реакции. Тие, природно, ќе растат сè до вредноста кога реакциите ќе се комплетираат. Досегот на првата реакција се менува, односно расте, како што расте потрошувачката на мезитиленот: $F_M = F_{Mo} - \xi_1 \Rightarrow \xi_1 = F_{Mo} - F_M$ (види ја сте-

хиометриската таблица). Во реактор со волумен три пати поголем од разгледуваниот досегот на првата реакција би се изедначил со молскиот проток на мезитиленот во влезната смеса: $F_M = 0$; $\xi_1 = F_{Mo}$! Досегот на втората реакција се менува, односно расте, како што расте молскиот проток на толуенот: $F_T = \xi_2$!

Распределба на мезитилен до ксилен и толуен:

За да ги добијеме овие информации, ќе ги примениме дефинициите за општ принос (33). Резултатот е следниот:

Прво ќе ги определиме општите приноси за ксиленот и толуенот, и тоа во услови кога концентрацијата на ксиленот е максимална и во услови на излезот од реакторот:

$$\bar{Y}_X = \frac{F_{X,\max}}{F_{Mo} - F_M} \equiv \frac{C_{X,\max}}{C_{Mo} - C_M} = \frac{0,082}{0,17 - 0,0457} = 0,659; \quad V = 2,7 \text{ m}^3$$

$$\bar{Y}_X = \frac{F_X}{F_{Mo} - F_M} \equiv \frac{C_X}{C_{Mo} - C_M} = \frac{0,0591}{0,17 - 0,0108} = 0,371; \quad V = 6,74 \text{ m}^3$$

$$\bar{Y}_T = \frac{F_T}{F_{Mo} - F_M} = \frac{C_T}{C_{Mo} - C_M} = \frac{0,0422}{0,17 - 0,0457} = 0,339; \quad V = 2,7 \text{ m}^3$$

$$\bar{Y}_T = \frac{F_T}{F_{Mo} - F_M} = \frac{C_T}{C_{Mo} - C_M} = \frac{0,1}{0,17 - 0,0108} = 0,628; \quad V = 6,74 \text{ m}^3$$

Како што се гледа, приносот на ксиленот се намалува, а на толуенот се зголемува ако процесот се остави да се случи во разгледуваниот реактор со волумен од $6,74 \text{ m}^3$. Но ако се избере реактор со волумен кој одговара на максималната концентрација на ксиленот, тогаш неговиот принос ќе биде највисок.

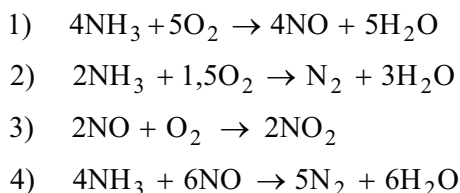
Општиот принос покажува колку молови продукт се формираат од еден мол потрошен реактант, во овој случај мезитилен. За да видиме како мезитиленот се распределува кон саканиот продукт (ксилен) и несаканиот продукт (толуен), ќе ја примениме дефиницијата за општа селективност (29):

$$\bar{S}_{XT} = \frac{F_{X,\max}}{F_T} \equiv \frac{\bar{Y}_X}{\bar{Y}_T} \equiv \frac{C_{X,\max}}{C_T} = \frac{0,659}{0,339} \equiv \frac{0,082}{0,0422} = 1,943.$$

Од овој резултат произлегува дека распределбата на мезитиленот во положбата на максимална концентрација на ксилен е речиси два пати поголема во однос на формируваниот ксилен отколку на толуен. Меѓутоа, на излезот од реакторот оваа распределба е обратна!

Пример 4. Оксидација на амонијак

Реакционата шема на сложената реакција од овој пример е како разгледуваната во примерот во поглавјето 4.3.1. Реакцијата се одвива во гасна фаза, изотермно, во идеален цевен реактор, во присуство на метален оксид како катализатор. Симултано се случуваат следниве четири реакции:



Брзинските изрази за секоја реакција се познати:

$$\begin{aligned} 1) \quad -r_{\text{NH}_3,1} &= k_1 C_{\text{NH}_3} C_{\text{O}_2}^2 & k_1 &= 5,0 \text{ (m}^3/\text{kmol)}^2/\text{min} \\ 2) \quad -r_{\text{NH}_3,2} &= k_2 C_{\text{NH}_3} C_{\text{O}_2} & k_2 &= 2,0 \text{ (m}^3/\text{kmol)}/\text{min} \\ 3) \quad -r_{\text{O}_2,3} &= k_3 C_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2} & k_3 &= 10,0 \text{ (m}^3/\text{kmol)}^2/\text{min} \\ 4) \quad -r_{\text{NO},4} &= k_4 C_{\text{NO}} C_{\text{NH}_3}^{2/3} & k_4 &= 5,0 \text{ (m}^3/\text{kmol)}^{2/3}/\text{min} \end{aligned}$$

Да се определат концентрациските профили на сите учесници во сложената реакција во однос на положбата (или волуменот) на PFR.

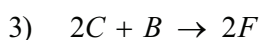
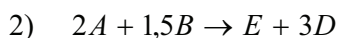
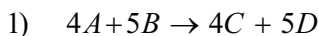
Дополнителни информации се:

- реакторот е со волумен од 10 dm^3 ,
- волуменскиот проток на влезот е $\nu_o = 10 \text{ dm}^3/\text{min}$,
- влезните концентрации на амонијакот и кислородот се $C_{\text{NH}_3,o} = C_{\text{O}_2,o} = 1,0 \text{ mol/dm}^3$.

Решение:

Најнапред, заради упростување на индексите, реакционата шема и брзинските изрази ќе ги препишеме со симболи A, B, C итн. за сите 6 учесници во четирите реакции:

Реакциона шема:



Брзински изрази:

$$1) \quad -r_{A,1} = k_1 C_A C_B^2$$

$$2) \quad -r_{A,2} = k_2 C_A C_B$$

$$3) \quad -r_{B,3} = k_3 C_C^2 C_B$$

$$4) \quad -r_{C,4} = k_4 C_C C_A^{2/3}$$

Потоа од примерот во поглавјето 4.3.1 ќе ги позајиме изразите за нето-брзините на сите учесници:

$$A \text{ (NH}_3\text{)}: \quad r_A = \sum_1^4 r_{A,j} = r_{A,1} + r_{A,2} + r_{A,4}$$

$$r_A = (-k_1 C_A C_B^2) + (-k_2 C_A C_B) + (-\frac{2}{3} k_4 C_C C_A^{2/3})$$

$$B \text{ (O}_2\text{)}: \quad r_B = \sum_1^4 r_{B,j} = r_{B,1} + r_{B,2} + r_{B,3}$$

$$r_B = (-\frac{5}{4} k_1 C_A C_B^2) + (-\frac{1,5}{2} k_2 C_A C_B) + (-k_3 C_C^2 C_B)$$

$$C \text{ (NO)}: \quad r_C = \sum_1^4 r_{C,j} = r_{C,1} + r_{C,3} + r_{C,4}$$

$$r_C = k_1 C_A C_B^2 + (-2k_3 C_C^2 C_B) + (-k_4 C_C C_A^{2/3})$$

$$D \text{ (H}_2\text{O)}: \quad r_D = \sum_1^4 r_{D,j} = r_{D,1} + r_{D,2} + r_{D,4}$$

$$r_D = \frac{5}{4} k_1 C_A C_B^2 + \frac{3}{2} k_2 C_A C_B + k_4 C_C C_A^{2/3}$$

$$E \text{ (N}_2\text{)}: \quad r_E = \sum_1^4 r_{E,j} = r_{E,2} + r_{E,4}$$

$$r_E = \frac{1}{2} k_2 C_A C_B + \frac{5}{6} k_4 C_C C_A^{2/3}$$

$$\begin{aligned}
 F(\text{NO}_2): \quad r_F &= \sum_1^4 r_{F,j} = r_{F,3} \\
 r_F &= 2k_3 C_C^2 C_B
 \end{aligned}$$

брзински изрази (1)

Понатаму ќе ја проследиме процедурата за решавање проблеми поврзани со одвивање сложена реакција во реактор со познат волумен. Можеме да се определиме за варијантата со сите молски биланси преку молски протоци, вкупно 6, или пак за варијантата со намалена димензионалност на системот од диференцијални равенки, односно за 4 равенки кои математички ќе ја опишуваат промената на секој досег на реакцијата. Едната варијанта ќе биде прикажана тука, а другата нека остане за вежбање.

Првиот чекор е да се состават молските биланси. За варијантата со молски биланси преку молски протоци ќе ја примениме равенката (134):

$$\frac{dF_i}{dV} = r_i \quad (134)$$

Сега го составуваме сетот од 6 диференцијални равенки, за секој учесник во сложената реакција:

$$\begin{aligned}
 \frac{dF_A}{dV} &= r_A = r_{A,1} + r_{A,2} + r_{A,4} = r_{A,1} + r_{A,2} + \frac{2}{3}r_{C,4} \\
 \frac{dF_B}{dV} &= r_B = r_{B,1} + r_{B,2} + r_{B,3} = \frac{5}{4}r_{A,1} + \frac{1.5}{2}r_{A,2} + r_{B,3} \\
 \frac{dF_C}{dV} &= r_C = r_{C,1} + r_{C,3} + r_{C,4} = -r_{A,1} + 2r_{B,3} + r_{C,4} \\
 \frac{dF_D}{dV} &= r_D = r_{D,1} + r_{D,2} + r_{D,4} = -\frac{5}{4}r_{A,1} - \frac{3}{2}r_{A,2} - r_{C,4} \\
 \frac{dF_E}{dV} &= r_E = r_{E,2} + r_{E,4} = -\frac{1}{2}r_{A,2} - \frac{5}{6}r_{C,4} \\
 \frac{dF_F}{dV} &= r_F = r_{F,3} = -2r_{B,3}
 \end{aligned}$$

(2)

Во равенките (2) не се внесени експлицитните изрази за нето-брзините, изразите (1), само заради полесно пишување на програмата во солверот за диференцијални равенки!

Следниот чекор е молските концентрации вклучени во брзинските изрази, или сите, да се изразат преку молските протоци! За разгледуваната реакција во гасна фаза која се случува изотермно и со занемарен пад на притисокот во реакторот, молските концентрации се изразуваат со редуцирана форма на равенката $(109-F_i)$:

$$T = \text{const.}; \Delta P \approx 0; \nu_o \neq \nu:$$

$$C_i = \frac{F_i}{\nu} = \frac{F_i}{\nu_o F_T / F_{To}} = C_{To} \frac{F_i}{F_T}. \quad (3)$$

Изразот (3) се применува на секој учесник:

$$C_A = C_{To} \frac{F_A}{F_T}; \quad C_B = C_{To} \frac{F_B}{F_T}; \quad C_D = C_{To} \frac{F_D}{F_T};$$

$$C_E = C_{To} \frac{F_E}{F_T}; \quad C_F = C_{To} \frac{F_F}{F_T}. \quad (4)$$

Молските протоци и вкупната молска концентрација на влезот во реакторот се пресметуваат од зададените податоци за влезниот волуменски проток и влезните концентрации:

$$F_{Ao} = F_{Bo} = \nu_o C_{Ao} = 10 \text{ (dm}^3/\text{min)} \cdot 1,0 \text{ (mol/dm}^3\text{)} = 10 \text{ mol/min}$$

$$F_{To} = F_{Ao} + F_{Bo} = 2 \cdot 10 = 20 \text{ mol/min}$$

$$C_{To} = \frac{F_{To}}{\nu_o} = \frac{20}{10} = 2,0 \text{ mol/dm}^3 \equiv 2,0 \text{ kmol/m}^3$$

Забелешка: Брзинските константи во изразите (1) подразбираат молски концентрации во kmol/m^3 ! Но тоа е исто со mol/dm^3 !

На крајот се додава равенката за вкупен молски проток во која било положба во реакторот:

$$F_T = \sum_i F_i = F_A + F_B + F_C + F_D + F_E + F_F \quad (5)$$

и граничните услови:

$$\begin{aligned} V = 0: \quad F_{Ao} &= F_{Bo} = 10 \text{ mol/min} \\ F_{Co} &= F_{Do} = F_{Eo} = F_{Fo} = 0 \end{aligned} \quad (6)$$

За решавање на проблемот го применуваме солверот за обични диференцијални равенки од софтверскиот пакет POLYMATH. Потребната програма ги вклучува диференцијалните равенки (2) заедно со брзинските изрази (1), изразите за молските концентрации (4), равенката за сумирање на молските протоци (5), граничните услови (6) и нумеричките вредности за влезните податоци и за волуменот на реакторот. Програмата, извештајот со резултатите и графичкото претставување 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	10	10
Fa	10	1.3846886	10	1.3846886
Fb	10	2.2730799	10	2.2730799
Fc	0	0	1.6685435	0.5684378
Fd	0	0	11.914151	11.914151
Fe	0	0	3.5328279	3.5328279
Ff	0	0	0.9812177	0.9812177
Cto	2	2	2	2
Ft	20	20	20.654403	20.654403
Cb	1	0.2201061	1	0.2201061
Ca	1	0.1340817	1	0.1340817
k1	5	5	5	5
k2	2	2	2	2
k3	10	10	10	10
k4	5	5	5	5
ra1	-5	-5	-0.0324791	-0.0324791
Cc	0	0	0.1644303	0.0550428
ra2	-2	-2	-0.0590244	-0.0590244
rb3	0	-0.1594719	0	-0.0066686
rc4	0	-0.5909837	0	-0.0720969
Cd	0	0	1.1536669	1.1536669
Ce	0	0	0.3420896	0.3420896
Cf	0	0	0.0950129	0.0950129

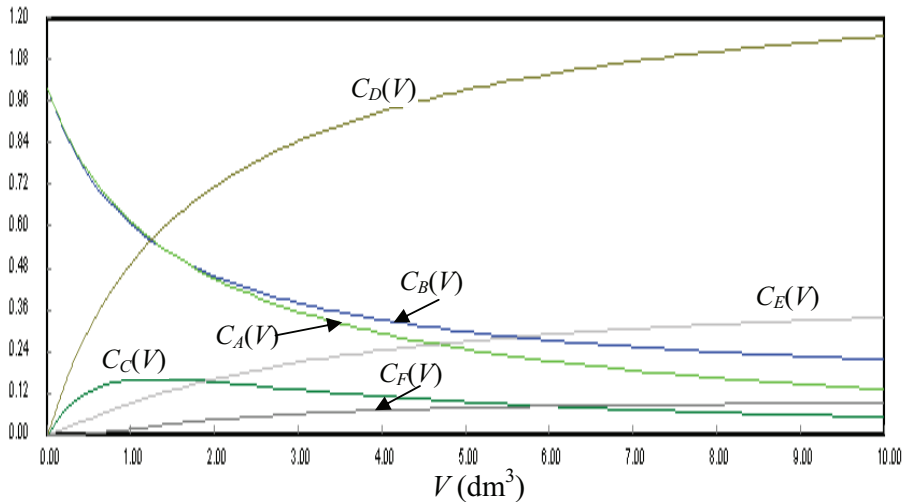
ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

- [1] $d(Fa)/d(V) = ra1 + ra2 + 2*rc4/3$
- [2] $d(Fb)/d(V) = (5*ra1/4) + (1.5*ra2/2) + rb3$
- [3] $d(Fc)/d(V) = -ra1 + (2*rb3) + rc4$
- [4] $d(Fd)/d(V) = -(5*ra1/4) - (3*ra2/2) - rc4$
- [5] $d(Fe)/d(V) = -(ra2/2) - (5*rc4/6)$
- [6] $d(Ff)/d(V) = -2*rb3$

Explicit equations as entered by the user

- [1] $C_{to} = 2$
- [2] $F_t = F_a + F_b + F_c + F_d + F_e + F_f$
- [3] $C_b = C_{to} * F_b / F_t$
- [4] $C_a = C_{to} * F_a / F_t$
- [5] $k_1 = 5$
- [6] $k_2 = 2$
- [7] $k_3 = 10$
- [8] $k_4 = 5$
- [9] $ra1 = -k_1 * C_a * (C_b^2)$
- [10] $C_c = C_{to} * F_c / F_t$
- [11] $ra2 = -k_2 * C_a * C_b$
- [12] $rb3 = -k_3 * (C_c^2) * C_b$
- [13] $rc4 = -k_4 * C_c * (C_a^{(2/3)})$
- [14] $C_d = C_{to} * F_d / F_t$
- [15] $C_e = C_{to} * F_e / F_t$
- [16] $C_f = C_{to} * F_f / F_t$



Резултатите во извештајот и графикот, согласно со реакционата шема, покажуваат дека амонијакот (A) и кислородот (B) се појавуваат само како реактанти, па согласно со тоа реакциите се паралелни; водата (D), азотот (E) и азотдиоксидот (F) се само продукти на реакциите; азотмоноксидот (C) е продукт во реакцијата 1, но реактант во реакциите 3 и 4! Неговата концентрација поминува низ максимум. Согласно со улогата на азотмоноксидот, четирите реакции се и сериски. Збирно, разгледуваниот сет од 4 реакции со кои се случува оксидацијата на амонијакот е паралелно-сериски.

Целта на овој пример е да се вежба и да се почувствува колку е лесно да се решаваат комплексни проблеми со компјутерска поддршка. Меѓутоа, не секогаш ќе бидеме во ситуација да ги знаеме брзините на индивидуалните реакции во мултиреакционен систем. Во такви околности ќе биде потребно да го намалиме бројот на реакциите со примена на концептот за линеарни независни реакции и да се надеваме дека ќе успееме да ги определиме брзините на сетот независни реакции. Во цитираната литература се наоѓаат доволно податоци за оваа техника. Но преобладавајќата улога на инженерот е брзинските изрази да ги користи наместо да ги изведува!

7. КОМПЛЕКСНИ РЕАКЦИИ ВО ПРОТОЧЕН РЕАКТОР ОД ТИПОТ CSTR ВО СТАЦИОНАРЕН РЕЖИМ НА РАБОТА

Друг основен тип проточен реактор е CSTR (реактор од резервоарски тип со идеално мешање). Ако во овој тип реактор се одвива комплексна реакција, тогаш за анализа на таков процес во постоен реактор, или пак за дизајн на реактор, ќе треба да се реши сет од алгебарски равенки аналогни на сетот од диференцијални равенки за шаржниот или цевниот реактор. Равенките се алгебарски бидејќи молските биланси за CSTR кој работи во стационарен режим се алгебарски равенки. На табелата 1 се дадени молските биланси на учесникот i за двете варијанти во CSTR: реакција во течна фаза (константен волуменски проток) и реакција во гасна фаза (променлив волуменски проток поради променлив вкупен број молови со текот на реакцијата):

$$- \text{реакции во течна фаза: } v = v_o = \text{const.}, \quad V = v_o \frac{C_{io} - C_i}{-r_i},$$

$$- \text{реакции во гасна фаза: } v \neq \text{const.}, \quad V = \frac{F_{io} - F_i}{-r_i}.$$

Во равенките на молските биланси r_i е нето-брзина на формирање на учесникот i на кој се однесува билансот. Оваа брзина се дефинира со изразот (94) и се определува по веќе покажаната постапка во поглавјето 4.3. Равенките на молските биланси за стационарен CSTR, како што се гледа, се алгебарски равенки затоа што просторни промени на варијаблите нема и ја изразуваат само состојбата во и на излезот од реакторот (преку молската концентрација или молскиот проток на учесникот за кој се составени) за зададени услови на влезната смеса.

Следува дека **равенка̄та за дизајн на ста̄ационарен CSTR за мултӣиреакционен сис̄тем ќе ӣре̄ис̄та̄вува сеп̄ од N алгебар-**

ски равенки, молски биланси на учесниците, сите со ист облик, но со нето-брзина дефинирана согласно со учесникот.

Компактната, односно векторската форма на равенката за дизајн на стационарен CSTR од која ќе се генерира системот од N алгебарски равенки согласно со дадена реакционата шема, за систем со $v = v_o = \text{const.}$, е со облик:

$$\mathbf{C} - \mathbf{C}_o = \frac{V}{v_o} \mathbf{r} \quad \text{или} \quad \mathbf{C} - \mathbf{C}_o = \tau_m \mathbf{r}, \quad (148)$$

каде што $\tau_m = V/v_o$ е и волуменско и средно време на задржување во реакторот.

За $v \neq v_o$ компактната форма на равенката е со облик:

$$\mathbf{F} - \mathbf{F}_o = V \mathbf{r}. \quad (149)$$

Во равенките (148) и (149) $\mathbf{C}$, $\mathbf{F}$ и $\mathbf{r}$ се вектори на молските концентрации, молските протоци и на нето-брзината на реакцијата и се претставуваат со колонска матрица од типот $(N \times 1)$ со $i = 1, 2, 3, \dots, N$, согласно со општата стехиометриска равенка $\sum_i v_{i,j} A_i = 0$, $j=1, 2, 3, \dots, R$, со која се составува реакционата шема.

Развиената форма на равенките (148) и (149) се матричните равенки:

$$\begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ \vdots \\ C_N \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} C_{1o} \\ C_{2o} \\ C_{3o} \\ \vdots \\ C_{No} \end{pmatrix} = \tau_m \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \\ \vdots \\ r_N \end{pmatrix} \quad (150) \quad \text{и} \quad \begin{pmatrix} F_1 \\ F_2 \\ F_3 \\ \vdots \\ F_N \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} F_{1o} \\ F_{2o} \\ F_{3o} \\ \vdots \\ F_{No} \end{pmatrix} = V \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \\ \vdots \\ r_N \end{pmatrix} \quad (151)$$

Системите од алгебарските равенки, односно **равенкиите за дизајн на стационарен CSTR** ги составуваме согласно со равенките (150) и (151).

За реакциите во течна фаза (но и за реакции во гасна фаза кога вкупниот број молови не се менува, а процесот се

изведува изотермно), согласно со равенката (150), се составува следниов систем од алгебарски равенки:

$$\begin{aligned} C_1 - C_{1o} &= \tau_m r_1 = \tau_m \sum_j r_{1,j} = \tau_m \cdot f_1(T, C_1, C_2, \dots, C_N) \\ C_2 - C_{2o} &= \tau_m r_2 = \tau_m \sum_j r_{2,j} = \tau_m \cdot f_2(T, C_1, C_2, \dots, C_N) \\ C_3 - C_{3o} &= \tau_m r_3 = \tau_m \sum_j r_{3,j} = \tau_m \cdot f_3(T, C_1, C_2, \dots, C_N) \\ &\dots \\ C_N - C_{No} &= \tau_m r_N = \tau_m \sum_j r_{N,j} = \tau_m \cdot f_N(T, C_1, C_2, \dots, C_N) \end{aligned} \quad (152)$$

Решението на равенките (152) го дава составот на реакционата смеса во и на излезот од реакторот преку молските концентрации на сите учесници во комплексната реакција. Кога е потребно, за дефинирање на молската концентрација ја користиме дефиницијата (102), за $\nu = \nu_o = \text{const.}$, додека за молските протоци ја користиме основната стехиометриска корелација за мултиреакциони системи дадена со равенките (75):

$$C_i = \frac{F_i}{\nu} \equiv \frac{F_i}{\nu_o} \quad (102) \quad \text{и} \quad F_i = F_{io} + \sum_j \nu_{i,j} \xi_j. \quad (75)$$

За реакции во тврна фаза во стационарен CSTR, согласно со равенката (151), се составува следниов систем алгебарски равенки:

$$\begin{aligned} F_1 - F_{1o} &= V r_1 = V \sum_j r_{1,j} = V f_1(T, F_1, F_2, \dots, F_N) \\ F_2 - F_{2o} &= V r_2 = V \sum_j r_{2,j} = V f_2(T, F_1, F_2, \dots, F_N) \\ F_3 - F_{3o} &= V r_3 = V \sum_j r_{3,j} = V f_3(T, F_1, F_2, \dots, F_N) \\ &\dots \\ F_N - F_{No} &= V r_N = V \sum_j r_{N,j} = V f_N(T, F_1, F_2, \dots, F_N) \end{aligned} \quad (153)$$

Во равенките (153) молските концентрации во брзините $r_{i,j}$, односно во нето-брзините r_i , се изразуваат преку молските протоци и променливиот волуменски проток согласно со изразите (103), (75) и (104), односно $(109-F_i)$, заедно со равенката за сумирање $\sum_i F_i = F_T$.

Решението на равенките (153) го дава составот на реакционата смеса во и на излезот од реакторот преку молските протоци на сите учесници во комплексната реакција.

Димензионалноста на системите од алгебарски равенки (152) или (153) може да се намали ако молските концентрации или молските протоци (и во равенките и во брзинските изрази) се заменат со досегот на реакциите преку основната стехиометриска корелација за мултиреакционите системи.

За да се покаже **како се намалува димензионалноста на системот од алгебарски равенки за стационарен CSTR**, основната стехиометриска корелација изразена преку молските протоци, равенката (75), за општ учесник i ја комбинираме со равенката на молскиот биланс за истиот учесник (една равенка како равенките (153)):

$$F_i - F_{io} = \sum_{j=1}^R v_{i,j} \xi_j \quad (75)$$

$$F_i - F_{io} = V r_i = V \sum_j r_{i,j} \quad (154)$$

и како резултат на комбинацијата се добива:

$$\sum_j v_{i,j} \xi_j = V \sum_j r_{i,j} . \quad (155)$$

Во равенството (155) $\sum_j r_{i,j}$ го множиме со $v_{i,j} / v_{i,j}$ и ја разгледуваме еднаквоста:

$$\sum_j v_{i,j} \xi_j = V \sum_j v_{i,j} \frac{r_{i,j}}{v_{i,j}} . \quad (156)$$

Равенката (156) можеме да ја напишеме и вака:

$$\sum_j v_{i,j} (\xi_j - V \frac{r_{i,j}}{v_{i,j}}) = 0. \quad (157)$$

Равенката (157) може да се напише за секое i , што значи дека ќе имаме N верзии на оваа равенка. Но бројот на такви равенки кои се независни не може да биде поголем од бројот на реакциите! Зошто? Во сите N равенки (157) ќе се појавуваат само R досези на реакции, а бројот на брзинските изрази ($r_{i,j}/v_{i,j}$ или нивната замена согласно со равенката (100)) ќе биде исто така колку што има реакции. Притоа во R -те брзински изрази можат да учествуваат концентрациите на сите N учесници. Кога за изразување на тие концентрации ќе се примени корелацијата (75) заедно со изразите (102) или (103), како резултат ќе се добие дека N -те концентрации се изразени преку R -те ξ_j ! Значи, ќе имаме N равенки (157) со R неизвесни ξ_j , односно ќе имаме повеќе равенки отколку што е бројот на непознатите! За да се реши систем од такви алгебарски равенки, од N -те равенки (157) се избираат само R равенки! Еве ја постапката:

Равенката (157) ќе ја примениме на учесник кој се појавува само во една реакција, на пример $A_1 \equiv A$ во реакцијата j . Се добива:

$$\sum_j v_{A,j} (\xi_j - V \frac{r_{A,j}}{v_{A,j}}) \equiv v_{A,j} (\xi_j - V \frac{r_{A,j}}{v_{A,j}}) = 0. \quad (158)$$

За да биде задоволена равенката (158), $[(\xi_j - V(r_{A,j}/v_{A,j}))]$ мора да биде еднакво на нула, бидејќи $v_{A,j} \neq 0$:

$$\xi_j - V \frac{r_{A,j}}{v_{A,j}} = 0 \quad \text{или} \quad \xi_j = V \frac{r_{A,j}}{v_{A,j}}. \quad (159)$$

Применувајќи ја релацијата на брзините (100),

$$\frac{r_{i,j}}{v_{i,j}} = R_j$$

во равенката (159), се добива равенка која веќе нема да се однесува на индивидуален учесник во сложената реакција:

$$\xi_j - V R_j = 0 \quad \text{или} \quad \xi_j = V R_j. \quad (160)$$

Еднаквоста, односно равенката (160) може да се изведе за секоја индивидуална реакција j во разгледуваната сложена реакциона шема.

Сепои од алгебарски равенки како што се равенките (159) или (160) ги претставува равенките за дизајн на стационарен CSTR со најмал број неизнати.

Компактниот или векторскиот облик на равенката за дизајн на стационарен CSTR, кој ќе генерира минимален број равенки, е со облик:

$$\xi = V \mathbf{R} , \quad (161)$$

каде што ξ и $\mathbf{R}$ се вектори на досегот и брзината на реакцијата и се претставуваат со колонска матрица од типот $(R \times 1)$ со $j = 1, 2, 3, \dots, R$.

Од равенката (161) се составува следниот систем од алгебарски равенки:

$$\begin{aligned} \xi_1 &= V R_1 \equiv V \frac{r_{i,1}}{v_{i,1}} \\ \xi_2 &= V R_2 \equiv V \frac{r_{i,2}}{v_{i,2}} \\ \xi_3 &= V R_3 \equiv V \frac{r_{i,3}}{v_{i,3}} \\ &\dots \\ \xi_R &= V R_R \equiv V \frac{r_{i,R}}{v_{i,R}} \end{aligned} \quad (162)$$

Забелешки: 1) Согласно со стехиометриската корелација (75), досегот на реакцијата ξ_j , кој било, бидејќи CSTR е проточен реактор, има димензии како молски проток. 2) При составување на равенките (162) применета е релацијата на брзините (100).

Заклучоци:

1) Изразиите (159) односно (160) се специјална релација помеѓу досегот на реакцијата и брзината на реакцијата!

2) Со равенките (161) односно (162) се определува најниската димензионалност на системот од алгебарски равенки кои го опишуваат случувањето на комплексната реакција во **стационарен CSTR**: најниската димензионалност е колку што е бројот на реакции во разгледуваната реакциона шема, бројот R , односно **димензионалноста на системот од N алгебарски равенки на молските биланси се редуцира на систем од најмалку R алгебарски равенки кои, како непознати, го содржат само досеги на индивидуалните реакции**. Кога во функционалните форми за брзината на реакцијата $r_{i,j}$ (во однос на кој било учесник i во реакцијата j и за секоја реакција) молските концентрации ќе се заменат само со R досези на реакции, решението на сетот од алгебарските равенки (162) ќе ги даде вредностите за $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_R$ во и на излезот од реакторот, односно ќе ги даде вредностите на намалениот број променливи (непознати) со кои бил заменет составот во однос на секој учесник во мултиреакционот систем во CSTR!

3) Сумирајќи досега, потребните равенки за дизајн на CSTR во кој ќе се одвива сложена реакција во изотермни услови се: молските биланси на сите учесници, брзинските изрази во однос на секој учесник во секоја реакција и стехиометријата во функција и на кинетиката и на молските биланси!

4) Накусо, алгоритам за изотермен CSTR со сложена реакција:

а) Молски биланси:

$$v = v_o = \text{const.}, \quad V = v_o \frac{C_{io} - C_i}{-r_i}, \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (152)$$

$$v = \text{const.}, \quad v \neq \text{const.}, \quad V = \frac{F_{io} - F_i}{-r_i}, \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (153)$$

Врската помеѓу равенките (152) и (153) е следнава:

$$v = v_o = \text{const.}, \quad C_i = \frac{F_i}{v} \equiv \frac{F_i}{v_o}; \quad F_i = v_o C_i$$

б) Брзински израз: $T = \text{const.}, \quad r_{i,j} = r_{i,j}(C_1, C_2, \dots, C_i, \dots)$

$$\text{в) Стехеиометрија:} \quad r_i = \sum_j r_{i,j} \quad (94)$$

$$\frac{r_{i,j}}{\nu_{i,j}} = \frac{r_{k,j}}{\nu_{k,j}} \quad (101)$$

$$\text{г) Стехеиометрија:} \quad \sum_i F_i = F_T$$

д) Стехеиометрија:

– реакција во течна фаза и гасна фаза со $\sum_i \sum_j \nu_{i,j} = 0$:

$$C_i = \frac{F_i}{\nu_o}$$

– реакција во гасна фаза:

$$T = \text{const.}, \nu \neq \nu_o, C_i = \frac{F_i}{\nu} = \frac{F_i}{\nu_o F_T / F_{To}} = C_{To} \frac{F_i}{F_T}$$

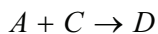
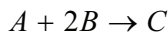
5) За изотермен CSTR со сложена каталитичка реакција, кога раздробениот цврст катализатор е идеално мешан или е во „флуидизирана состојба“ („флуидизиран“ CSTR), ќе важат сите изведени равенки како за CSTR со сложена хомогена реакција. Ако единица за реакционен простор е волуменот на системот цврсто–флуид, тогаш формално нема да има никакви разлики во равенките. Ако пак реакциониот простор е даден преку масата на присутниот катализатор, тогаш така ќе се примени и во равенките на молските биланси и во брзинските изрази.

7.1. Примери за комплексни реакции во CSTR

Пример 1

Во овој пример комплексната реакција во гасна фаза од примерите во поглавјата 5.1 и 6.1 ќе ја сместиме во CSTR. Реакционата шема и брзинските изрази се следниве:

Реакциона шема:



Брзински изрази:

$$(-r_{A,1}) = k_1 C_A$$

$$(-r_{A,2}) = k_2 C_A C_C$$

$$(-r_{B,3}) = k_3 C_C$$

Да се состави систем од алгебарски равенки кои ќе овозможат да се определи составот на реакционата смеса во и на излезот од реакторот, согласно со условите на влезот и за изотермно случување на реакцијата.

Решение:

Варијанта 1: Дали ќе се избере системот од алгебарски равенки на молските биланси да се генерира од равенката (148) или (149), зависи од карактеристиките на реакциониот систем. Равенката (149) не прави ограничувања во таа смисла, а разгледуваната сложена реакција е во гасна фаза со очигледен променлив вкупен број молекули. Затоа се определуваме за равенките (153) и ќе составиме систем од толку алгебарски равенки на молските биланси колку што се учесници во сложената реакција, а тие се $N = 5$ (A, B, C, D и E). Следејќи ја прикажаната процедура, ќе го составиме системот од равенки и ќе комбинираме со стехиометријата и кинетиката:

а) Молски биланси:

$$\begin{aligned} F_A - F_{Ao} &= V r_A = V \sum_j r_{A,j} \\ F_B - F_{Bo} &= V r_B = V \sum_j r_{B,j} \\ F_C - F_{Co} &= V r_C = V \sum_j r_{C,j} \\ F_D - F_{Do} &= V r_D = V \sum_j r_{D,j} \\ F_E - F_{Eo} &= V r_E = V \sum_j r_{E,j} \end{aligned} \quad (1)$$

б) Брзински изрази: Изразот за брзината на реакција за секоја од прите реакции ќе биде со облик:

$$T = \text{const.}, \quad r_{i,j} = r_{i,j}(C_1, C_2, \dots, C_i, \dots)$$

в) Стехиометрија:

$$r_i = \sum_j r_{i,j} \quad \text{и} \quad \frac{r_{i,j}}{\nu_{i,j}} = \frac{r_{k,j}}{\nu_{k,j}}.$$

Со чекорите б) и в) се дефинираат брзините на секој учесник во секоја реакција, $r_{i,j}$, и нето-брзините, r_i , исто така за секој учесник Ова е веќе направено во примерот во поглавјето 5.1. Тука ќе бидат пренесени само нето-брзините:

$$\begin{aligned} r_A &= \sum_j r_{A,j} = r_{A,1} + r_{A,2} = (-k_1 C_A) + (-k_2 C_A C_C) \\ r_B &= \sum_j r_{B,j} = r_{B,1} + r_{B,3} = 2(-k_1 C_A) + (-k_3 C_C) \\ r_C &= \sum_j r_{C,j} = r_{C,1} + r_{C,2} + r_{C,3} = k_1 C_A + (-k_2 C_A C_C) + (-k_3 C_C) \\ r_D &= \sum_j r_{D,j} = r_{D,2} = k_2 C_A C_C \\ r_E &= \sum_j r_{E,j} = r_{E,3} = k_3 C_C \end{aligned} \quad \text{брзински изрази (2)}$$

Со замена на изразите за нето-брзините, изразите (2), во алгебарските равенки на молските биланси, равенките (1), се стигнува до следниов систем равенки што треба да се реши:

$$\begin{aligned} F_A - F_{Ao} &= V(-k_1 C_A - k_2 C_A C_C) \\ F_B - F_{Bo} &= V(-2k_1 C_A - k_3 C_C) \\ F_C - F_{Co} &= V(k_1 C_A - k_2 C_A C_C - k_3 C_C) \\ F_D - F_{Do} &= V(k_2 C_A C_C) \\ F_E - F_{Eo} &= V(k_3 C_C) \end{aligned} \quad (3)$$

Значи, имаме пет алгебарски равенки во кои 5-те непознати се 5-те молски протоци! Бидејќи тоа се равенки на молските биланси, тие ги вклучуваат и молските протоци дефинирани со влезната струја во реакторот. Природно е условите на влезот

во реакторот секогаш да се познати. Во равенките (3) се појавуваат и молските концентрации на A и C , но тие не се непознати, бидејќи се изразуваат преку молските протоци. Со решавање на равенките се пресметуваат молските протоци и молските концентрации во и на излезот од реакторот со волумен V . Условите на влезот во реакторот во разгледуваниот пример се:

$$v=v_o; F_A=F_{Ao}; F_B=F_{Bo}; F_{Co}=F_{Do}=F_{Eo}=0; C_{io}=F_{io}/v_o. \quad (4)$$

Молските концентрации на A и C во равенките (3) треба да се изразат преку молските протоци. Ги проследуваме следните два чекора:

г) *Стехиометрија*: $\sum_i F_i = F_T$

$$F_T = F_A + F_B + F_C + F_D + F_E$$

д) *Стехиометрија*:

$$T = \text{const.}; v \neq v_o.$$

$$C_i = \frac{F_i}{v} = \frac{F_i}{v_o F_T / F_{To}} = C_{To} \frac{F_i}{F_T}$$

$$C_{io} = F_{io} v_o; C_{To} = \sum C_{io}$$

$$C_A = C_{To} \frac{F_A}{F_T}; C_C = C_{To} \frac{F_C}{F_T}, C_{To} = C_{Ao} + C_{Bo} \quad (5)$$

или

$$C_A = \frac{F_A}{v}; C_C = \frac{F_C}{v}; v = v_o \frac{F_T}{F_{To}}. \quad (5)$$

Концентрациите на B , D и E не се дефинирани со изразите (5) едноставно затоа што не се појавуваат во брзинските изрази и не се потребни за решавање на равенките (3). Но ова не значи дека изразите (5) не можат да се применат и за дефинирање на концентрациите на B , D и E ако ги сакаме и тие информации.

Со комбинирање на молските биланси (1) и кинетиката (2) се добиени равенките (3), кои пак комбинирани со изразите (5) ќе го дадат конечниот систем од алгебарски равенки:

$$\begin{aligned}
 F_A - F_{Ao} &= V(-k_1 C_{To} \frac{F_A}{F_T} - k_2 C_{To}^2 \frac{F_A F_C}{F_T^2}) \\
 F_B - F_{Bo} &= V(-2k_1 C_{To} \frac{F_A}{F_T} - k_3 C_{To} \frac{F_C}{F_T}) \\
 F_C - F_{Co} &= V(k_1 C_{To} \frac{F_A}{F_T} - k_2 C_{To}^2 \frac{F_A F_C}{F_T^2} - k_3 C_{To} \frac{F_C}{F_T}) \quad (6) \\
 F_D - F_{Do} &= V(k_2 C_{To}^2 \frac{F_A F_C}{F_T^2}) \\
 F_E - F_{Eo} &= V(k_3 C_{To} \frac{F_C}{F_T})
 \end{aligned}$$

Конечно, системот од 5 алгебарски равенки (6) содржи 5 непознати – 5 молски протоци. Резултатот од решавањето на равенките се вредностите на молските протоци на сите учесници во реакцијата на излезот од реакторот. Ако сакаме да знаеме каков е составот на реакционата смеса, тогаш молските концентрации ќе ги пресметаме од молските протоци и вкупниот молски проток (изрази (5)). Бидејќи брзинските изрази секогаш не се линеарни зависности, за решавање на системот од алгебарски равенки се избираат солвери за нелинеарни равенки. Тогаш во подготвителната програма се внесуваат изразите за сите концентрации и други изрази за некоја друга информација.

Решението на равенките (6), или воопшто овој проблем, може да се разгледува од два аспекта:

1) CSTR е на располагање, неговиот волумен е познат. Тогаш се пресметува каков излезен ефект се постигнува со тој реактор, односно какви ќе бидат вредностите на молските протоци на сите учесници на излезот од реакторот.

2) Кога нема реактор на располагање и треба да се димензионира, тогаш излезните услови се задаваат како проектни варијабли, па согласно со нив се пресметува потребниот волумен на реакторот.

За процена на решението на алгебарските равенки честопати се користи податокот за конверзија на клучниот реактант. Во разгледуваниот пример тоа е реактантот A , а степенот на неговата конверзија е:

$$X_A = \frac{F_{A0} - F_A}{F_{A0}}. \quad (7)$$

Ако го разгледуваме решението на равенките од првиот аспект, тогаш пресметаниот молски проток на A на излезот од реакторот со познат волумен го заменуваме во дефиницијата за степен на конверзија и констатираме каква конверзија сме постигнале со тој реактор. Ако пак сме заинтересирани за вториот аспект, тогаш од зададената вредност за степенот на конверзија се пресметува F_A и потоа равенките се решаваат до постигнување таква вредност за излезниот молски проток на A . Волуменот на реакторот со кој ќе се постигне таа зададена вредност за F_A ќе биде решението што се бара.

Прикажаната постапка е со систем од молски биланси со најголема димензионалност, но одговорот за F_i на излезот од реакторот се добива на најдиректен начин.

Варијанта 2: За да се редуцира димензионалноста на системот равенки (6), која треба да претставува редуциран систем од алгебарски равенки, или редуциран број непознати, директно ќе ги примениме равенките (160):

$$\begin{aligned} \xi_1 &= V R_1 \\ \xi_2 &= V R_2 \\ \xi_3 &= V R_3 \end{aligned} \quad (8)$$

Релацијата за брзините (100) ќе се примени на секоја реакција. Притоа за $r_{i,j}$ во секоја индивидуална реакција го избираме брзинскиот израз на учесникот во однос на кој е дадена брзината на таа реакција! Еве како:

$$\begin{aligned} \frac{r_{i,1}}{\nu_{i,1}} &\equiv \frac{r_{A,1}}{\nu_{A,1}} = R_1 \Rightarrow R_1 = \frac{r_{A,1}}{-1} = -r_{A,1} = k_1 C_A \\ \frac{r_{i,2}}{\nu_{i,2}} &\equiv \frac{r_{A,2}}{\nu_{A,2}} = R_2 \Rightarrow R_2 = \frac{r_{A,2}}{-1} = -r_{A,2} = k_2 C_A C_C \\ \frac{r_{i,3}}{\nu_{i,3}} &\equiv \frac{r_{B,3}}{\nu_{B,3}} = R_3 \Rightarrow R_3 = \frac{r_{B,3}}{-1} = -r_{B,3} = k_3 C_C \end{aligned} \quad (9)$$

Со комбинирање на равенките (8) и изразите (9) се добива:

$$\begin{aligned}\xi_1 &= V R_1 = V(k_1 C_A) \\ \xi_2 &= V R_2 = V(k_2 C_A C_C) \\ \xi_3 &= V R_3 = V(k_3 C_C)\end{aligned}\quad (10)$$

За да се реши системот равенки (10), претходно треба молските концентрации да се заменат со трите досези на реакции. За таа цел треба да се состави *стехиометриска таблица*. Се применува стехиометриската корелација (75) и сите потребни изрази за дефинирање на молската концентрација во гасни реакциони системи со променлив волуменски проток.

Постапката за составување на стехиометриската таблица е прикажана во примерот 1 во поглавјето 6.1, каде што оваа реакција е разгледувана во PFR. Според тоа, и за проточниот CSTR би ја добиле истата таблица (таб. 4).

Сега молските концентрации на A и C во равенките (10) ги заменуваме согласно со таблицата 4 и го добиваме следниов сет равенки:

$$\begin{aligned}\xi_1 &= V \cdot (k_1 C_A) = V \cdot k_1 C_{To} \frac{F_{Ao} - (\xi_1 + \xi_2)}{(F_{To} - (2\xi_1 + \xi_2 + \xi_3))} \\ \xi_2 &= V \cdot (k_2 C_A C_C) = V \cdot k_2 C_{To}^2 \frac{[F_{Ao} - (\xi_1 + \xi_2)][\xi_1 - \xi_2 - \xi_3]}{(F_{To} - (2\xi_1 + \xi_2 + \xi_3))^2} \\ \xi_3 &= V \cdot (k_3 C_C) = V \cdot k_3 C_{To} \frac{\xi_1 - \xi_2 - \xi_3}{(F_{To} - (2\xi_1 + \xi_2 + \xi_3))}\end{aligned}\quad (11)$$

Системот равенки (10) како непознати ги содржи трите досези на реакции и волуменот на реакторот. Ако го анализираме процесот во реактор со познат волумен, како одговор на решението на овие равенки се добива информација за тоа какви вредности за досегот на реакции се постигнуваат на излезот од реакторот. Потоа оваа информација можеме да ја употребиме за да ги пресметаме молските концентрации или молските протоци на излезот од реакторот на сите 5 учесници во комплексната реакција. Ако пак волуменот на реакторот не е познат и треба да се пресмета, тогаш се дефинира излезот од реакторот на која

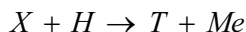
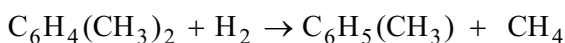
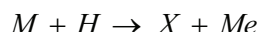
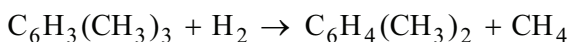
било основа: молски концентрации, протоци, степен на конверзија на клучниот реактант итн. Од овие податоци се пресметуваат вредностите на досегот на реакциите на излезот од реакторот. Волуменот на реакторот за кој ќе се постигнат овие вредности е бараното решение. Толку многу алгебра?

На крајот, дали за решавање на овој проблем ќе ја користиме варијантата 1 или варијантата 2, единствен критериум ќе биде личниот избор!

Пример 2. Продукција на ксилен во CSTR

Во овој пример сложената реакција на продукција на ксилен ќе се изведува во изотермен стационарен CSTR со ист волумен како PFR. Сите други услови се исти како во примерот 3 во поглавјето 6.1. Ќе ги повториме само неопходните податоци:

– *Стехиометрија и кинетика:*



– *Тип на реактор, начин на работа и големина:*

Реакцијата се изведува изотермно ($T = 560^\circ\text{C}$, $P = 35\text{ atm.}$) во CSTR со волумен $V = 6,74\text{ m}^3$.

– *Услови на влезот во реакторот:*

$$v = v_o = 13,48\text{ m}^3/\text{h};$$

$$F_M = F_{Mo} = 2,292\text{ kmol/h}; F_H = F_{Ho} = 4,584\text{ kmol/h};$$

$$F_{Xo} = F_{To} = F_{Meo} = 0;$$

$$C_{Mo} = 0,17\text{ kmol/m}^3; C_{Ho} = 0,34\text{ kmol/m}^3.$$

– *Брзински изрази:*

$$r_{M,1} = -k_1 C_M C_H^{0,5} (\text{kmol/m}^3)/\text{h}; \quad k_1 = 13,8 (\text{m}^3/\text{kmol})^{0,5}/\text{h};$$

$$r_{T,2} = k_2 C_X C_H^{0,5} (\text{kmol/m}^3)/\text{h}; \quad k_2 = 7,55 (\text{m}^3/\text{kmol})^{0,5}/\text{h}.$$

Решение:

Варијанта 1: Равенките на молските биланси на сите пет учесници во реакцијата преку молските биланси се како равенките (153). Вклучувајќи ги и изразите за нето-брзините, резултатниот сет од пет нелинеарни алгебарски равенки е:

$$F_M - F_{Mo} = V \cdot r_M = V(-k_1 C_M C_H^{0,5}) \quad (1)$$

$$F_H - F_{Ho} = V \cdot r_H = V(-k_1 C_M C_H^{0,5} - k_2 C_X C_H^{0,5}) \quad (2)$$

$$F_X - F_{Xo} = V \cdot r_X = V \cdot (k_1 C_M C_H^{0,5} - k_2 C_X C_H^{0,5}) \quad (3)$$

$$F_T - F_{To} = V \cdot r_T = V \cdot (k_2 C_X C_H^{0,5}) \quad (4)$$

$$F_{Me} - F_{Meo} = V \cdot r_{Me} = V \cdot (k_1 C_M C_H^{0,5} + k_2 C_X C_H^{0,5}) \quad (5)$$

Влезните услови во реакторот се познати и, за да се реши системот од нелинеарните алгебарски равенки (1) до (5), уште е потребно молските концентрации да се изразат преку молските протоци:

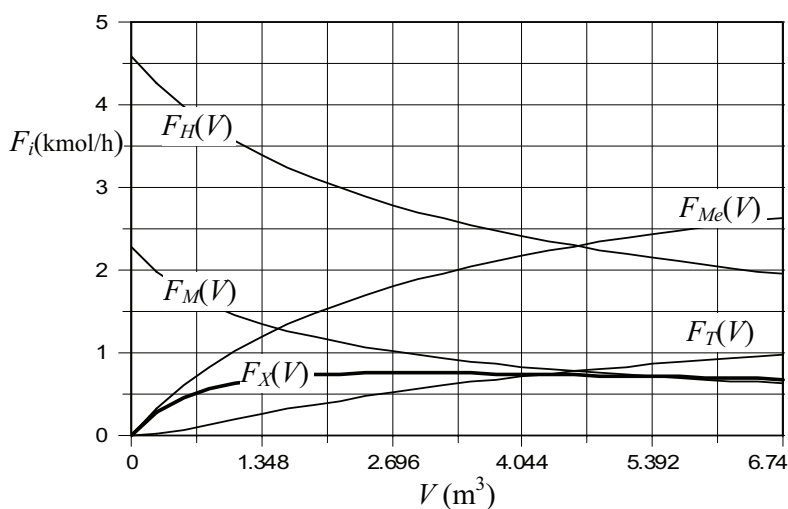
$$C_M = \frac{F_M}{v_o}; C_H = \frac{F_H}{v_o}; C_X = \frac{F_X}{v_o}; C_T = \frac{F_T}{v_o}; C_{Me} = \frac{F_{Me}}{v_o}. \quad (6)$$

Со оваа замена во равенките (1) до (5) се добива систем од пет равенки со пет непознати (молските протоци на сите учесници во реакцијата).

За решавање на равенките може да се користи солверот за решавање системи од нелинеарни алгебарски равенки од POLYMATH. Но со овој солвер би го добиле резултатот на излезот од реакторот со зададениот волумен, но не би знаеле дали е тоа волуменот за кој концентрацијата на саканиот продукт (ксиленот) е максимална! За да се определи оваа вредност, ќе биде потребно да се изведат повеќе решенија за различни волумени на реакторот. Затоа решението на сетот од алгебарските равенки ќе го побараме со примена на софтверот *E-Z Solve*, каде што има опција за добивање повеќе податоци за различни волумени на реакторот во исто време. Програмата и резултатите (во графичка форма) се следниве:

/*Produkcija na ksilen vo CSTR*/

$F_m = F_{m0} - (V \cdot k_1 \cdot C_m \cdot (C_h)^{0.5})$
 $F_h = F_{h0} - (V \cdot k_1 \cdot C_m \cdot (C_h)^{0.5}) - (V \cdot k_2 \cdot C_x \cdot (C_h)^{0.5})$
 $F_x = (V \cdot k_1 \cdot C_m \cdot (C_h)^{0.5}) - (V \cdot k_2 \cdot C_x \cdot (C_h)^{0.5})$
 $F_t = V \cdot k_2 \cdot C_x \cdot (C_h)^{0.5}$
 $F_{me} = (V \cdot k_1 \cdot C_m \cdot (C_h)^{0.5}) + (V \cdot k_2 \cdot C_x \cdot (C_h)^{0.5})$
 $V = 6.74$
 $F_{m0} = 2.292$
 $F_{h0} = 4.584$
 $k_1 = 13.8$
 $k_2 = 7.55$
 $C_m = F_m/v$
 $C_h = F_h/v$
 $C_x = F_x/v$
 $C_t = F_t/v$
 $C_{me} = F_{me}/v$
 $v = 13.48$



На прикажаниот график секоја вертикала претставува решение за CSTR со таков волумен. Како што се гледа од добиените резултати, во CSTR со различни големини излезот од реакторот дефиниран со молските протоци на учесниците во реакцијата ќе биде различен. Со зголемување на волуменот на реакторот, молските протоци, односно концентрациите на мезитилен и водород за секој волумен ќе се намалуваат, додека на

толуенот и метанот ќе се зголемуваат. Молскиот проток, односно концентрацијата на ксиленот ќе расте, а потоа ќе опаѓа. Максималните вредности на молскиот проток, односно на концентрацијата на ксиленот, $F_X = 0,7573 \text{ kmol/h}$, $C_X = 0,0562 \text{ kmol/m}^3$, се постигнуваат со CSTR со волумен $V = 3,0 \text{ m}^3$. Според тоа, ако реакцијата се изведува во разгледуваниот реактор со волумен $V = 6,74 \text{ m}^3$, во реакторот и на излезот од него концентрацијата на несаканиот продукт, толуен, ќе биде повисока од концентрацијата на ксиленот!

Варијанта 2: Ова е варијантата со молски биланси преку молски концентрации, како равенките (152). Овој сет од нелинеарни алгебарски равенки ќе го составиме со следниве замени во равенките (1)–(5): молските протоци ги заменуваме со молските концентрации, $F_i = C_i v_o$, и волуменот на реакторот со времето на задржување, $\tau = V / v_o$:

$$C_M = C_{Mo} + \tau \cdot (-k_1 C_M C_H^{0,5}) \quad (7)$$

$$C_H = C_{Ho} + \tau \cdot (-k_1 C_M C_H^{0,5} - k_2 C_X C_H^{0,5}) \quad (8)$$

$$C_X = \tau \cdot (k_1 C_M C_H^{0,5} - k_2 C_X C_H^{0,5}) \quad (9)$$

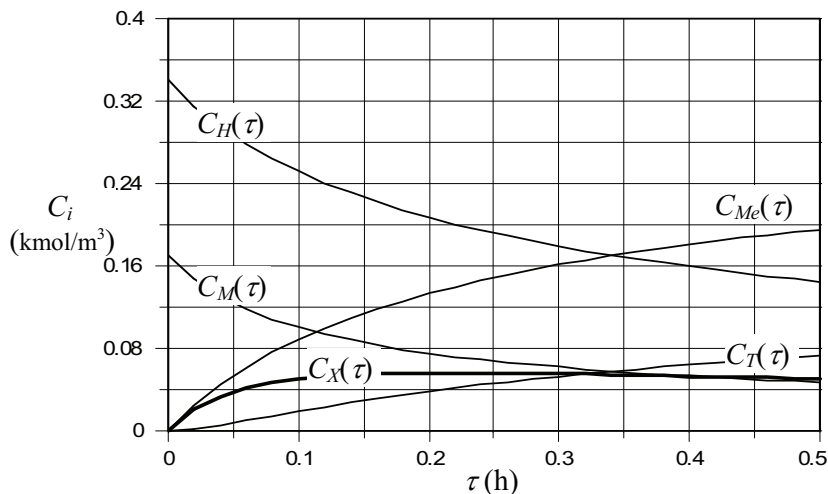
$$C_T = \tau \cdot (k_2 C_X C_H^{0,5}) \quad (10)$$

$$C_{Me} = \tau \cdot (k_1 C_M C_H^{0,5} + k_2 C_X C_H^{0,5}) \quad (11)$$

Во равенките (7)–(11) непознати се концентрациите на сите учесници во реакцијата. Тие се функција од времето на задржување. За различни вредности на времето на задржување (различни волумени на CSTR) ќе се добијат толку податоци за составот на реакционата смеса колку вредности ќе се избераат. Графикот на кој е прикажана промената на молските концентрации со времето на задржување е даден подолу.

И со овој начин на решавање на проблемот се определува волуменот на CSTR при кој концентрацијата на ксилен е максимална. Решението е исто: максималната концентрација на ксилен, $C_X = 0,0562 \text{ kmol/m}^3$, се постигнува со CSTR со волумен $V = 3,0 \text{ m}^3$, односно со време на задржување $\tau = 3/13,48 = 0,222 \text{ h}$.

Ова е речиси половина од времето на задржување во реакторот со волумен $V = 6,74 \text{ m}^3$, каде што тоа време $\tau = 0,5 \text{ h}$!



Варијанта 3: Намалувањето на димензионалноста на системот од нелинеарните алгебарски равенки од првите две варијанти, значи директно да ја примениме релацијата помеѓу досегот и брзината на реакцијата. Равенките што треба да се состават се како равенките (160). Бидејќи има две реакции, се составуваат две равенки во кои како непознати ќе се појават само двата досега на двете реакции. Еве ги равенките:

$$\begin{aligned}\xi_1 &= V R_1 \equiv V \frac{r_{M,1}}{\nu_{M,1}} = V \cdot (-r_{M,1}) = V \cdot (k_1 C_M C_H^{0,5}) \\ \xi_1 &= V \cdot (k_1 C_M C_H^{0,5})\end{aligned}\quad (12)$$

$$\begin{aligned}\xi_2 &= V R_2 \equiv V \frac{r_{T,2}}{\nu_{T,2}} = V \cdot r_{T,2} = V \cdot (k_2 C_X C_H^{0,5}) \\ \xi_2 &= V \cdot (k_2 C_X C_H^{0,5})\end{aligned}\quad (13)$$

Кон равенките (12) и (13) се додаваат дополнителни изрази за замена на молските концентрации преку двата досега на реакциите. Таквите изрази за мезитиленот, водородот и ксиле-

нот се потребни за равенките да можат да се решат, додека за толуенот и метанот за да добиеме комплетен одговор. Веќе ја имаме стехиометриската таблица (пример 3, поглавјето 6.1), па, според тоа, за концентрациите ќе ги внесеме замените:

$$\begin{aligned} C_M &= \frac{F_{Mo} - \xi_1}{\nu_o}; \quad C_X = \frac{\xi_1 - \xi_2}{\nu_o}; \quad C_H = \frac{F_{Ho} - \xi_1 - \xi_2}{\nu_o}; \\ C_T &= \frac{\xi_2}{\nu_o}; \quad C_{Me} = \frac{\xi_1 + \xi_2}{\nu_o}. \end{aligned} \quad (14)$$

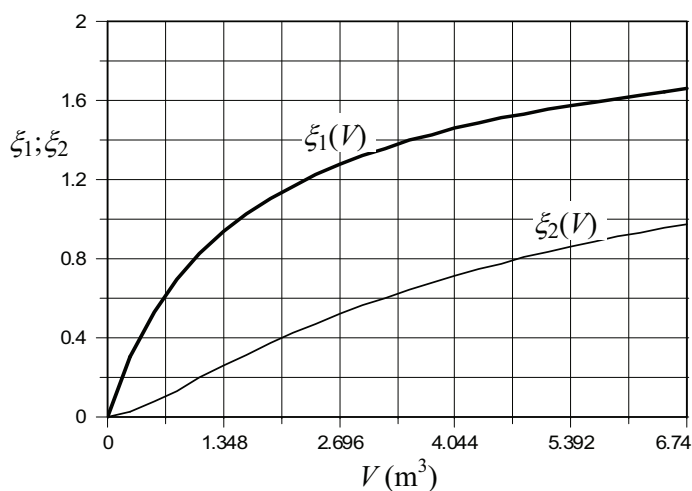
Конечниот изглед на равенките (12) и (13) е:

$$\xi_1 = V \cdot (k_1 C_M C_H^{0,5}) = V \cdot k_1 \left(\frac{F_{Mo} - \xi_1}{\nu_o} \right) \left(\frac{F_{Ho} - \xi_1 - \xi_2}{\nu_o} \right)^{0,5} \quad (15)$$

$$\xi_2 = V \cdot (k_2 C_X C_H^{0,5}) = V \cdot k_2 \left(\frac{\xi_1 - \xi_2}{\nu_o} \right) \left(\frac{F_{Ho} - \xi_1 - \xi_2}{\nu_o} \right)^{0,5} \quad (16)$$

Равенките (15) и (16) се две равенки со две непознати! Ќе побараме решенија за различни големини на CSTR.

За зависноста на досегот на реакциите од големината (волуменот) на реакторот, со примена на *E-Z Solve* се добиваат следниве резултати:



Во оваа варијанта сакавме да видиме како ќе се менуваат досезите на двете реакции во CSTR со различна големина. Досегот на првата реакција се менува, односно расте, како што расте потрошувачката на мезитиленот, $\xi_1 = F_{Mo} - F_M$ (види ја стехиометриската таблица или изразите (14) за C_M), додека досегот на втората реакција се менува, односно расте, како што расте молскиот проток на толуенот (спореди ги кривите $F_T(V)$ и $\xi_2(T)$). Овие криви не можат да ја индицираат максималната концентрација на ксиленот!

Распределба на мезитилен до ксилен и толуен:

Општите приноси и општата селективност за овој тип реактор се пресметуваат согласно со изразите (29) и (33) (поглавје 2.4). Добиени се следниве резултати:

$$\overline{Y}_X = \frac{C_{X,\max}}{C_{Mo} - C_M} = \frac{0,0562}{0,17 - 0,0721} = 0,574; \quad V = 3,0 \text{ m}^3$$

$$\overline{Y}_X = \frac{C_X}{C_{Mo} - C_M} = \frac{0,05056}{0,17 - 0,04694} = 0,411; \quad V = 6,74 \text{ m}^3$$

$$\overline{Y}_T = \frac{C_T}{C_{Mo} - C_M} = \frac{0,0418}{0,17 - 0,0721} = 0,427; \quad V = 3,0 \text{ m}^3$$

$$\overline{Y}_T = \frac{C_T}{C_{Mo} - C_M} = \frac{0,07253}{0,17 - 0,04694} = 0,589; \quad V = 6,74 \text{ m}^3$$

Слично како со PFR, и тука имаме поголем CSTR отколку што е потребно за постигнување максимална концентрација на ксиленот! Како што се гледа, приносот на толуенот е поголем отколку на ксиленот ако се задржи реактор со волумен од $6,74 \text{ m}^3$. Но ако се избере реактор со волумен кој одговара на максималната концентрација на ксиленот, $V_{CSTR} = 3,0 \text{ m}^3$, тогаш неговиот принос ќе биде највисок.

За да видиме како мезитиленот се распределува кон саканиот продукт (ксилен) и несаканиот продукт (толуен) во CSTR, ќе ја пресметаме општата селективност во реактор со волумен

при кој се постигнува максимална концентрација на ксиленот, како и во разгледуваниот реактор:

$$\bar{S}_{XT} = \frac{F_{X,\max}}{F_T} \equiv \frac{\bar{Y}_X}{\bar{Y}_T} \equiv \frac{C_{X,\max}}{C_T} = \frac{0,574}{0,427} \equiv \frac{0,0562}{0,0418} = 1,344; \quad V = 3,0 \text{ m}^3$$

$$\bar{S}_{XT} = \frac{F_X}{F_T} \equiv \frac{\bar{Y}_X}{\bar{Y}_T} \equiv \frac{C_X}{C_T} = \frac{0,411}{0,589} \equiv \frac{0,05056}{0,07253} = 0,697; \quad V = 6,74 \text{ m}^3$$

Од овој резултат произлегува дека распределбата на мезитиленот во CSTR со волумен при кој се постигнува максимална концентрација на ксиленот е следнава: 0,574 дела се распределуваат на ксилен, додека 0,427 дела во толуен. На излезот од реакторот оваа распределба е во корист на толуенот! Или на $\approx 1,35$ односно $\approx 0,7$ молови произведен ксилен се формира по еден мол толуен. Ако сакаме да ја намалиме продукцијата на толуенот, дефинитивно треба да избереме реактор со помал волумен.

Споредба на резултатите добиени за PFR и CSTR:

Споредбата е направена врз база на потребниот волумен за секој реактор со кој се добива максимална концентрација на ксиленот. Податоците за PFR се земени од примерот 3 од поглавјето 6.1. Еве како тие изгледаат претставени заедно:

	$\tau_{C_X,\max}$	$V_{C_X,\max}$	ξ_1	ξ_2	$C_{X,\max}$	$\bar{Y}_X$	$\bar{Y}_T$	$\bar{S}_{XT}$
PFR	0,2	2,7	1,675	0,569	0,082	0,659	0,339	1,943
CSTR	0,222	3,0	1,32	0,563	0,0562	0,574	0,427	1,344

Заклучок е дека, според сите показатели, за продукција на ксилен во услови како во овој пример треба да се избере цевниот реактор, PFR !

8. КОМПЛЕКСНИ РЕАКЦИИ ВО НЕИЗОТЕРМНИ РЕАКТОРИ

Решавањето на проблеми поврзани со мултиреакциони системи во неизотермни реактори подразбира дека кинетиката, стехиометријата и молските биланси се исти како за изотермните реактори. Но молските биланси нема да бидат доволни за математички да се опише случувањето на реакцијата во услови кога температурата се менува. Ќе биде потребна дополнителна равенка, а тоа е равенката на топлински биланс сега за мултиреакциони системи!

Равенките на топлинските биланси за мултиреакционите системи, по вклученоста на одделни членови во нив, нема да се разликуваат од топлинските биланси за простите реакциони системи. Затоа најнапред ќе ги напишеме (ќе се потсетиме на) топлинските биланси за трите основни модели реактори применети за прости реакциони системи. Притоа ќе ги избереме равенките на топлинските биланси кои не се изразуваат преку степенот на конверзија, бидејќи тој концепт не се применува за математичко опишување на мултиреакционите системи. Преку топлинските капацитети на сите учесници во реакцијата ($C_{P,i}$), односно преку специфичната топлина на реакционата смеса ($\tilde{C}_{P,\text{смеса}}$), равенките на топлинските биланси за простите реакциони системи се:

1) Шаржен реактор:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_S + (-\Delta H_r^o(T))(-r_A)V}{\sum_i n_i C_{P,i}} \quad (28\text{--трет дел})$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_S + (-\Delta H_r^o)(-r_A)V}{\rho_{\text{смеса}} \tilde{C}_{P,\text{смеса}} V} \quad (34\text{--трет дел})$$

2) Цевен реактор, PFR (стабионарен):

$$\frac{dT}{dV} = \frac{U a_V (T_a - T) + (-\Delta H_r^o(T))(-r_A)}{\sum_i F_i C_{Pi}} \quad (107\text{--трет дел})$$

$$\frac{dT}{dV} = \frac{U a_V (T_a - T) + (-\Delta H_r^o(T))(-r_A)}{\nu \rho_{\text{смеса}} \tilde{C}_{P,\text{смеса}}} \quad (111\text{--трет дел})$$

3) Цевен каталитички реактор, PBR (стабионарен):

$$\frac{dT}{dW} = \frac{U a_W (T_a - T) + (-\Delta H_r^o(T))(-r_A)}{\sum_i F_i C_{Pi}} \quad (210\text{--четврти дел})$$

$$\frac{dT}{dW} = \frac{U a_W (T_a - T) + (-\Delta H_r^o(T))(-r_A)}{\nu \rho_{\text{смеса}} \tilde{C}_{P,\text{смеса}}} \quad (208\text{--четврти дел})$$

4) CSTR во стабионарен режим на работа:

$$0 = \dot{Q} - \dot{W}_S - F_{Ao} \int_{T_o}^T \theta_i C_{Pi}(T) dT + (-\Delta H_r^o(T))(-r_A)V \quad (63\text{--трет дел})$$

$$0 = \dot{Q} - \dot{W}_S - \nu \rho_{\text{смеса}} \tilde{C}_{P,\text{смеса}} + (-\Delta H_r^o(T))(-r_A)V \quad (66\text{--трет дел})$$

5) CSTR во нестабионарен режим на работа
(почеток на работа на CSTR). Полушаржен реактор:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_S - \sum_{i=1}^n F_{io} \int_{T_o}^T C_{P,i}(T) dT + (-\Delta H_r^o(T))(-r_A)V}{\sum_{i=1}^n n_i C_{P,i}} \quad (68\text{--трет дел})$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_S - \nu \rho_{\text{смеса}} \tilde{C}_{P,\text{смеса}} (T - T_o) + (-\Delta H_r^o)(-r_A)V}{V \rho_{\text{смеса}} \tilde{C}_{P,\text{смеса}}} \quad (131\text{--трет дел})$$

Топлинските биланси за мултиреакционите системи ќе се разликуваат од топлинските биланси за простите системи само во членот кој ја опишува *топлината што се ослободува или апсорбира* (апсорбира) со одвивањето на реакцијата. Тоа е членот $(-r_A)(-\Delta H_r^o(T))$ во кој топлината на реакција е дадена во однос на 1 мол изреагиран A и означува топлина што се ослободува или апсорбира со одвивањето на реакцијата во единица време и единица реакционен простор (согласно со равенките претставени погоре, тоа се волумен или маса). Бидејќи мултиреакциониот систем подразбира истовремено одвивање на повеќе реакции, овој член ќе се дефинира како сума од топлинските ефекти во сите реакции.

Топлинскиот ефект во секоја реакција j ($j = 1, 2, \dots, R$) се изразува аналогно на простата реакција:

$$(-r_{i,j})(-\Delta H_{r,j/i}^o(T)).$$

Брзината на реакција $(-r_{i,j})$ се однесува на реактантот i во реакцијата j , $\Delta H_{r,j/i}^o$ е топлина на реакцијата j и се однесува на 1 мол изреагиран реактант i во таа реакција, додека целиот израз ја дава топлината ослободена со одвивање на таа реакција во единица време и единица реакционен простор (волумен, маса).

Членот во топлинските биланси за мултиреакциони системи што се однесува на топлинските ефекти сега ќе гласи вака:

$$\sum_j (-r_{i,j})(-\Delta H_{r,j/i}^o(T)).$$

Овој израз ја опишува *нето-количина на топлина што се ослободува или апсорбира поради случување комплексна реакција во некоја реактор*. Се применуваат термините нето-количина на топлина или збирен топлински ефект, бидејќи во мултиреакционите системи истовремено се одвиваат R реакции, од кои едните се егзотермни, додека другите ендотермни. Збирниот,

односно нето-топлинскиот ефект може да биде како што следи: комплексната реакција е (збирно) егзотермна или комплексната реакција е (збирно) ендотермна!

Во равенките на топлинските биланси за прости реакциони системи прикажани погоре извршуваме замена на изразот $(-r_A)(-\Delta H_r^o(T))$ со изразот $\sum_j (-r_{i,j})(-\Delta H_{r,j/i}^o(T))$ (нето-количина топлина) и ги добиваме аналогните форми на **равенкиите на Ыойлинскиите биланси за мултиреакционни системи**. Само равенките преку топлинските капацитети, по ист редослед, сега ќе изгледаат вака:

1) Шаржен реактор:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_S + V \cdot \sum_j (-r_{i,j})(-\Delta H_{r,j/i}^o(T))}{\sum_i n_i C_{Pi}} \quad (163)$$

2) Цевен реактор, PFR (стаационарен):

$$\frac{dT}{dV} = \frac{U a_V (T_a - T) + \sum_j (-r_{i,j})(-\Delta H_{r,j/i}^o(T))}{\sum_i F_i C_{Pi}} \quad (164)$$

3) Цевен каталитички реактор, PBR (стаационарен):

$$\frac{dT}{dW} = \frac{U a_W (T_a - T) + \sum_j (-r_{i,j})(-\Delta H_{r,j/i}^o(T))}{\sum_i F_i C_{Pi}} \quad (165)$$

4) CSTR во стаационарен режим на работа:

$$0 = \dot{Q} - \dot{W}_S - F_{Ao} \int_{T_o}^T \sum_i \theta_i C_{Pi}(T) dT + V \cdot \sum_j (-r_{i,j})(-\Delta H_{r,j/i}^o(T)) \quad (166)$$

5) CSTR во нестационарен режим на работа (почеток на работа на CSTR). Полушаржен реактор:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_S - \sum_{i=1}^n F_{i0} \int_{T_0}^T C_{P,i}(T) dT + V \cdot \sum_j (-r_{i,j})(-\Delta H_{r,j/i}^o(T))}{\sum_{i=1}^n n_i C_{P,i}} \quad (167)$$

Забелешки:

1) Топлинските капацитети, а согласно со нив и топлините на реакциите, во топлинските биланси за шаржен реактор и стационарни PFR и PBR прво се заменуваат со нивните функции од температурата, полиноми, потоа равенката на топлинскиот биланс се комбинира со равенките на молските биланси и на крајот се решава систем од обични диференцијални равенки.

2) За стационарен CSTR прво се внесуваат зависностите на топлинските капацитети и топлините на реакциите од температурата, потоа се извршува интегрирањето во третиот член од десната страна на равенката (166), како и во изразите за топлините на реакција $\Delta H_{r,j/i}^o(T)$. Со извршување на овие операции равенката (166) и понатаму ќе претставува алгебарска равенка во која непознати ќе бидат температурата и концентрациите вклучени во брзинските изрази. Равенката ќе биде прилично долга! Оваа равенка ќе се комбинира со алгебарските равенки на молските биланси и на крајот ќе се решава систем од алгебарски равенки.

3) Изразот за членот што ја опишува топлината што се разменува помеѓу реакционата смеса и медиумот за размена на топлина $\dot{Q}$ (шаржен реактор и CSTR) ќе зависи од начинот како е организирана размената на топлината (реактор потопен во идеално мешан медиум за размена на топлина, змиевник поставен внатре во реакторот, обвивка околу реакторот или комбинација од змиевник и обвивка). Тие изрази се дадени во поглавјата што се однесуваат на неизотермен шаржен реактор и неизотермен CSTR, во третиот дел, поглавјата 3.3, 3.4, 4.3 и 4.4.

4) Дали во равенките на топлинските биланси ќе фигурираат сите членови или тие ќе бидат редуцирани, ќе зависи од начинот на работа на реакторот од аспект на размена на топлина:

а) за **адијабатска работња** (неизојтермна адијабатска работња) ќе исчезнат членовите $\dot{Q}$, $Ua_V(T_a - T)$, $Ua_W(T_a - T)$;

б) за **изојтермна работња** ќе исчезнат членовите dT/dt , dT/dV , dT/dW , $F_{Ao} \int_{T_o}^T \theta_i C_{Pi} dT$;

в) за **работња со размена на топлина** (неизојтермна неадијабатска работња) равенките ќе бидат применети во целост.

5) Ако **топлинскиот капацитет** на учесниците во реакциите (и на инертите ако се присутни) се заменат со **средни вредности**, топлинските биланси за шаржниот и стационарните PFR и CSTR ќе изгледаат вака:

1) Шаржен реактор:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_S + V \cdot \sum_j [(-r_{i,j})(-\Delta H_{r,j/i}^o(T_R) + \Delta \tilde{C}_{P,j/i}(T - T_R))]}{\sum_i n_i \tilde{C}_{Pi}} \quad (168)$$

2) Цевен реактор, PFR (стационарен):

$$\frac{dT}{dV} = \frac{U a_V(T_a - T) + \sum_j [(-r_{i,j})(-\Delta H_{r,j/i}^o(T_R) + \Delta \tilde{C}_{P,j/i}(T - T_R))]}{\sum_i F_i \tilde{C}_{Pi}} \quad (169)$$

3) CSTR во стационарен режим на работња:

$$0 = \dot{Q} - \dot{W}_S - F_{Ao} \sum_i \theta_i \tilde{C}_{Pi}(T - T_o) + V \cdot \sum_j [(-r_{i,j})(-\Delta H_{r,j/i}^o(T_R) + \Delta \tilde{C}_{P,j/i}(T - T_R))] \quad (170)$$

На сличен начин би се извршиле замените во равенките (165) и (167).

6) Равенки на топлинските биланси за мултиреакциони системи преку специфичните топлини на реакционата смеса се изведуваат од равенките (34), (66), (111) и (131) од третиот дел и равенката (208) од четвртиот дел, со замена на изразот

$$(-r_A)(-\Delta H_r^o(T))$$

со изразот за нето-количина топлина

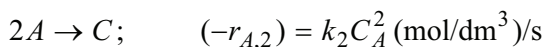
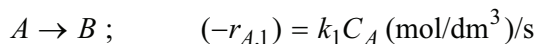
$$\sum_j (-r_{i,j})(-\Delta H_{r,j/i}^o(T)).$$

7) За решавање на проблеми поврзани со неизотермни реактори во кои се случуваат комплексни реакции, примената на солвери за системи од диференцијални равенки и солвери за системи од алгебарски равенки ќе биде неопходна!

8.1. Примери за комплексни реакции во неизотермни реактори

Пример 1

Паралелна реакција, со реакциона шема која вклучува две реакции со позната кинетика, се случува неизотермно во стационарен PFR:



Реакцијата се одвива во гасна фаза со размена на топлина.

Влезните услови се следните:

$$T_o = 150 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$F_{To} = F_{Ao} = 100 \text{ mol/s}; \quad C_{Ao} = 0,1 \text{ mol/dm}^3; \quad \nu_o = 1000 \text{ dm}^3/\text{s}.$$

За размената на топлина се познати следниве податоци:

$$U \cdot a_V = 4000 \text{ J/(dm}^3\text{s}^\circ\text{C)}; \quad T_a = 100 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Други потребни податоци се:

$$\Delta H_{r,1/A}^o = -20000 \text{ (J/mol}_A\text{)}; \Delta H_{r,2/A}^o = -60000 \text{ (J/mol}_A\text{)}$$

$$C_{P,A} = 90 \text{ J/(mol}^\circ\text{C)}; C_{P,B} = 90 \text{ J/(mol}^\circ\text{C)}; C_{P,C} = 180 \text{ J/(mol}^\circ\text{C)}$$

$$k_1 = 10 \exp \left[\frac{E_1}{R} \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{T} \right) \right] (\text{s}^{-1}); k_2 = 0,09 \exp \left[\frac{E_2}{R} \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{T} \right) \right] (\text{dm}^3/\text{mol})/\text{s}$$

$$E_1 = 8000 \text{ cal/mol}; E_2 = 18000 \text{ cal/mol}; R = 1,987 \text{ cal/(mol} \cdot \text{K)}$$

Да се пресмета волумен на реакторот потребен за приближно целосна потрошувачка на реактантот за адијабатска работа на реакторот и за работа со размена на топлина.

Решение:

Следејќи го алгоритмот за решавање проблеми поврзани со неизотермни реактори, најнапред се формираат равенките на молските биланси за сите учесници, потоа топлинскиот биланс соодветен на начинот на работа на реакторот во поглед на размена на топлина и на крајот се решава системот од $N+1$ диференцијални равенки. Во овој пример не е даден волуменот на реакторот, според тоа решението ќе се изведе до волумен на реакторот за целосна потрошувачка на единствениот реактант.

Молски биланси:

За пишување на молските биланси ги избираме равенките (134), бидејќи промената на вкупниот број молови поради случување на реакцијата (во негативна смисла) е очигледна. Реакционата шема во овој пример е прилично едноставна, па молските биланси ќе ги напишеме без претходно изведување на нето-брзините:

$$\frac{dF_A}{dV} = r_A = r_{A,1} + r_{A,2} = -k_1 C_A - k_2 C_A^2 \quad (1)$$

$$\frac{dF_B}{dV} = r_B = r_{B,1} = \frac{v_{B,1}}{v_{A,1}} r_{A,1} = k_1 C_A \quad (2)$$

$$\frac{dF_C}{dV} = r_C = r_{C,2} = \frac{v_{C,2}}{v_{A,2}} r_{A,2} = \frac{1}{2} k_2 C_A^2 \quad (3)$$

Топлински биланси:

Бидејќи се дадени единствени вредности за специфичните топлини и топлините на реакција, значи дека ќе ги земеме како средни вредности и за топлинскиот биланс на стационарен PFR ќе ја примениме равенката (169). Во двете реакции $\Delta\tilde{C}_{P,j/i}$ се нула, па равенката на топлинскиот биланс ќе изгледа вака:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{U a_V (T_a - T) + [(-r_{A,1})(-\Delta H_{r,1/A}^o) + (-r_{A,2})(-\Delta H_{r,2/A}^o)]}{F_A \tilde{C}_{PA} + F_B \tilde{C}_{PB} + F_C \tilde{C}_{PC}}. \quad (4)$$

Во равенката (4) се заменуваат нумеричките вредности за топлините на реакција, за топлинските капацитети, за производот $U \cdot a_V$ и за T_a . Се добива:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{4000(373 - T) + [k_1 C_A \cdot 20000 + k_2 C_A^2 \cdot 60000]}{(F_A \cdot 90 + F_B \cdot 90 + F_C \cdot 180)}. \quad (5)$$

Како што се гледа од податоците за топлините на реакцијата, двете паралелни реакции се егзотермни, па и збирниот топлински ефект е дека оваа комплексна реакција е егзотермна!

Равенката (5) ќе се примени во целост кога реакторот работи со размена на топлина. За адијабатска работа на реакторот равенката (5) ќе се редуцира, бидејќи членот $U a_V (T_a - T)$ ќе исчезне. Се добива равенката:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{k_1 C_A \cdot 20000 + k_2 C_A^2 \cdot 60000}{(F_A \cdot 90 + F_B \cdot 90 + F_C \cdot 180)}. \quad (6)$$

За да може системот од равенките на молските биланси (1)–(3) и равенката на топлинскиот биланс (5) односно (6) да се реши, потребно е уште само молската концентрација на реактантот A да се изрази преку молскиот проток на A и променливиот волуменски проток v . Овој дел е стехиометрија и неа ќе ја употребиме за да ги изразиме концентрациите на сите учесници во реакцијата, на кој начин ќе добиеме целосна информација за составот на реакционата смеса во секоја положба во реакторот.

Стехиометрија:

Бидејќи се менуваат и вкупниот број молови и температурата, а со овие промени ќе се менува и волуменскиот проток, за изразување на молските концентрации ќе ги примениме изразите (109- F_i). За занемарлив пад на притисокот надолж реакторот, изразите за молските концентрации ќе изгледаат вака:

$$C_i = \frac{F_i}{v} = \frac{F_i}{v_o \frac{F_T}{F_{To}} \frac{T}{T_o}} = C_{To} \frac{F_i}{F_T} \frac{T_o}{T} \quad (109-F_i)$$

$$F_T = \sum_i F_i = F_A + F_B + F_C$$

$$C_{To} = C_{Ao} = 0,1 \text{ mol/dm}^3; \quad T_o = 423 \text{ K}$$

$$C_A = C_{To} \frac{F_A}{F_T} \frac{T_o}{T} = 0,1 \frac{F_A}{F_T} \frac{423}{T} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$$

$$C_B = C_{To} \frac{F_B}{F_T} \frac{T_o}{T} = 0,1 \frac{F_B}{F_T} \frac{423}{T} \text{ (mol/dm}^3\text{)} \quad (7)$$

$$C_C = C_{To} \frac{F_C}{F_T} \frac{T_o}{T} = 0,1 \frac{F_C}{F_T} \frac{423}{T} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$$

Температурните зависности на брзинските константи, со внесени нумерички вредности за активационите енергии и гасната константа, се:

$$k_1 = 10 \exp \left[\frac{E_1}{R} \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{T} \right) \right] = 10 \exp [13,42 - (4026/T)] \text{ (s}^{-1}\text{)};$$

$$k_2 = 0,09 \exp \left[\frac{E_2}{R} \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{T} \right) \right] = 0,09 \exp [30,196 - (9059/T)] \text{ (dm}^3\text{/mol)/s.} \quad (8)$$

На крајот, диференцијалните равенки (1), (2), (3) и (5) односно (6) се комбинираат со изразите (7) и (8) и се добиваат системи од 4 диференцијални равенки во кои зависно променливи се молските протоци и температурата, а независно промен-

лива е волуменот на реакторот. Граничниот услов за решавање на равенките е:

$$\begin{aligned} V = 0: \quad T &= T_o = 150 \text{ }^{\circ}\text{C} = 423 \text{ K}; \\ F_A &= F_{Ao} = 100 \text{ mol/s}; F_{Bo} = F_{Co} = 0. \end{aligned} \quad (9)$$

Равенките се решаваат со примена на солверот за диференцијални равенки од POLYMATH. Решението, со програма, извештај и графички, е дадено за работа на реакторот со размена на топлина, додека за адијабатска работа е даден само графички приказ.

1) Работа на реакторот со размена на топлина:

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
Fa	100	2.221E-07	100	2.221E-07
Fb	0	0	52.865746	52.865746
Fc	0	0	23.567127	23.567127
T	423	423	824.67654	726.49042
k1	495.14695	495.14695	5.105E+04	2.639E+04
k2	585.21467	585.21467	1.984E+07	4.495E+06
Ft	100	76.432873	100	76.432873
Ca	0.1	1.692E-10	0.1	1.692E-10
Cb	0	0	0.0402721	0.0402721
Cc	0	0	0.017953	0.017953

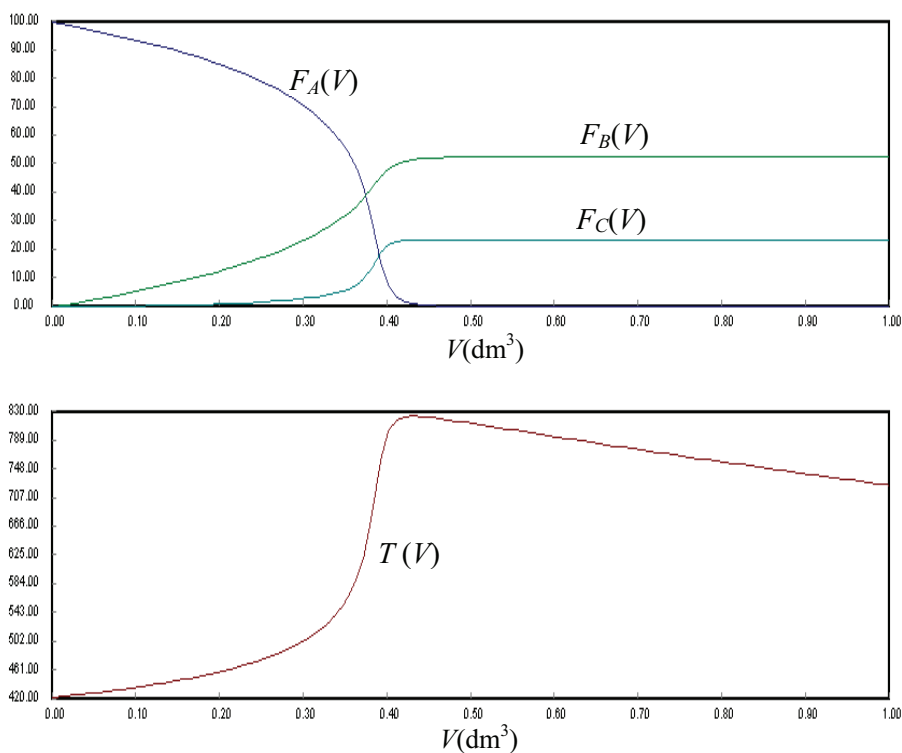
ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

- ```
[1] d(Fa)/d(V) = (-k1*Ca)-(k2*(Ca^2))
[2] d(Fb)/d(V) = k1*Ca
[3] d(Fc)/d(V) = 0.5*k2*(Ca^2)
[4] d(T)/d(V) = ((4000*(373-
T))+(k1*Ca*20000)+(k2*(Ca^2)*60000))/((90*Fa)+(90*Fb)+(180*Fc))
```

Explicit equations as entered by the user

- ```
[1] k1 = 10*exp(13.42-(4026/T))
[2] k2 = 0.09*exp(30.196-(9059/T))
[3] Ft = Fa+Fb+Fc
[4] Ca = 0.1*Fa*423/Ft/T
[5] Cb = 0.1*Fb*423/Ft/T
[6] Cc = 0.1*Fc*423/Ft/T
```



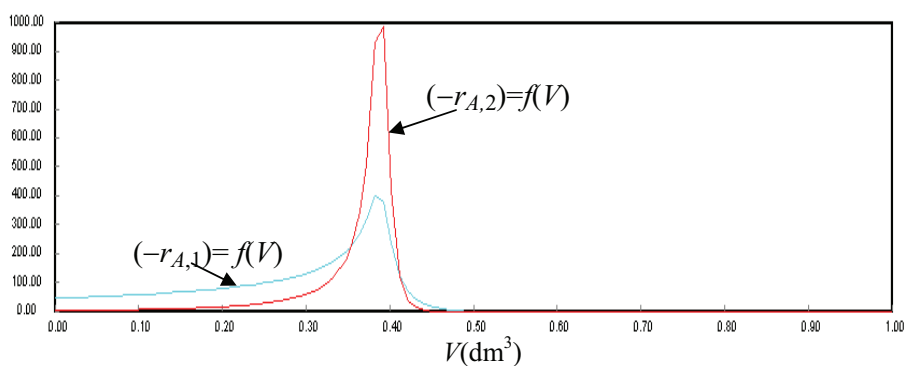
Резултатите се добиени за реактор со претпоставен волумен $V = 1 \text{ dm}^3$. Како што се гледа од резултатите, рационална големина на реакторот за речиси целосна потрошувачка на реактантот, или еве, на пример за 99,9% конверзија, кога $F_A = 0,1 \text{ mol/s}$, $C_A = 7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, $T = 814 \text{ K}$, би била $V = 0,5 \text{ dm}^3$.

Кривата $T(V)$ поминува низ максимум на положбата во реакторот што одговара на $V = 0,43 \text{ dm}^3$. Всушност, на оваа положба во реакторот двете реакции се со брзина нула (C_A е речиси нула!), па наместо да се случува реакција системот се лади! Графикот на зависностите на брзините на двете реакции со положбата во реакторот е дадени на сликата што следи.

Максималната температура, молските протоци и концентрациите во оваа положба се:

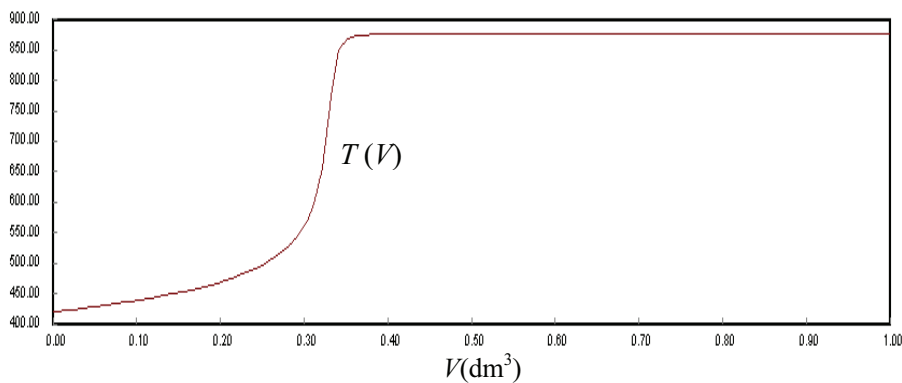
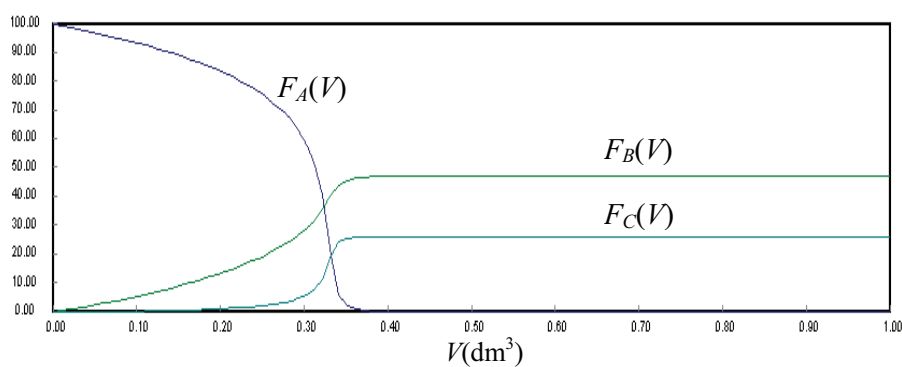
$$T_{\max} = 824,7 \text{ K}; F_A = 1,286 \text{ mol/s}; F_B = 51,755 \text{ mol/s}; F_C = 23,479 \text{ mol/s};$$

$$C_A = 0; C_B = 0,0346 \text{ mol/dm}^3; C_C = 0,0157 \text{ mol/dm}^3.$$



2) Адиабатическая работа на реакторной:

За адиабатическую работу на реакторной, со входе температура $T_o = 423 \text{ K}$ как в варианте со сменой на тепло, се получают следующие результаты представленные графически:



Од резултатите може да се заклучи дека рационална големина на реакторот за речиси целосна потрошувачка на реактантот, на пример за 99,9% конверзија, кога $F_A = 0,1 \text{ mol/s}$, $C_A = 7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, $T = 878,2 \text{ K}$, би била $V = 0,41 \text{ dm}^3$.

Кривата $T(V)$ е растечка сè до положбата во реакторот $V = 0,6 \text{ dm}^3$ кога ја достигнува својата максимална вредност од $T = 87,42 \text{ K}$. Потоа брзините на реакција се практично рамни на нула, па температурата во системот не се менува.

Ако се спореди адијабатската работа со работата на реакторот со размена на топлина за 99,9% конверзија на реактантот, врз основа на потребниот волумен на реакторот, резултатот е дека потребниот волумен на реакторот со адијабатска работа е помал од волуменот на реакторот со размена на топлина. Бидејќи разликата во волумените на реакторите не е голема, би се избирала работата на реакторот со ладење на реакционата смеса, бидејќи тогаш се постигнува и поголем молски проток и повисок принос на продуктот B (ако тој е саканиот продукт): $F_{B,Q} = 52 \text{ mol/s}$ наспроти $F_{B,\text{адијабатска}} = 47 \text{ mol/s}$ и $(F_B/F_C)_Q = 2,24$ наспроти $(F_B/F_C)_{\text{адијабатска}} = 1,81$.

Пример 2

Сериската реакција $A \rightarrow B \rightarrow C$ се случува во течна фаза во стационарен CSTR со волумен $V = 10 \text{ dm}^3$. Концентрацијата на реактантот на влезот во реакторот е $C_{Ao} = 0,3 \text{ mol/dm}^3$, волуменскиот проток е $\nu_o = 1000 \text{ dm}^3/\text{min}$, додека влезната температура е $T_o = 283 \text{ K}$. Да се определат стационатните точки на работа на реакторот за:

- 1) работа на реакторот со размена на топлина,
- 2) адијабатска работа на реакторот.

Други потребни податоци се:

$$C_{PA} = C_{PB} = C_{PC} = 200 \text{ J/(molK)}$$

$$T = 300 \text{ K} : k_1 = 3,03 \text{ min}^{-1}, E_1 = 9900 \text{ cal/mol}$$

$$T = 500 \text{ K} : k_2 = 4,58 \text{ min}^{-1}, E_2 = 27000 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_{r,1/A}^o = -55000 \text{ J/mol}_A, \quad \Delta H_{r,2/B}^o = -71000 \text{ J/mol}_B$$

$$U \cdot A = 40000 \text{ J/(minK)}, \quad T_a = 57^\circ \text{C} = 330 \text{ K}$$

Решение:

За решавање на овој проблем, неизотермен стационарен CSTR, најнапред се формираат равенките на молските биланси за сите учесници, потоа топлинскиот биланс соодветен на начинот на работа на реакторот во поглед на размена на топлина, со што се добива системот од $N+1$ алгебарски равенки. Бидејќи волуменот на реакторот е познат, влезната температура е зададена, а реакциите се егзотермни, значи дека ќе имаме ограничувања и од волуменот на реакторот и од влезната температура во поглед на бројот на можните стационарни решенија. За очекување е дека резултатите под 1 и 2 ќе бидат различни!

Молски биланси:

Со оглед на тоа дека реакцијата се случува во течна фаза, избираме молски биланси преку молските концентрации, равенките (152). Молските концентрации се дефинираат со изразот (102).

Реакционата шема за разгледуваната сложена сериска реакција е прилично едноставна, па затоа во молските биланси изразите за нето-брзините на индивидуален учесник ќе ги заменуваме веднаш. Имајќи на ум дека на влезот во реакторот го имаме само реактантот A , што значи дека влезните концентрации на B и C се нула, равенките на молските биланси ќе се напишат како што следи:

$$C_{Ao} - C_A = -\tau_m r_A = \tau_m (-r_{A,1}) = \tau_m k_1 C_A \quad (1)$$

$$C_B = \tau_m r_B = \tau_m (r_{B,1} + r_{B,2}) = \tau_m ((-r_{A,1}) + r_{B,2}) = \tau_m (k_1 C_A - k_2 C_B) \quad (2)$$

$$C_C = \tau_m r_C = \tau_m r_{C,2} = \tau_m (-r_{B,2}) = \tau_m k_2 C_B \quad (3)$$

Бидејќи равенките (1) до (3) се алгебарски и бидејќи кинетиките се линерани (од прв ред), можеме да ги напишеме и следниве релации:

$$C_A = C_{Ao} - k_1 \tau_m C_A \Rightarrow C_A = \frac{C_{Ao}}{(1 + k_1 \tau_m)} \equiv C_A(T) \quad (4)$$

$$C_B = \frac{k_1 C_A \tau_m}{(1 + k_2 \tau_m)} \equiv C_B(C_A) \quad (5)$$

$$C_B = \frac{k_1 C_{Ao} \tau_m}{(1 + k_1 \tau_m)(1 + k_2 \tau_m)} \equiv C_B(T)$$

$$C_C = k_2 \tau_m C_B = k_2 \tau_m \frac{k_1 C_A \tau_m}{(1 + k_2 \tau_m)} \equiv C_C(C_A) \quad (6)$$

$$C_C = \frac{k_1 k_2 C_{Ao} \tau_m^2}{(1 + k_1 \tau_m)(1 + k_2 \tau_m)} \equiv C_C(T)$$

Во равенките (1) до (6) за влезната концентрација на реактантот A и за средното време на задржување (волуменско време) τ_m се заменуваат вредностите: $C_{Ao} = 0,3 \text{ mol/dm}^3$ и $\tau_m = V/\nu_o = 10/1000 = 0,01 \text{ min}$. Седно е кој систем од алгебарски равенки ќе се решава, (1) до (3) или (4) до (6).

Тојлински биланси:

Бидејќи се дадени единствени вредности за специфичните топлини и топлините на реакција, значи ќе ги земеме како средни вредности и за топлинскиот биланс ќе ја примениме равенката (170):

$$0 = \dot{Q} - \dot{W}_S - F_{Ao} \sum_i \theta_i \tilde{C}_{Pi} (T - T_o) + V \cdot \sum_j [(-r_{i,j})(-(\Delta H_{r,j/i}^o(T_R) + \Delta \tilde{C}_{P,j/i}(T - T_R)))] \quad (170)$$

1) Работна со размена на топлота

За системот со двете сериски реакции и размена на топлина само преку сидовите на реакторот, поединечните членови во равенката (170) и потоа нејзиниот краен облик, со зададените податоци, ќе изгледаат вака:

– членот $\dot{Q}$: $\dot{Q} = U \cdot A(T_a - T) = 40000(330 - T) \text{ (J/min)}$;

– членот $\dot{W}$: усвојуваме $\dot{W} \approx 0$;

– членот $F_{Ao} \sum_i \theta_i \tilde{C}_{Pi}(T - T_o)$:

$$F_{Ao} \sum_i \theta_i \tilde{C}_{Pi}(T - T_o) = F_{Ao} \tilde{C}_{P,A}(T - 283)$$

$$F_{Ao} = C_{Ao} \cdot v_o = 0,3 \text{ mol/dm}^3 \cdot 1000 \text{ dm}^3/\text{min} = 300 \text{ mol/min}$$

$$F_{Ao} \tilde{C}_{PA}(T - 283) = 300 \cdot 200(T - 283) = 60000(T - 283) \text{ (J/min)}$$

– членот $V \cdot \sum_j [(-r_{i,j})(-\Delta H_{r,j/i}^o(T_R) + \Delta \tilde{C}_{P,j/i}(T - T_R))]$:

$$\Delta C_{P,1} = \Delta C_{P,2} = 0$$

$$V \cdot \sum_j [(-r_{i,j})(-\Delta H_{r,j/i}^o(T_R) + \Delta \tilde{C}_{P,j/i}(T - T_R))] =$$

$$= V \cdot \sum_j [(-r_{i,j})(-\Delta H_{r,j/i}^o)] =$$

$$= 10 \text{ dm}^3 \cdot [k_1 C_A (\text{mol}_A/(\text{dm}^3 \text{ min})) \cdot 55000 \text{ (J/mol}_A) +$$

$$+ k_2 C_B (\text{mol}_B/(\text{dm}^3 \text{ min})) \cdot 71000 \text{ (J/mol}_A)] =$$

$$= [550000 k_1 C_A + 710000 k_2 C_B] \text{ (J/min)}.$$

Со замена на вака дефинираните членови на топлинскиот биланс од равенката (170) се добива следниов топлински биланс:

$$0 = [40000(330 - T) - 60000(T - 283)] + [550000 k_1 C_A + 710000 k_2 C_B]. \quad (7_0)$$

Оваа равенка ќе ја поделиме со 10^4 и ќе ја раздвоиме:

$$[-3018 + 10 \cdot T] = [55 \cdot k_1 C_A + 71 \cdot k_2 C_B]. \quad (7)$$

Равенката (7) навидум е една равенка со три непознати: температурата и концентрациите на A и B ! За да се претстави како равенка во која *само темперираиураиџа е нејпознаиџа*, молските концентрации во неа се заменуваат со релациите (4) и (5) и брзинските константи се заменуваат со нивните температурни зависимости. Тие треба да се изведат:

$$\begin{aligned}
 k_1(T) : k_1 &= 3,03 \text{ min}^{-1} \text{ на } T = 300 \text{ K} \\
 k_1(T) &= A_1 \cdot \exp(-E_1 / RT) \\
 3,03 &= A_1 \cdot \exp[-9900 / (1,987 \cdot 300)] ; R = 1,987 \text{ cal/(molK)} \\
 A_1 &= 4,945 \cdot 10^7 \\
 k_1(T) &= 4,945 \cdot 10^7 \cdot \exp(-4982 / T) (\text{min}^{-1}) \quad (8)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 k_2(T) : k_2 &= 4,58 \text{ min}^{-1} \text{ на } T = 500 \text{ K} \\
 k_2(T) &= A_2 \cdot \exp(-E_2 / RT) \\
 4,58 &= A_2 \cdot \exp[-27000 / (1,987 \cdot 500)] ; R = 1,987 \text{ cal/(molK)} \\
 A_2 &= 2,91 \cdot 10^{12} \\
 k_2(T) &= 2,91 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-13588 / T) (\text{min}^{-1}) \quad (9)
 \end{aligned}$$

До овој момент на решавањето на проблемот имаме 4 равенки, сите се зависности само од температурата: равенките (4), (5) и (6) и равенката (7). Равенките (4)–(6) се решаваат така што се задаваат вредности за температурата и се пресметуваат концентрациите. Но ние нема да знаеме кое решение одговара на составот на реакционата смеса на излезот од реакторот! Ако ја решаваме равенката (7) во комбинација со равенките (4) и (5), сега тоа ќе значи да се најде температура за која двете страни од равенката ќе дадат иста вредност! И, да, тоа би било решението што го бараме, бидејќи на тој начин се задоволени сите 4 равенки: (4)–(6) и (7). Останува да се одговори на прашањето дали тоа е и единственото решение на овие 4 алгебарски равенки. За да се одговори на ова прашање, равенката (7) ќе ја анализираме и препишеме на следниов начин:

Левата страна од равенката: Оваа страна од равенката ги вклучува членовите од равенката (170) што се однесуваат на размената на топлина помеѓу реакционата смеса и околината (егзотермни реакции – одведување на топлина) и на топлината што се пренесува со струјата на реакционата смеса. Значи, збирно тоа е **топлина што се одведува** од системот (поточно проток на топлина) и ќе ја обележиме со $R(T)$:

$$R(T) = [-3018 + 10 \cdot T] \text{ (J/mol)}. \quad (10)$$

Изразот (10) всушност е равенка на права со:

$$\begin{aligned} \text{позитивен наклон} &= 10, \\ \text{отсечок} &= -3018 \text{ (на } T = 0). \end{aligned}$$

Десната страна од равенката: Оваа страна од равенката ја вклучува топлината што се ослободува со одвивањето на двете реакции во серија (двете се егзотермни!). Значи, тоа е **ослободена топлина** со реакција (поточно проток на топлина) и ќе ја обележиме со $G(T)$:

$$G(T) = [55 \cdot k_1 C_A + 71 \cdot k_2 C_B] \text{ (J/mol)}. \quad (11)$$

Изразот (11) претставува очигледна крива според која ослободената топлина со реакцијата расте со порастот на температурата.

Двете зависности од температурата, (10) и (11), се трансцендентни криви кои можат да се разидуваат или да се сечат (еднаш или повеќе пати, согласно со карактерот на кривата $G(T)$ и позицијата на правата $R(T)$!).

За да видиме што се случува во овој пример, ќе ги решаваме истовремено равенките (4), (5), (6), (10) и (11), во температурен интервал за кој решенијата имаат смисла. Најниската температура во интервалот е влезната температура, додека другата граница, односно највисоката температура, е кога ќе се потроши приближно целата количина создаден продукт B !

Не е тешко да се заклучи дека решението што го бараме можеме да го добиеме „рачно“ (со дигитрон) преку формирање табела со следниве податоци:

T	$k_1(T)$ (8)	$k_2(T)$ (9)	$C_A(T)$ (4)	$C_B(T)$ (5)	$C_C(T)$ (6)	$R(T)$ (10)	$G(T)$ (11)	$F =$ $= G - R$
283								
300								
310								
итн.								

Со такви податоци потоа можеме да нацртаме график со зависностите $R(T)$ и $G(T)$ наспроти T , на кој ќе ги побараме пресечните точки.

Решението можеме да го добиеме и со примена на соодветен софтвер, на пример POLYMATH. Се избира солверот за диференцијални равенки во кој се внесува диференцијална равенка од типот $dT/dt = a$, со која се обезбедува да се добијат одеднаш сите решенија за сите температури во интервалот што ќе го избереме. Покрај оваа равенка се задаваат и равенките (4), (5), (6), (10) и (11) и сите други податоци вклучени во овие равенки. Добиеното решение преку програма, извештај и графички приказ е следното:

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	283	283	733	733
k1	1.1187728	1.1187728	5.526E+04	5.526E+04
k2	4.089E-09	4.089E-09	2.589E+04	2.589E+04
Cao	0.3	0.3	0.3	0.3
tau	0.01	0.01	0.01	0.01
Ca	0.2966808	5.419E-04	0.2966808	5.419E-04
Cb	0.0033192	0.0011522	0.277915	0.0011522
r2	1.357E-11	1.357E-11	29.830591	29.830591
r1	0.3319184	0.3319184	29.945806	29.945806
Cc	1.357E-13	1.357E-13	0.2983059	0.2983059
R	-188	-188	4312	4312
G	18.255513	18.255513	3764.9913	3764.9913
F	206.25551	-547.00872	374.82696	-547.00872

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

[1] $d(T)/d(t) = 2$

Explicit equations as entered by the user

[1] $k1 = 4.945 \cdot (10^7) \cdot \exp(-4982/T)$

[2] $k2 = 2.91 \cdot (10^{12}) \cdot \exp(-13588/T)$

[3] $Cao = 0.3$

[4] $\tau = 0.01$

[5] $Ca = Cao / (1 + (k1 \cdot \tau))$

[6] $Cb = k1 \cdot Ca \cdot \tau / (1 + (k2 \cdot \tau))$

[7] $r2 = k2 \cdot Cb$

[8] $r1 = k1 \cdot Ca$

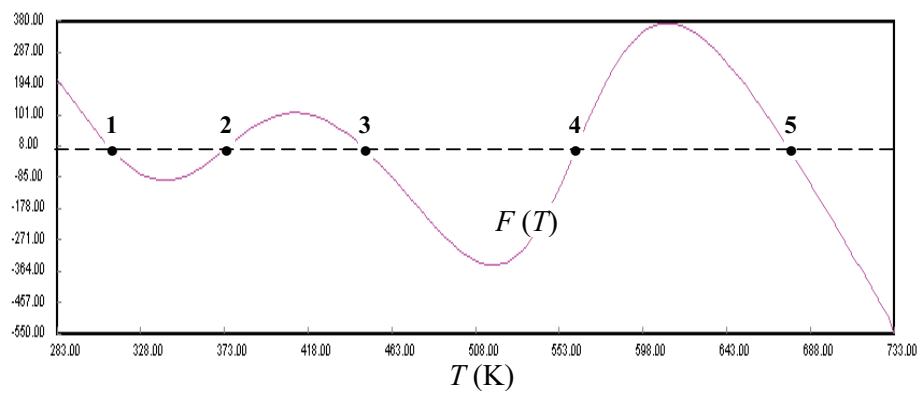
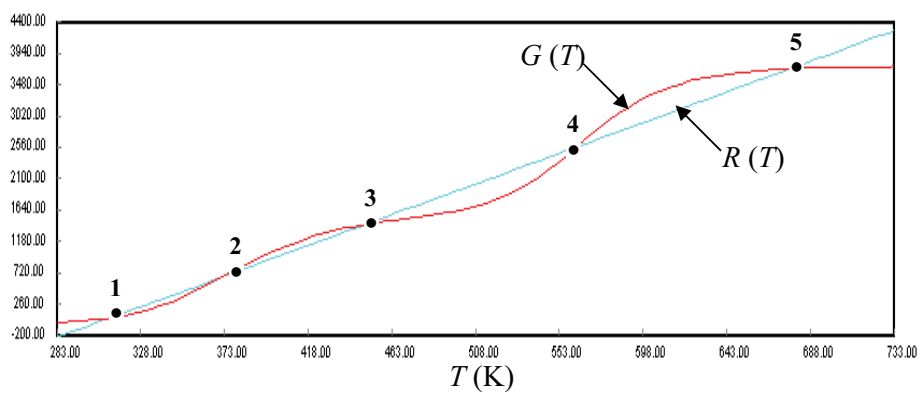
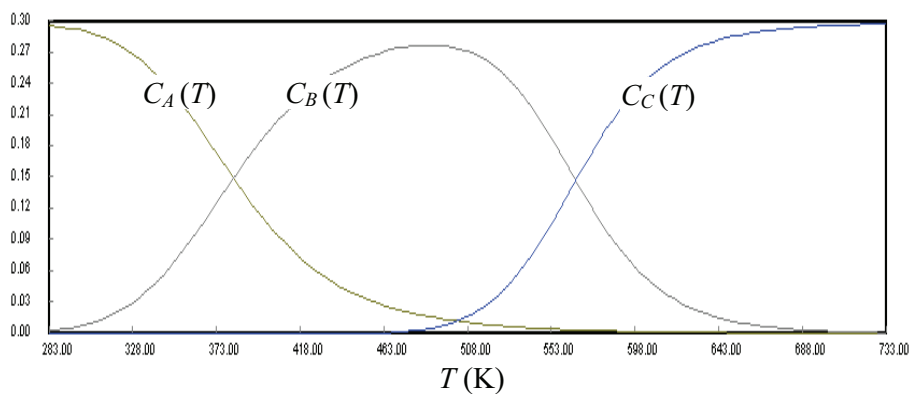
[9] $Cc = k2 \cdot Cb \cdot \tau$

8. Комплексные реакции в неизотермных реакторах

$$[10] \quad R = -3018 + (10 \cdot T)$$

$$[11] \quad G = (55 \cdot k_1 \cdot Ca) + (71 \cdot k_2 \cdot Cb)$$

$$[12] \quad F = G - R$$



Без разлика од каде ги земаме податоците (извештајот, табелата или графичите од POLYMATH), резултатот е дека во CSTR со волумен од 10 литри, под условите при кои се случува сериската реакција (со размена на топлина), ќе се добијат 5 *стабилизирани* решенија:

T (K)	310	370,3	446,8	559,7	674,5
C_A (mol/dm ³)	0,285	0,1754	0,0370	0,00439	0,00976
C_B (mol/dm ³)	0,0149	0,12456	0,2625	0,16116	0,00567
C_C (mol/dm ³)	0	0	0,00048	0,13445	0,29335
$G(T)$	80	687	1448	2570	3727
$R(T)$	80	687	1448	2570	3727
$F = G - R$	0	0	0	0	0

2) Адијабатска работа на реакторот

За адијабатската работа на реакторот (реакторот е добро изолиран) целата топлина што ќе се ослободи со одвивањето на реакциите ќе останува во реакциониот систем, всушност ќе се носи со струјата на реакционата смеса.

За овој начин на работа на реакторот молските биланси остануваат исти, равенките (1) до (3) или (4) до (6). Ќе се промени само равенката на топлинскиот биланс. Без подробности и повторно изведување само ќе ја редуцираме равенката (7_o):

$$0 = [-60000(T - 283)] + [550000k_1C_A + 710000k_2C_B]. \quad (12_o)$$

Равенката (12_o) ќе ја поделиме со 10⁴ и ќе ја раздвоиме:

$$[-1698 + 6 \cdot T] = [55 \cdot k_1C_A + 71 \cdot k_2C_B]. \quad (12)$$

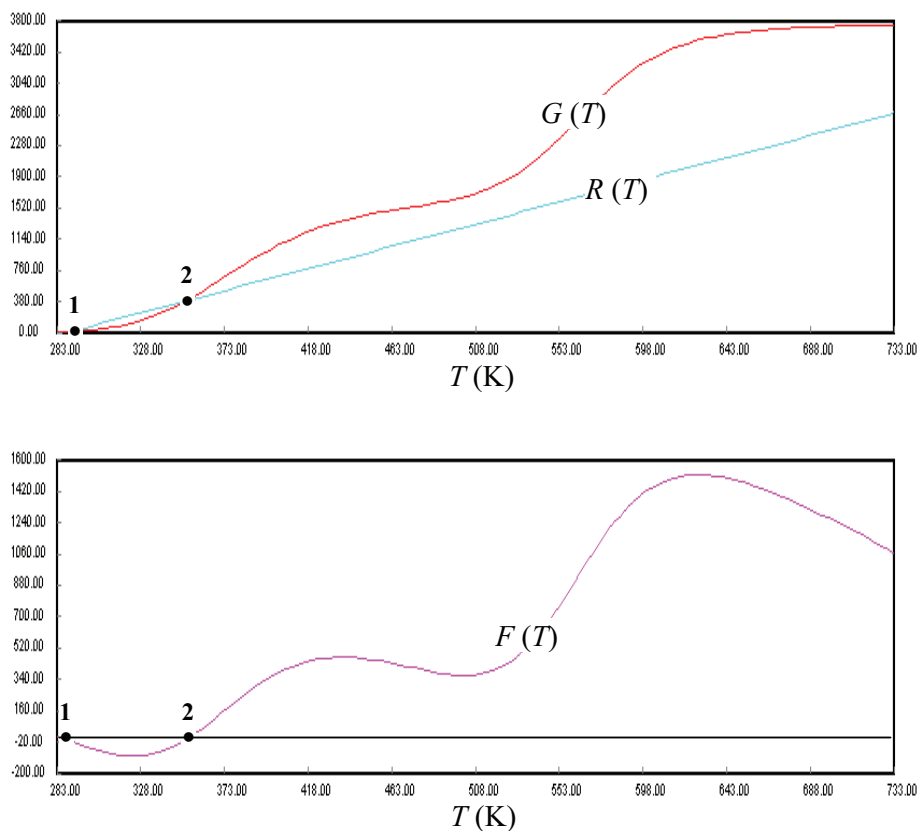
Аналогни равенки на равенките (10) и (11) се:

$$R(T) = [-1698 + 6 \cdot T] \quad (13)$$

$$G(T) = [55 \cdot k_1(T)C_A(T) + 71 \cdot k_2(T)C_B(T)] \quad (14)$$

За да видиме што се случува при адијабатска работа на реакторот, сега ќе ги решаваме истовремено равенките (4), (5), (6), (13) и (14) во температурен интервал како што е кажано за работата на реакторот со размена на топлина.

Заедничкиот график на зависностите $R(T)$ и $G(T)$ и графикот за зависноста $F(T)$ за адијабатската работа на реакторот се:



Како што се гледа, со адијабатската работа, со иста влезна температура, се добиваат само две пресечни точки на линиите $G(T)$ и $R(T)$, и тоа во подрачјето на ниски температури (286,8 и 349,6 K) и последично и на ниски концентрации на продуктите:

T (K)	286,8	349,6
C_A (mol/dm ³)	0,2958	0,22719
C_B (mol/dm ³)	0,004175	0,07281
C_C (mol/dm ³)	$3,6 \cdot 10^{-13}$	$2,8 \cdot 10^{-8}$

Коментари:

1) Работата на реакторот со размена на топлина се карактеризира со *нејединствените стационарни точки*! Ако саканиот продукт е продуктот B , тогаш неговиот максимум се постигнува на температура од 485,5 K, $C_{B,\max} = 0,27793$ mol/dm³, што не е во исто време и стационарна точка! Изборот би бил на стационарната точка на $T = 446,8$ K, бидејќи на $T = 559,7$ K концентрацијата на B е во областа каде што таа се намалува! Но останува прашањето: Како да се обезбеди едното или другото решение да биде и единствено стационарно стабилно решение? Одговорот треба да се бара во промени на величините што ги дефинираат заемните положби на двете линии, $R(T)$ и $G(T)$. А тоа значи: промена на влезните услови и на карактеристиките на преносот на топлина за правата $R(T)$ и/или промена на волуменот на реакторот за кривата $G(T)$. Ако се прават обиди во оваа смисла, не смее да се заборави дека, покрај положбата на двете линии, ќе се менува и температурата на која се постигнува максималната концентрација на B !

2) За адијабатската работа на реакторот под зададените влезни услови се добиени само *две стационарни точки*, и тоа во подрачјето на ниски температури и ниски концентрации на продуктите на реакцијата. Ако и во овој случај B е саканиот продукт, а тој постигнува максимална концентрација исто така на $T = 485,5$ K како при работата на реакторот со размена на топлина (да се потсетиме дека $C_i(T)$ се функции кои не зависат од топлинскиот биланс), ќе биде потребно да се обезбеди ова да биде единствена стационарна точка! Значи, повторно, да се менуваат влезните услови или големината на реакторот.

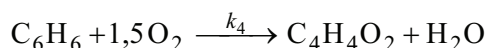
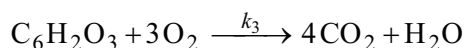
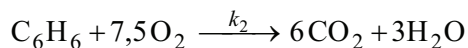
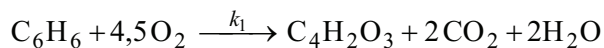
3) Сите обиди да се променат решенијата за стационарните точки упатуваат на тоа дека се потребни многу различни

услови од поставените во овој проблем. Се чини дека, ако температурата не е поголем проблем, решение би можело да биде изотермна работа на реакторот на температура на која се постигнува максимумот на продуктот *B*.

**Пример 3. Производство на анхидрид
на малеинска киселина од бензен**

Треба да се проектира постројка за производство на 20000 тони годишно анхидрид на малеинска киселина од бензен како суровина. За овој пример почетокот и крајот на пресметката е реакторот во кој ќе се одвива реакцијата.

Анхидрид на малеинска киселина се формира со оксидација на бензен во парна фаза со кислород од воздухот при температура $T = 450\text{--}650\text{ }^{\circ}\text{C}$ и притисок $P = 1\text{--}3\text{ atm}$. Реакцијата се одвива во присуство на катализатор и од кинетички аспект тоа е сложена реакција. Кога како катализатор се користи смеса од оксиди на ванадиум и молибден, при наведените услови за температурата и притисокот, реакциониот сет ги вклучува следниве четири реакции:



Согласно со реакционата шема, бензенот е во улога на реактант кој учествува во три паралелни реакции; кислородот е исто така во улога на реактант кој учествува во сите четири во однос на него паралелни реакции; анхидридот на малеинската киселина се формира во првата реакција, додека во третата реакција се појавува во улога на реактант, поради што тие две реакции се сериски во однос на анхидридот; во четвртата реакција се формира *p*-бензохинон; водата и јаглероддиоксидот се продукти на сите четири реакции. Збирно, реакционата шема претставува комбиниран, паралелно-сериски реакционен систем.

Сите четири реакции се иреверзибилни со кинетика од прв ред:

$$R_1 = (-r_{\text{бензен}})_1 = k_1 C_{\text{бензен}} \quad (\text{kmol}/(\text{m}^3_{\text{слој}}\text{s}))$$

$$R_2 = (-r_{\text{бензен}})_2 = k_2 C_{\text{бензен}} \quad (\text{kmol}/(\text{m}^3_{\text{слој}}\text{s}))$$

$$R_3 = (-r_{\text{анхидрид}})_3 = k_3 C_{\text{анхидрид}} \quad (\text{kmol}/(\text{m}^3_{\text{слој}}\text{s}))$$

$$R_4 = (-r_{\text{бензен}})_4 = k_4 C_{\text{бензен}} \quad (\text{kmol}/(\text{m}^3_{\text{слој}}\text{s}))$$

Во брзинските изрази молските концентрации на бензен и анхидрид на малеинска киселина се заменуваат во kmol/m^3_f (f е симбол за флуидната парна фаза).

Температурните зависности на брзинските константи се:

$$k_1 = 7,7 \cdot 10^6 \exp(-25143/(RT)) \quad ((\text{m}^3_f/\text{m}^3_{\text{слој}})/\text{s})$$

$$k_2 = 6,31 \cdot 10^7 \exp(-29850/(RT)) \quad ((\text{m}^3_f/\text{m}^3_{\text{слој}})/\text{s})$$

$$k_3 = 2,33 \cdot 10^4 \exp(-21429/(RT)) \quad ((\text{m}^3_f/\text{m}^3_{\text{слој}})/\text{s})$$

$$k_4 = 7,2 \cdot 10^5 \exp(-27149/(RT)) \quad ((\text{m}^3_f/\text{m}^3_{\text{слој}})/\text{s})$$

Активационата енергија во константите е со единици cal/mol , што е исто со kcal/kmol , додека температурата е во K .

Реакторот во кој ќе се одвива сложената реакција е од типот повеќецевен со фиксен слој катализатор. Катализаторот е од типот „порозен со инертен носач“. Активната компонента е смесата од оксиди на ванадиум и молибден. Максималната температура на која смее катализаторот да биде изложен без да се синтерува е $T_{\text{max}} = 650 \text{ }^\circ\text{C}$. Реакторските цевки се исполнети со фиксен слој каталитички честици со дијаметар од 5 mm и со густина $\rho_{\text{честици}} = 1200 \text{ kg}/\text{m}^3_{\text{честици}}$. Бидејќи сите четири реакции се силно егзотермни, реакторот е конструиран како топлински разменуваач од типот „повеќецевен во обвивка“. Во цевките е слојот од катализаторот, додека во просторот помеѓу цевките струи медиумот за ладење. Во пресметките што следат како

медиум за ладење се користи растоп од натриумнитрит и натриумнитрат. Течењето на реакционата смеса и медиумот за ладење е противструјно. Општиот коефициент на пренос на топлина, базиран на вкупната надворешна површина на цевките исполнети со катализатор, се движи во рамките $U = 50 \div 100 \text{ W/(m}^2 \text{ } ^\circ\text{C)}$.

Во овој пример ќе се симулира процес за производство на анхидрид на малеинска киселина во реактор со фиксен слој катализатор. Катализаторот е сместен во 22000 цевки со димензии: $D_{\text{надв.}} / D_{\text{внат.}} = 33/25 \text{ mm/mm}$ и должина $L = 3,2 \text{ m}$.

Смесата на влезот во реакторот е составена од реактантите бензен и кислород и од инерти. Поради силниот егзотермен карактер на оваа сложена реакција инертите се неопходни. Затоа кислородот се додава како воздух, и тоа со голем вишок во однос на бензенот. Типична концентрација на бензен на влезот во реакторот е околу 1,5 % (v/v) од воздухот. Пресметките што следат ќе започнат со следниов состав на влезната струја во реакторот:

$$F_{\text{бензен},o} = 40 \text{ kmol/h}; F_{\text{кислород},o} = 560 \text{ kmol/h}; F_{\text{азот},o} = 2080 \text{ kmol/h}.$$

Со ваков состав е запазен соодносот бензен/воздух на влезот во реакторот.

Симулацијата треба да заврши кога протокот на продуктот – анхидрид на малеинска киселина, во излезната струја од реакторот ќе достигне вредност:

$$F_{\text{анхидрид}} = \frac{20000(\text{тони/год.}) \cdot 1000}{330 \cdot 24 \cdot 98} = 25,768 \text{ kmol/h}.$$

Протокот е пресметан врз база на 330 работни дена годишно, а 98 е молекулската маса на анхидридот.

Температурата и притисокот на влезната смеса во реакторот се:

$$T_o = 460 \text{ } ^\circ\text{C} = 733 \text{ K}; P = 235 \text{ kPa} = 2,32 \text{ atm}.$$

Температурата и притисокот на медиумот за ладење на влезот во меѓуцевниот простор се:

$$T_a = 419 \text{ } ^\circ\text{C} = 692 \text{ K}; P = 200 \text{ kPa}.$$

За средните вредности на топлинските капацитети на учесниците во реакцијата и на инертот (азот), како и за топлините на реакциите, од литературата се земени следниве податоци:

$$\tilde{C}_{P,\text{бензен}} = 179,61 \text{ kJ/(kmol K)}; \tilde{C}_{P,\text{кислород}} = 33,25 \text{ kJ/(kmol K)};$$

$$\tilde{C}_{P,\text{азот}} = 31 \text{ kJ/(kmol K)}; \tilde{C}_{P,\text{вода}} = 38,4 \text{ kJ/(kmol K)};$$

$$\tilde{C}_{P,\text{анхидрид}} = 159,65 \text{ kJ/(kmol K)}; \tilde{C}_{P,\text{хинолин}} = 193,57 \text{ kJ/(kmol K)};$$

$$\tilde{C}_{P,\text{јаглероддиоксид}} = 49,16 \text{ kJ/(kmol K)}$$

$$\Delta H_{r,1}^o(298) = -1823560 \text{ kJ/kmol}$$

$$\Delta H_{r,2}^o(298) = -3169440 \text{ kJ/kmol}$$

$$\Delta H_{r,3}^o(298) = -1345860 \text{ kJ/kmol}$$

$$\Delta H_{r,4}^o(298) = -444690 \text{ kJ/kmol}$$

Забелешка: Во симулациите да се претпостави дека активноста на катализаторот нема да се промени. Сите податоци се земени од литературата што се однесува на овој процес. Бидејќи постои мноштво на податоци, изборот направен тука може да биде и поинаков!

Решение:

Пресметките што следат се однесуваат на реактор што постои! Димензиите на реакторот се познати, значи може да се пресмета волуменот на слојот катализатор, но не ќе може да се пресмета масата на катализаторот сместен во цевките, бидејќи не е позната порозноста на слојот. Меѓутоа, брзините на реакциите се дадени во однос на единица реакционен простор претставен со волуменот на слојот, така што податокот за масата на катализаторот нема да биде неопходен.

Без разлика дали поставената задача е реакторот да се димензионира или пак да се анализира процесот во него (како во овој случај), и за двете задачи е потребно процесот што се случува во реакторот математички да се формулира. Бидејќи процесот за производство на анхидрид на малеинска киселина се

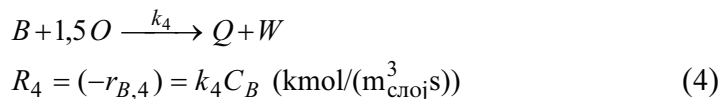
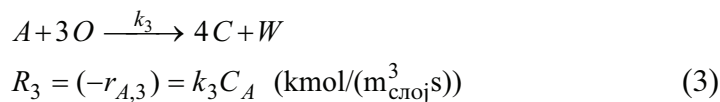
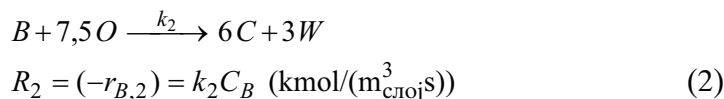
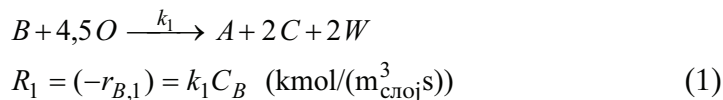
одвива со размена на топлина, значи во неизотермни услови и во гасна/парна фаза, ќе бидат потребни равенките на молските биланси на сите учесници (изразени преку молските протоци) и равенката на топлинскиот биланс. Кон овие равенки нема да ја додадеме равенката за промена на притисокот надолж реакторските цевки, бидејќи, согласно со литературните податоци, падот на притисокот е занемарлив. За ваков податок може да се суди и според должината на цевките, тие се куси. Затоа во натамошните пресметки ќе претпоставиме дека $\Delta P \approx 0$.

Сега прво за сите учесници во реакциите и за инертот ќе избереме едноставни симболи и со нив ќе ги препишеме стехиометриските равенки и брзинските изрази за сите четири реакции.

Симболи:

B – бензен; O – кислород; A – анхидрид; C – јаглероддиоксид; W – вода; Q – p -бензохинон; N – инерт (азот).

Стехиометриските равенки и кинетика:



Бидејќи молските протоци се дадени во (kmol/h), потребно е или тие да се претворат во (kmol/s) или пак брзинските константи да се изразат на час. Ќе се определиме за часови како единица за време и согласно со тоа промените во брзинските константи, со вклучено делење со гасната константа, се:

$$k_1 = 2,77 \cdot 10^{10} \exp(-12652/T) \text{ ((m}_f^3/\text{m}_{\text{слој}}^3)/\text{h})$$

$$k_2 = 2,27 \cdot 10^{11} \exp(-15021/T) \text{ ((m}_f^3/\text{m}_{\text{слој}}^3)/\text{h})$$

$$k_3 = 8,39 \cdot 10^7 \exp(-10783/T) \text{ ((m}_f^3/\text{m}_{\text{слој}}^3)/\text{h})$$

$$k_4 = 2,59 \cdot 10^9 \exp(-13662/T) \text{ ((m}_f^3/\text{m}_{\text{слој}}^3)/\text{h})$$

Со овие изрази за брзинските константи, единиците за брзините на реакција ќе бидат $(\text{kmol}/(\text{m}_{\text{слој}}^3 \cdot \text{h}))$.

Следниот чекор е стехиометријата да ја употребиме за изразување на *нејно-брзиниите* на сите учесници во реакциите:

$$\begin{aligned} \text{– бензен (B):} \quad r_B &= \sum_j r_{B,j} = r_{B,1} + r_{B,2} + r_{B,4} \\ r_B &= -(R_1 + R_2 + R_4) = -(k_1 C_B + k_2 C_B + k_4 C_B) \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \text{– кислород (O):} \quad r_O &= \sum_j r_{O,j} = r_{O,1} + r_{O,2} + r_{O,3} + r_{O,4} \\ r_{O,1} &= \frac{-4,5}{-1} r_{B,1} = 4,5 r_{B,1} = -4,5 R_1; \quad r_{O,2} = \frac{-7,5}{-1} r_{B,2} = 7,5 r_{B,2} = -7,5 R_2; \\ r_{O,3} &= \frac{-3}{-1} r_{A,3} = 3 r_{A,3} = -3 R_3; \quad r_{O,4} = \frac{-1,5}{-1} r_{B,4} = 1,5 r_{B,4} = -1,5 R_4; \\ r_O &= -(4,5 R_1 + 7,5 R_2 + 3 R_3 + 1,5 R_4) \\ &= -(4,5 k_1 C_B + 7,5 k_2 C_B + 3 k_3 C_A + 1,5 k_4 C_B) \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \text{– анхидрид (A):} \quad r_A &= \sum_j r_{A,j} = r_{A,1} + r_{A,3} \\ r_{A,1} &= \frac{1}{-1} r_{B,1} = -r_{B,1} = R_1; \quad r_{A,3} = -R_3; \\ r_A &= R_1 - R_3 = k_1 C_B - k_3 C_A \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \text{– јаглероддиоксид (C):} \quad r_C &= \sum_j r_{C,j} = r_{C,1} + r_{C,2} + r_{C,3} \\ r_{C,1} &= \frac{2}{-1} r_{B,1} = -2 r_{B,1} = 2 R_1; \quad r_{C,2} = \frac{6}{-1} r_{B,2} = -6 r_{B,2} = 6 R_2; \end{aligned}$$

$$r_{C,3} = \frac{4}{-1} r_{A,3} = -4r_{A,3} = 4R_3$$

$$r_C = 2R_1 + 6R_2 + 4R_3 = 2k_1C_B + 6k_2C_B + 4k_3C_A \quad (8)$$

– вода (W): $r_W = \sum_j r_{W,j} = r_{W,1} + r_{W,2} + r_{W,3} + r_{W,4}$

$$r_{W,1} = \frac{2}{-1} r_{B,1} = -2r_{B,1} = 2R_1; \quad r_{W,2} = \frac{3}{-1} r_{B,2} = -3r_{B,2} = 3R_2;$$

$$r_{W,3} = \frac{1}{-1} r_{C,3} = -r_{C,3} = R_3; \quad r_{W,4} = \frac{1}{-1} r_{B,4} = -r_{B,4} = R_4;$$

$$r_W = 2R_1 + 3R_2 + R_3 + R_4 = 2k_1C_B + 3k_2C_B + k_3C_A + k_4C_B \quad (9)$$

– *p*-бензохинон (Q): $r_Q = \sum_j r_{Q,j} = r_{Q,4}$

$$r_Q = r_{Q,4} = \frac{1}{-1} r_{B,4} = -r_{B,4} = R_4 = k_4C_B \quad (10)$$

Равенките на молските биланси за сите шест учесници во реакциите, во изрази на молските протоци, се:

$$\frac{dF_B}{dV} = r_B = -(R_1 + R_2 + R_4) \quad (11)$$

$$\frac{dF_O}{dV} = r_O = -(4,5R_1 + 7,5R_2 + 3R_3 + 1,5R_4) \quad (12)$$

$$\frac{dF_A}{dV} = r_A = R_1 - R_3 \quad (13)$$

$$\frac{dF_C}{dV} = r_C = 2R_1 + 6R_2 + 4R_3 \quad (14)$$

$$\frac{dF_W}{dV} = r_W = 2R_1 + 3R_2 + R_3 + R_4 \quad (15)$$

$$\frac{dF_Q}{dV} = r_Q = R_4 \quad (16)$$

Равенката на ѝойлинскиот биланс за средни вредности на топлинските капацитети изгледа вака:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{U a_V (T_a - T) + \sum_j [(-r_{i,j})(-\Delta H_{r,j/i}^o(T_R) + \Delta \tilde{C}_{P,j/i}(T - T_R))]}{\sum_i F_i \tilde{C}_{Pi}}. \quad (17)$$

За да се добие формата готова за решавање, потребно е претходно да се проверат зависностите на топлините на реакцијата од температурата за сите четири реакции, бидејќи зададените податоци се однесуваат на температурата од 298 K. Еве што се добива со проверката:

Реакцијата 1:

$$\begin{aligned} \Delta H_{r,1/B}^o(T) &= \Delta H_{r,1/B}^o(298) + \Delta \tilde{C}_{P,1/B}(T - 298) \\ \Delta \tilde{C}_{P,1/B} &= \frac{1}{-v_{B,1}} \sum_i v_{i,1} \tilde{C}_{P,i} \\ &= \frac{1}{-v_{B,1}} (v_{B,1} \tilde{C}_{P,B} + v_{O,1} \tilde{C}_{P,O} + v_{A,1} \tilde{C}_{P,A} + v_{C,1} \tilde{C}_{P,C} + v_{W,1} \tilde{C}_{P,W}) \\ &= -1 \cdot 179,61 - 4,5 \cdot 33,25 + 1 \cdot 159,65 + 2 \cdot 49,16 + 2 \cdot 38,4 \\ \Delta \tilde{C}_{P,1/B} &= 5,535 \text{ kJ/(kmol}_B\text{K)}. \end{aligned}$$

Топлината на реакција на првата реакција на 733 K е :

$$\begin{aligned} \Delta H_{r,1/B}^o(733) &= -1823560 + 5,535(733 - 298) = -1823560 + 2407 \\ &\cong -1820000 \text{ kJ/kmol}_B. \end{aligned} \quad (18)$$

Со оглед на тоа дека $\Delta C_{P,1}$ е многу ниско, ниту пораст на температурата до максимално дозволената ($T_{\max} = 650^\circ\text{C} = 923 \text{ K}$) нема битно да ја промени вредноста на топлината на оваа реакција. Сепак, ќе се определиме за заокружената вредност ($-1820000 \text{ kJ/kmol}_B$) и ќе ја третираме како константна.

Реакцијата 2:

$$\Delta H_{r,2/B}^o(T) = \Delta H_{r,2/B}^o(298) + \Delta \tilde{C}_{P,2/B}(T - 298)$$

$$\begin{aligned}\Delta \tilde{C}_{P,2/B} &= \frac{1}{-\nu_{B,2}} (\nu_{B,2} \tilde{C}_{P,B} + \nu_{O,2} \tilde{C}_{P,O} + \nu_{C,2} \tilde{C}_{P,C} + \nu_{W,2} \tilde{C}_{P,W}) \\ &= -1 \cdot 179,61 - 7,5 \cdot 33,25 + 6 \cdot 49,16 + 3 \cdot 38,4 \\ \Delta \tilde{C}_{P,2/B} &= -18,825 \text{ kJ/(kmol}_B\text{K)}.\end{aligned}$$

Топлината на реакција за втората реакција на 733 К е:

$$\begin{aligned}\Delta H_{r,2/B}^o(733) &= -3169440 - 18,825(733 - 298) = -3169440 - 8189 \\ &\cong -3180000 \text{ kJ/kmol}_B.\end{aligned}\quad (19)$$

Иако за оваа реакција $\Delta C_{P,2}$ е повисоко отколку за првата реакција, сепак не ја менува битно вредноста на топлината на реакција во однос на зададената на $T = 298$ К. Бидејќи $\Delta C_{P,2}$ е негативно, ќе се определиме за заокружената вредност (-3180000 kJ/kmol_B) и ќе ја третираме како константна.

Реакцијата 3:

$$\begin{aligned}\Delta H_{r,3/A}^o(T) &= \Delta H_{r,3/A}^o(298) + \Delta \tilde{C}_{P,3/A}(T - 298) \\ \Delta \tilde{C}_{P,3/A} &= \frac{1}{-\nu_{A,3}} (\nu_{A,3} \tilde{C}_{P,A} + \nu_{O,3} \tilde{C}_{P,O} + \nu_{C,3} \tilde{C}_{P,C} + \nu_{W,3} \tilde{C}_{P,W}) \\ &= -1 \cdot 159,65 - 3 \cdot 33,25 + 4 \cdot 49,16 + 38,4 \\ \Delta \tilde{C}_{P,3/A} &= -24,36 \text{ kJ/(kmol}_A\text{K)}.\end{aligned}$$

Топлината на реакција за третата реакција на 733 К е:

$$\begin{aligned}\Delta H_{r,3/A}^o(733) &= -1345860 - 24,36(733 - 298) = -1345860 - 10596 \\ &\cong -1360000 \text{ kJ/kmol}_A.\end{aligned}\quad (20)$$

И за топлината на третата реакција ќе се определиме за заокружената вредност (-1360000 kJ/kmol_A). Тоа е топлина на реакција што би се ослободила кога процесот би се одвивал на максимално дозволената температура.

Реакцијата 4:

$$\Delta H_{r,4/B}^o(T) = \Delta H_{r,4/B}^o(298) + \Delta \tilde{C}_{P,4/B}(T - 298)$$

$$\begin{aligned}\Delta \tilde{C}_{P,4/B} &= \frac{1}{-v_{B,4}} (v_{B,4} \tilde{C}_{P,B} + v_{O,4} \tilde{C}_{P,O} + v_{Q,4} \tilde{C}_{P,Q} + v_{W,4} \tilde{C}_{P,W}) \\ &= -1 \cdot 179,61 - 1,5 \cdot 33,25 + 193,57 + 38,4 \\ \Delta \tilde{C}_{P,4/B} &= 2,485 \text{ kJ/(kmol}_B\text{K)} .\end{aligned}$$

Со оглед на толку ниската вредност за $\Delta C_{P,4}$, за топлина на реакција на четвртата реакција ќе се определиме за нејзината приближна вредност на 298 K:

$$\Delta H_{r,4/B}^o = -443000 \text{ kJ/kmol}_B . \quad (21)$$

Сега можеме за сумата во равенката на топлинскиот биланс (17) да замениме како што следи:

$$\begin{aligned}\sum_j (-r_{i,j})(-\Delta H_{r,j/i}^o) &= (-r_{B,1})(-\Delta H_{r,1/B}^o) + (-r_{B,2})(-\Delta H_{r,2/B}^o) + \\ &\quad + (-r_{A,3})(-\Delta H_{r,3/A}^o) + (-r_{B,4})(-\Delta H_{r,4/B}^o) \\ \sum_j (-r_{i,j})(-\Delta H_{r,j/i}^o) &= \\ &= 1820000 \cdot R_1 + 3180000 \cdot R_2 + 1360000 \cdot R_3 + 443000 \cdot R_4\end{aligned} \quad (22)$$

Уште два члена од равенката на топлинскиот биланс треба да бидат дефинирани. Тие се:

1) Членот што ја опишува топлината што се разменува помеѓу реакционата смеса и медиумот за ладење, $U a_V (T_a - T)$, за што е потребно да се пресмета специфичната површина на топлинска размена a_V . Температурата на медиумот за ладење за почетокот на симулацијата е зададена. Специфичната површина се пресметува на база на надворешната површина на цевките (така е зададена вредноста на коефициентот U):

$$a_V = \frac{(\pi D L) n_{\text{цевки}}}{((\pi D^2 / 4) L) n_{\text{цевки}}} = \frac{4}{D_{\text{надв.}}} = \frac{4}{0,033} = 121 \text{ m}^2/\text{m}^3_{\text{слој}} .$$

Добиената вредност за специфичната површина се комбинира со општиот коефициент на пренос на топлина:

$$U = 50 \div 100 \text{ W/(m}^2\text{K)} = (50 \div 100) \cdot 10^{-3} \cdot 3600 = 180 \div 360 \text{ kJ/(m}^2\text{h K)}$$

$$U a_V = 180 \div 360 \text{ kJ/(m}^2\text{h K)} \cdot 121 (\text{m}^2/\text{m}^3_{\text{слој}}) = 21780 \div 43560 \text{ kJ/(m}^3_{\text{слој}}\text{h K)}$$

$$U a_V (T_a - T) = (21780 \div 43560)(T_a - T) \quad (23)$$

2) Членот со сумата од производите на молските протоци и топлинските капацитети во именителот на топлинскиот биланс изгледа вака:

$$\begin{aligned} \sum_i F_i \tilde{C}_{P,i} &= \\ &= F_B \tilde{C}_{P,B} + F_O \tilde{C}_{P,O} + F_A \tilde{C}_{P,A} + F_C \tilde{C}_{P,C} + F_W \tilde{C}_{P,W} + F_Q \tilde{C}_{P,Q} + F_N \tilde{C}_{P,N}. \end{aligned} \quad (24)$$

Сега се дефинирани сите членови што ги содржи равенката на топлинскиот биланс (17), па можеме да ја напишеме. Без замена на нумеричките вредности за топлинските капацитети и без замена на изразите за брзините на реакциите, равенката ќе изгледа вака:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{U a_V (T_a - T) + (1820000 R_1 + 3180000 R_2 + 1360000 R_3 + 443000 R_4)}{F_B \tilde{C}_{P,B} + F_O \tilde{C}_{P,O} + F_A \tilde{C}_{P,A} + F_C \tilde{C}_{P,C} + F_W \tilde{C}_{P,W} + F_Q \tilde{C}_{P,Q} + F_N \tilde{C}_{P,N}} \quad (25)$$

Значи, равенките што треба да се решаваат за да се изведе симулацијата на процесот за добивање анхидрид на малеинска киселина од бензен при дадените услови и ограничување, се равенките (11)–(16) и равенката (25)! Овие равенки опишуваат промени на молските протоци на сите учесници во реакцијата и промена на температурата на реакционата смеса од влезот до излезот од реакторските цевки, односно со положбата. Според тоа, други променливи во овој систем од диференцијални равенки не треба да има. И нема, иако во изразите за брзина на одделни реакции се појавуваат концентрациите на бензен и анхидрид! Овие концентрации, или и концентрациите на другите учесници

во сложената реакција, ќе ги замениме со нивните молски протоци и волуменскиот проток на смесата. Молските протоци се и променливи варијабли, па останува да се дефинира изразот за волуменскиот проток. Влезната смес во реакторот е зададена преку молските протоци на реактантите и инертот, но зададени се и температурата и притисокот. До податокот за волуменскиот проток на влезот во реакторот ќе дојдеме на следниов начин:

$$\begin{aligned} \nu_o &= \frac{F_{To} M_{\text{смеса}}}{\rho_{\text{смеса}}} \\ F_{To} &= 40 + 560 + 2080 = 2680 \text{ kmol/h} \\ M_B &= 78; M_{O_2} = 32; M_{N_2} = 28 \\ M_{\text{смеса}} &= \frac{40}{2680} 78 + \frac{560}{2680} 32 + \frac{2080}{2680} 28 = 29,58 \\ \rho_{\text{смеса}} &= \frac{P_o M_{\text{смеса}}}{RT} = \frac{235000 \cdot 29,58}{8314 \cdot 733} = 1,14 \text{ kg/m}^3 \\ \nu_o &= \frac{2680 \cdot 29,58}{1,14} = 69540 \text{ m}^3/\text{h} \end{aligned} \quad (26)$$

Забелешка: Во симулациите ќе се користат и други податоци за молските протоци на бензенот и воздухот. Но ако се избере тие промени да бидат линеарни, молекулската маса и густината на влезната смес ќе остануваат исти.

Волуменскиот проток, со оглед на големото разредување на реакционата смес со инерти, ќе се менува главно поради промена на температурата. Под претпоставката дека притисокот е константен, за волуменскиот проток ќе го користиме изразот:

$$\nu = \nu_o \frac{F_T}{F_{To}} \frac{T}{T_o}, \quad (27)$$

додека за молските концентрации изразот:

$$C_i = \frac{F_i}{\nu} = \frac{F_{To}}{\nu_o} \frac{F_i}{F_T} \frac{T_o}{T} \quad (28)$$

заедно со равенката за сумирање на молските протоци:

$$F_T = F_B + F_O + F_A + F_C + F_W + F_Q + F_N. \quad (29)$$

Не треба да се очекува голема промена на F_T со оглед на вредностите на односите бензен/воздух = $40/(560+2080) = 1/66$ или бензен/азот = $40/2080 = 1/52$!

Изразот (28) можеме да го примениме за кој било учесник во реакцијата и за азотот, но задолжително за бензенот и анхидридот.

Тоа што недостига се граничните услови и крајот на решавање на равенките. Треба да го пресметаме волуменот на реакторот, односно волуменот на катализаторскиот слој.

Гранични услови:

$$V = 0 : T_o = 733(K); F_{Bo} = 40 \text{ kmol/h}; F_{Oo} = 560 \text{ kmol/h}; \\ F_{No} = 2080 \text{ kmol/h}; F_{Ao} = F_{Co} = F_{Wo} = F_{Qo} = 0$$

Волумен на катализаторскиот слој:

$$V \equiv V_{\text{слој}} = n_{\text{цевки}} \cdot 0,785 \cdot D_{\text{внат.}}^2 \cdot L \\ = 22000 \cdot 0,785 \cdot 0,025^2 \cdot 3,2 = 34,54 \text{ m}^3_{\text{слој}}.$$

Сите потребни информации за пишување на програмата во солверот за диференцијални равенки во POLYMATH се комплетираани.

Симулациите се изведени со: 1) менување на влезните протоци на бензенот и воздухот, но така што сите се зголемувани линерано; 2) менување на температурата на растопот односно на медиумот за ладење, бидејќи со симулациите се покажа дека промената на температурата на реакционата смеса во однос на овој параметар е многу осетлива. За овој параметар е избран интервалот $T_a = 693\text{--}695 \text{ K}$; 3) менување на вредноста на општиот коефициент на пренос на топлина во интервалот $U = 180 \div 360 \text{ kJ/(m}^2\text{h K)}$.

Резултатите од симулациите се проценувани врз база на добиениот резултат за:

1) молскиот проток на анхидрид на малеинска киселина на излезот од реакторот;

2) промената на температурата на реакционата смеса, водејќи сметка да не ја достигне максимално дозволената вредност;

3) степенот на конверзија на бензенот и приносот на саканиот продукт во однос на вкупно создаден јаглероддиоксид (овие праматери се користат за процена и во литературата).

Подолу се дадени програмата, извештајот со резултатите и графичкиот приказ на симулацијата што ги задоволи поставените барања.

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	34.54	34.54
Fb	44	5.8591628	44	5.8591628
Fo	616	410.96526	616	410.96526
Fa	0	0	25.61979	25.61979
Fc	0	0	122.20369	122.20369
Fw	0	0	87.415332	87.415332
Fq	0	0	0.6936949	0.6936949
T	733	713.0585	854.1006	713.0585
Fto	2948	2948	2948	2948
Ft	2948	2940.7569	2948	2940.7569
To	733	733	733	733
vo	7.649E+04	7.649E+04	7.649E+04	7.649E+04
k1	883.70674	545.34224	1.023E+04	545.34224
k2	285.92206	161.19634	5234.1039	161.19634
k3	34.273023	22.713394	276.26173	22.713394
k4	20.831196	12.36915	293.14178	12.36915
v	7.649E+04	7.423E+04	8.894E+04	7.423E+04
Cb	5.752E-04	7.893E-05	5.752E-04	7.893E-05
R1	0.5083223	0.0430457	1.5296613	0.0430457
Ca	0	0	3.451E-04	3.451E-04
R2	0.164467	0.0127238	0.7622109	0.0127238
R3	0	0	0.0695226	0.0078394
R4	0.0119824	9.763E-04	0.0432935	9.763E-04
Cc	0	0	0.0016463	0.0016463
Fbo	44	44	44	44
X	0	0	0.8668372	0.8668372
A	1.453E+06	1.299E+05	5.295E+06	1.299E+05
B	9.931E+04	9.923E+04	9.931E+04	9.923E+04
U	243.7	243.7	243.7	243.7
Ta	695	695	695	695

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

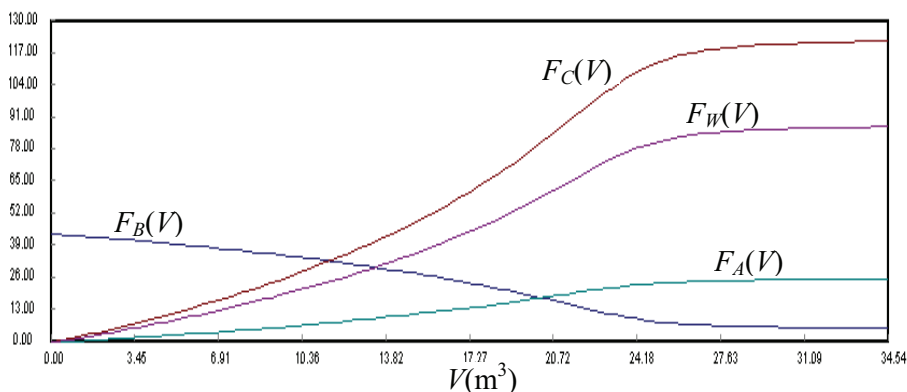
[1] $d(Fb)/d(V) = -(R1+R2+R4)$

[2] $d(Fo)/d(V) = -(4.5*R1)-(7.5*R2)-(3*R3)-(1.5*R4)$

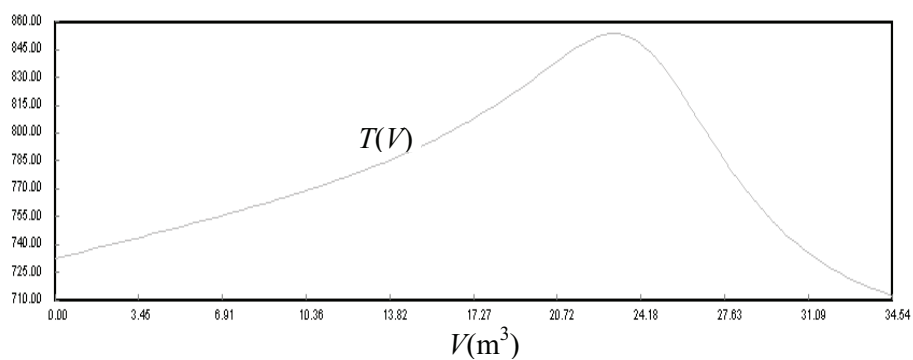
- [3] $d(F_A)/d(V) = R_1 - R_3$
 [4] $d(F_C)/d(V) = (2 \cdot R_1) + (6 \cdot R_2) + (4 \cdot R_3)$
 [5] $d(F_W)/d(V) = (2 \cdot R_1) + (3 \cdot R_2) + R_3 + R_4$
 [6] $d(F_Q)/d(V) = R_4$
 [7] $d(T)/d(V) = (U \cdot 121 \cdot (T_a - T) + A)/B$

Explicit equations as entered by the user

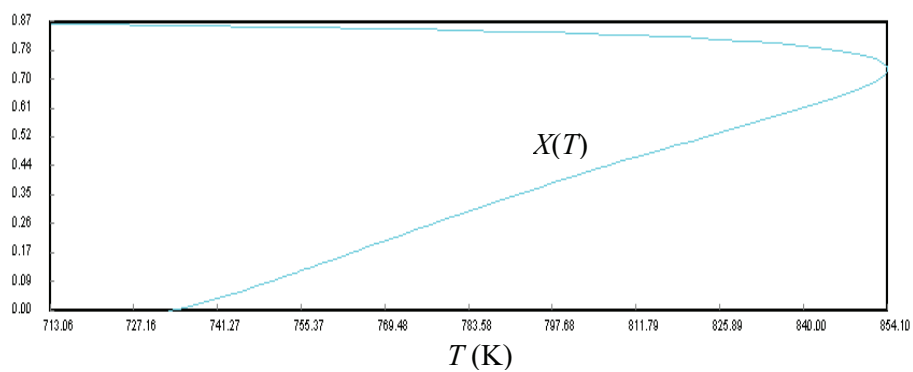
- [1] $F_{to} = 44 + 616 + 2288$
 [2] $F_t = F_b + F_o + F_a + F_c + F_w + F_q + 2288$
 [3] $T_o = 733$
 [4] $v_o = 76493$
 [5] $k_1 = 2.77 \cdot (10^{10}) \cdot \exp(-12652/T)$
 [6] $k_2 = 2.27 \cdot (10^{11}) \cdot \exp(-15021/T)$
 [7] $k_3 = 8.39 \cdot (10^7) \cdot \exp(-10783/T)$
 [8] $k_4 = 2.59 \cdot (10^9) \cdot \exp(-13662/T)$
 [9] $v = v_o \cdot F_t \cdot T / F_{to} \cdot T_o$
 [10] $C_b = F_b / v$
 [11] $R_1 = k_1 \cdot C_b$
 [12] $C_a = F_a / v$
 [13] $R_2 = k_2 \cdot C_b$
 [14] $R_3 = k_3 \cdot C_a$
 [15] $R_4 = k_4 \cdot C_b$
 [16] $C_c = F_c / v$
 [17] $F_{bo} = 44$
 [18] $X = (F_{bo} - F_b) / F_{bo}$
 [19] $A = (1820000 \cdot R_1) + (3180000 \cdot R_2) + (1360000 \cdot R_3) + (443000 \cdot R_4)$
 [20] $B =$
 $(F_b \cdot 179.61) + (F_o \cdot 33.25) + (F_a \cdot 159.65) + (F_c \cdot 49.16) + (F_w \cdot 38.4) + (F_q \cdot 193.75) + (2288 \cdot 31)$
 [21] $U = 243.7$
 [22] $T_a = 695$



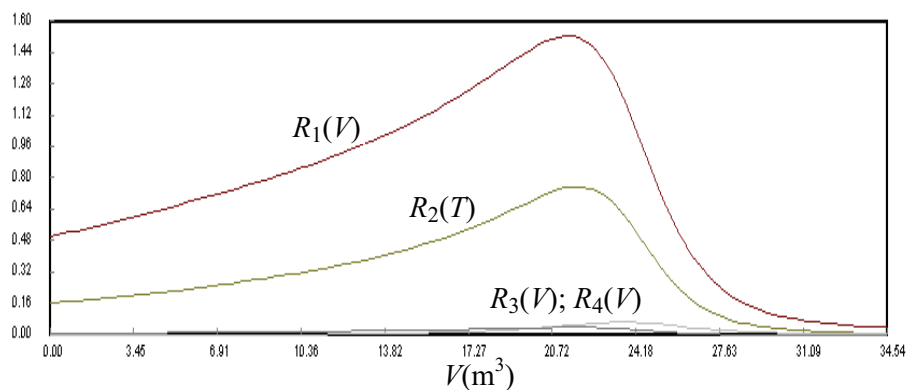
Сл. 1. Промена на молските протоци надолж реакторот



Сл. 2. Промена на температурата надолж реакторот



Сл. 3. Операциона линија $X(T)$



Сл. 4. Промена на брзината на реакција надолж реакторот

Анализа на резултатите од симулацијата:

1) Ако се анализира кривата $F_A(V)$ (сл. 1), ќе се констатира нејзино плато по $V = 28 \text{ m}^3$. Бидејќи анхидридот е продукт во првата реакција, но се троши во третата реакција, оваа крива треба да минува низ максимумот. Ова би се случило со поголем реактор, кога максимумот на молскиот проток би достигнал вредност од $F_{\text{анхидрид, max}} = 27,74 \text{ kmol/h}$. Проектен податок во оваа симулација е дека излезниот проток на продуктот (анхидрид на малеинска киселина) треба да биде $F_{\text{анхидрид}} = 25,768 \text{ kmol/h}$. Со разгледуваниот реактор е добиена речиси истата вредност, $F_{\text{анхидрид}} = 25,62 \text{ kmol/h}$. Ако се спореди со вредноста што би се добила во максимумот, може да се каже дека очигледно е нерационално, заради малку поголем излезен проток на продуктот, да се работи со поголем реактор! Впрочем, ние сакаме годишно производство од 20000 тони анхидрид, односно $25,768 \text{ kmol/h}$! Ваков излезен проток е добиен со влезна смеса составена од: $F_{\text{бензен, o}} = 44 \text{ kmol/h}$, $F_{\text{кислород, o}} = 616 \text{ kmol/h}$ и $F_{\text{азот, o}} = 2288 \text{ kmol/h}$, со влезна температура $T_o = 733 \text{ K}$. Температурата на медиумот за ладење и вредноста на општиот коефициент на пренос на топлина, со кои се обезбеди температурата на реакционата смеса да не ја достигне максимално дозволената вредност, се: $T_a = 695 \text{ K}$; $U = 243,7 \text{ kJ/(m}^2\text{h K)}$.

2) Вкупниот молски проток практично не се менува, како што се очекуваше, поради големиот однос воздух/бензен. Волуменскиот проток се менува само со промена на температурата и тоа: како што расте температурата, протокот се забрзува, а потоа се забавува.

3) Приносот на саканиот продукт (анхидрид) во однос на вкупно создадениот јаглероддиоксид: $F_A/F_C = 25,6/122 = 0,21$, е сосема во согласност со литературните податоци (се однесува на изотермна работа на $500 \text{ }^\circ\text{C}$!). Во овој пример температурата се менува околу оваа вредност. Инаку, највисоката вредност за приносот, согласно со стехиометријата на првата реакција, може да биде 0,5! Степенот на конверзија на бензенот е 86,7%, што е исто така во согласност со литературните податоци.

4) Интересен е графикот $X(T)$: тоа е операциона линија која покажува дека, кога реакциите замираат, брзините на реакција го поминуваат максимумот (сл. 4), што се случува во последниот дел од реакторските цевки, смесата почнува да се лади.

5) Од сите слики се гледа дека и со помал реактор, со волумен $V \approx 30 \text{ m}^3$, би се постигнал саканиот ефект. Тоа е позиција во разгледуваниот реактор, каде што молскиот проток на анхидридот е најголем.

6) Од кривите претставени на сликата 4 може да се претпостави дека првите две или три реакции се доволни за претставување на разгледуваната сложена реакција. Само еден обид е доволен за да се потврди оваа претпоставка. Впрочем, пресметката на овој реакционен систем многу често започнува само со првите три реакции.

7) Осетливоста на зависните променливи во разгледуваниов реакционен систем од сите параметри со нумерички вредности (земени од литературата) е многу голема! Затоа се можни и други решенија, но сепак сите ќе мора да се најдат во поставените граници за избраните проектни варијабли.

ЛИТЕРАТУРА КОН ПЕТТИОТ ДЕЛ

1. Fogler, H. Scott, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 4th ed., Prentice-Hall, Upper Sadle River, N. J., 2006 (POLYMATH Software Package, 1999).
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. Smith, J. M., *Chemical Engineering Kinetics*, 3rd ed., McGraw-Hill, New York, 1981.
4. Smith, J. M., H. C. Van Ness, M. M., Abbott, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 7th ed., McGraw-Hill, Boston, 2005.
5. Helfferich F. G., *Kinetics of Multistep Reactions*, 2nd ed., Elsevier, Amsterdam, 2004.
6. Wojciechowski, B. W. and N. M. Rice, *Experimental Methods in Kinetic Studies*, Elsevier, Amsterdam, 2003.
7. Nauman, E. Bruce, *Chemical Reactor Design*, John Wiley&Sons, New York, 1987.
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. Froment, G. F. and K. B. Bischoff, *Chemical Reactor Analysis and Design*, John Wiley&Sons, New York, 1979 (Paperback, Jan. 16, 1990).
11. Holland, C. D. and R. G. Anthony, *Fundamentals of Chemical Reaction Engineering*, 2nd ed., Prentice-Hall Inc., N. J., 1989.
12. Coker, A. Kayode, *Modeling of Chemical Kinetics and Reactor Design*, Gulf Professional Publishing, Houston, Texas, 2001.

Шестий дел

Реактори со неидеално протекување (Неидеални реактори)

СОДРЖИНА

1. ВОВЕД	565
2. РАСПРЕДЕЛБА НА ВРЕМЕТО НА ЗАДРЖУВАЊЕ. ФУНКЦИЈА НА RTD	569
2.1. Експериментално мерење на RTD со пулсен сигнал	570
2.1.1. Пример за конструкција на кривите $C(t)$ и $E(t)$	578
2.2. Кумулативна дистрибуциона функција $F(t)$. Некои од моментите на функцијата $E(t)$	583
2.2.1. Функција $F(t)$	583
2.2.2. Моменти на функциите на RTD	586
2.2.2.1. Средно време на задржување	586
2.2.2.2. Варијанса (σ^2)	589
2.2.2.3. Пример за пресметка на моментите на RTD	590
2.3. Нормализирана форма на дистрибуционите функции и нивните моменти	594
3. ФУНКЦИЈА НА RTD ВО ИДЕАЛНИ РЕАКТОРИ	597
3.1. Идеален CSTR	597
3.1.1. Пример за примена на функциите $E(t)$ и $F(t)$ за идеален CSTR	603
3.2. Идеален PFR	605
3.3. Цевен реактор со ламинарно течење	611
4. ПРЕСМЕТКА НА СТЕПЕН НА КОНВЕРЗИЈА ДИРЕКТНО ОД RTD	617
4.1. Моделирање проточен реактор од резервоарски тип за реакција со кинетика од прв, втор и половински ред	624
4.1.1. Пресметка на излезниот ефект од реален реактор со неидеално протекување моделирано преку серија од зони на PFR и CSTR за реакции со различни кинетики	628

5. МОДЕЛИРАЊЕ НА НЕИДЕАЛНИ РЕАКТОРИ ИЛИ КАРАКТЕРИЗАЦИЈА НА НЕИДЕАЛНО ПРОТЕКУВАЊЕ ПРЕКУ RTD	643
6. МОДЕЛИ БЕЗ ПАРАМЕТРИ	647
6.1. Микрофлуид и макрофлуид. Микромешање и макромешање	647
6.2. Нов модел на струење – сегрегирано струење. Сегрегирано струење во идеалните реактори	650
6.3. Рано и касно мешање: Историја на мешањето	655
6.3.1. Општ случај на рано и касно мешање	656
6.3.2. Историја на мешање и идеалните реактори	657
6.3.3. Историја на мешање и реалните реактори	659
6.4. Сегрегационен модел (Segregated-flow Reactor Model, SFM)	663
6.4.1. Сегрегациониот модел и идеален CSTR	667
6.4.2. Сегрегациониот модел и идеален PFR	673
6.4.3. Пример за пресметка на средната конверзија во неидеален реактор со примена на сегрегациониот модел	678
6.5. Модел со максимум измешаност (Maximum Mixedness Model, MMM)	683
6.5.1. Примери за пресметка на двете граници на излезната конверзија во неидеален реактор со позната RTD	691
6.6. Заклучно за моделите без параметри	711
6.7. RTD и комплексните реакции	713
6.7.1. Сегрегационен модел	713
6.7.2. Модел со максимум измешаност – модел MMM	715
6.7.3. Примери за неидеални реактори со комплексни реакции	716
7. МОДЕЛИ СО ЕДЕН ПАРАМЕТАР	735
7.1. Каскаден модел	736
7.1.1. Пример за примена на каскадниот модел за еволуирање на функцијата $E(t)$	746
7.2. Пресметка на перформанса на неидеален реактор со каскадниот модел	750
7.2.1. Примери за пресметка на перформансата на неидеален реактор со примена на каскадниот модел	753

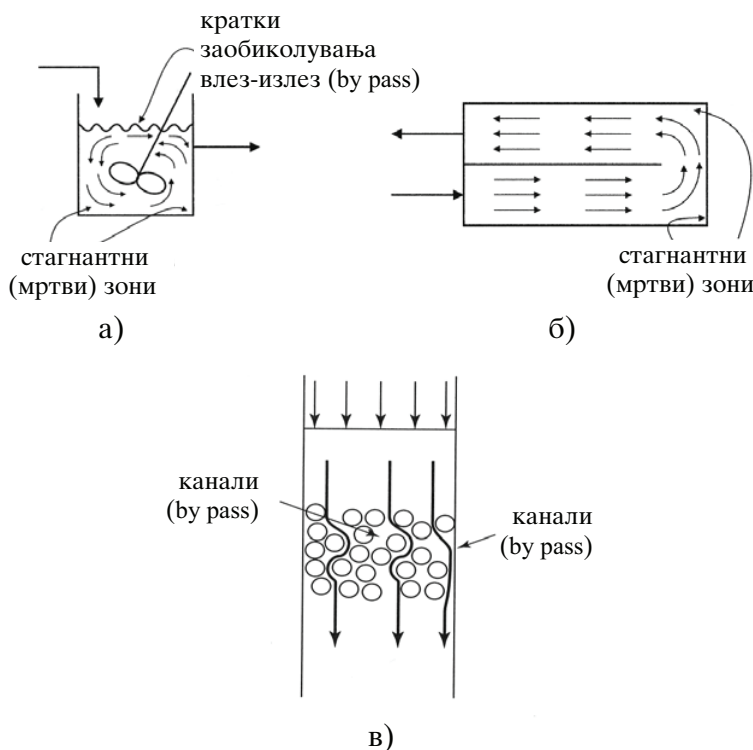
7.3. Дисперзионен модел	762
7.3.1. Решавање на равенката (134)	765
7.3.1.1. Решение на равенката (137) за случај на низок степен на аксијална дисперзија	768
7.3.1.2. Решение на равенката (137) со гранични услови „затворен-затворен“ сад	771
7.3.1.3. Решение на равенката (137) со гранични услови „отворен-отворен“ сад	775
7.3.2. Споредба на решенијата на равенката (137)	779
7.3.3. Пример за споредба на каскадниот и дисперзиониот модел	781
7.4. Пресметка на перформанса на неидеален реактор со дисперзиониот модел	786
7.4.1. Примери за пресметка на неидеални реактори со дисперзиониот модел	791
7.5. Заклучок за моделите	803
ЛИТЕРАТУРА КОН ШЕСТИОТ ДЕЛ	805

1. ВОВЕД

Во повеќе поглавја во претходните делови беа разгледувани проточни реактори главно со два начина на идеално протекување. Како што покажува името, идеално протекување е всушност модел на протекување, односно струење, односно течење низ реакторот. Имено, идеално протекување во целост никогаш не се постигнува, но не може да се каже дека струењето на реакционата смеса во реакторите не се приближува до некој од облиците на идеално протекување. Затоа и можевме да зборуваме за дизајн или за анализа на процес во реактори со идеално протекување. Трите модели на **идеално *протек*ување** се: *клијнојто течење, протекувањето со идеално (комплетно) мешање и ламинарнојто течење*. Главна особина на идеалното протекување е дека може математички егзактно да се опише, како што можат да се опишат и консеквенциите од таквото струење во реакторот. Реалните или поточно **неидеални *протек*увања**, поради својата природа, не можат математички точно да се опишат, па оттука произлегува и главната тешкотија при оцена на дизајнот или перформансата на реакторот. Дури и на ова место треба да се нагласи дека игнорирањето на деталите на неидеалното протекување и неможноста со сигурност да се предвидат ефектите од такво струење врз перформансата на реакторот, се главната причина за примена на методите на зголемување за дизајнирање нов реактор (физичкиот scale-up ја подразбира секвенцата: лабораториски реактор → пилот-реактор → полуиндустриски реактор → индустриски реактор), што не е случај со друг тип на процесна опрема во која, исто така, се остварува неидеално протекување.

Во праксата струењето на реакционата смеса во реакторите е некаде помеѓу двата екстрема на идеалното протекување: протекувањето со комплетно мешање (како во CSTR) и клипно-то течење (како во PFR). Струењето е неидеално поради ефекти како што се стагнантни, односно *мртви зони* во реакторот, или

пак *крајџки* заобиколувања влез-излез (by pass) низ реакторот. Овие ефекти се прикажани на сликата 1.



Сл. 1. Примери за неидеално протекување во реактор со мешалка, цевен реактор и реактор со фиксен слој катализатор

Во проточните реактори со мешање (сл. 1-а) некои делови од реакционата смеса се задржуваат во близина на преградите на сидовите на реакторот или на мешалката (мртви зони), додека други можат да излезат веднаш од реакторот (by pass), односно да ја заобиколат добро мешаната содржина во него (активна зона). Во цевните реактори (сл. 1-б) клипното течење тешко се постигнува особено поради присуство на загуби од триењето на реакционата смеса со сидовите на реакторските цевки, но и поради постоење релативни ефекти од аксијална дисперзија. Така некои делови во реакторот ќе претставуваат стагнантни зони, каде реакционата смеса ќе се задржува подолго време от-

колку преостанатиот нејзин дел, додека во други зони ќе се случува извесно мешање. Приближување до клипното течење е можно само тогаш кога струењето е наполно турбулентно, кога ефектите од триењето се занемарливи и кога односот должина наспроти дијаметар е многу поголем од единица. Во цевните реактори со фиксен слој катализатор (сл. 1-в) отстапување од клипното течење се покажува преку формирање канали (by pass) поради неправилна распределба на флуидот низ слојот или поради различните отпори на кои реакционата смеса наидува при протекувањето низ слојот.

За карактеризација на струењето, без разлика дали ќе се покаже како идеално или неидеално, се користат статистички приоди. Најчесто применуван приод е статистичката обработка на податоците за времето на задржување (старост) во форма на дистрибуција или распределба. Овој приод се нарекува *карактеризација на струењето со статистички функции за распределба на времето на задржување*, односно *со функции на RTD* (Residence Time Distributions).

Со поимите волуменско време (CSTR, PFR), средно време на задржување (CSTR) и вкупно време на задржување (PFR), како и со врската помеѓу нив, веќе се сретнавме во поглавјата во кои се обработуваат овие два типа идеални проточни реактори. Сите поими се поврзани со волуменот на реакторот и волуменскиот проток на реакционата смеса. *Времето на задржување (староста) во функциите на RTD се однесува на делчиња од флуидот што протекува, т.е. на елементите!*

Постоењето или непостоењето на елементи во струјата со различни времиња на задржување ќе има важна импликација врз перформансата на реакторот. Кога постои распределба, станува збор за средно време на задржување во реакторот, кога ја нема, тоа е вкупно време на задржување. Функциите за распределба на времето на задржување кај идеалното протекување се изведуваат егзактно. Кај неидеалното протекување овие функции мора да се испитуваат по експериментален пат, што пак подразбира статистичка обработка на податоци. И без разлика дали ќе се обработуваат податоци добиени со испитување на однесувањето на струењето на реакциона смеса во некој континуиран реактор или пак ќе станува збор за друг систем (флуид, процес и опрема), примената на приодот со функциите на RTD е иста.

Покрај функциите на RTD, неопходни за описот на неидеалното протекување се и *карактеристиките на мешањето*. При ова не се мисли на мешање со мешалка! Мешањето внатре во реакторот (садот) може да биде многу комплексен процес, кој треба да се анализира на макроскопско и микроскопско (молекуларно) ниво. При неидеално протекување можни се и нерегуларности како резултат на мешање на елементи со различна старост на молекуларно ниво. Распределбата на времето на задржување е макроскопска мера која не ги покажува ефектите, ако ги има, од интеракција на елементите на флуидот на микроскопско ниво. Овие заемни акции се особено важни кога во реакторот, за да се одвива реакцијата, треба да се сретнат две хемиски компоненти. Моделите за идеално протекување, од друга страна, се карактеризираат со неразделиви претпоставки за мешањето: се претпоставува дека во струјата со комплетно мешање сите елементи на флуидот се мешаат идеално помеѓу себе и на микроскопско и на макроскопско ниво; во идеалното клипно течење микроскопските интеракции се комплетни на секоја напречна површина на правецот на течењето, но воопшто не се мешаат, ни на какво било ниво, во аксијален правец; елементите на флуидот на различни аксијални позиции си го задржуваат идентитетот и тие никогаш и никако не се мешаат со елементите пред или позади.

Во овој дел ќе бидат прикажани примената на статистичките функции за распределба на времето на задржување и карактеристиките на мешањето, за да се воведат модели за карактеризација и математичко опишување на неидеалното протекување во реакторите, а со тоа и за определување перформансата на реакторот.

Вниманието ќе биде свртено кон двата основни модела без параметри – сегрегациониот и моделот со максимум измешаност, односно моделите со микромешање, како и на двата модела со еден параметар – каскадниот и дисперзиониот модел, односно моделите со макромешање. Моделите со два и повеќе параметри нема да бидат прикажани тука. Тоа се комплексни модели кои се сметаат за посебни и се составуваат и применуваат кога основните четири модели не можат да дадат одговор за карактеристиките на струењето во реакторот.

2. РАСПРЕДЕЛБА НА ВРЕМЕТО НА ЗАДРЖУВАЊЕ. ФУНКЦИЈА НА RTD

Статистичките функции за распределба на времето на задржување, односно времето на старост, се применуваат за карактеризација на секое струење, било да е идеално или неидеално. Покусиот назив за овие функции е *дистрибуциони функции*. Постојат неколку дистрибуциони функции кои се во меѓусебна зависност. Понатаму, вниманието ќе биде насочено кон статистичката функција E која ја опишува или е мера за распределбата на староста на елементите од флуидот што го напуштаат садот (садот може да биде реактор). Ако 1) *староста на елемент од флуид* е времето на престој на тој елемент во садот сметано од неговото влегување до одреден момент, а 2) *времето на задржување на елемент од флуид* е времето на престој на тој елемент во садот сметано од неговото влегување до неговото излегување од садот, тогаш *статистичката функција E ја опишува распределбата на времето на задржување, а е функција на RTD и а е функција од времето, $E(t)$* . Оваа дистрибуциона функција се користи за дефинирање на други дистрибуциони функции, како и за дефинирање на некои моменти на овие функции.

Кај идеалното протекување функциите на RTD можат да се изведат математички егзактно или пак да се мерат. Кај неидеалното протекување овие функции можат да се мерат само по експериментален пат. Ако садот во кој се испитува однесувањето на струењето на некој флуид е реактор, тогаш флуидот е реакционата смеса. Експерименталните податоци за мерената дистрибуциона функција потоа ќе се применат за пресметка на параметрите во моделите за неидеалното протекување, како и за пресметка на перформансата на реакторот.

Експерименталните мерења на функциите на RTD при струење на флуиди (реакциона смеса) низ садови (колони, реак-

тори, цевки, канали и сл.) обично се изведуваат со примена на техниката „стимул–одговор“ или „побуда–одзив“. Оваа техника подразбира инјектирање инертна компонента наречена *трасер* во струјата на флуидот (реакционата смеса) на самиот влез во садот во некое време $t = t_0 = 0$ (стимул, или сигнал, или побуда) и следење на неговата концентрација како функција од времето во струјата на излезот од садот. Резултатот од следењето на концентрацијата на трасерот е *одговор*, или *одзив*. Се применуваат два типа добро дефинирани сигнали: *пулсен* (*Dirac-ов*) сигнал и *сигнален* сигнал. Пулсен сигнал значи брзо инјектирање одредена количина трасер во струјата на влезот во садот (како што е шприцнување лек!). Степенестиот сигнал подразбира моментална промена на влезната концентрација на трасерот (пораст или опаѓање), што резултира во временска промена на излезната концентрација на трасерот од почетното до променетото ниво. Понатаму ќе се задржиме на пулсниот сигнал.

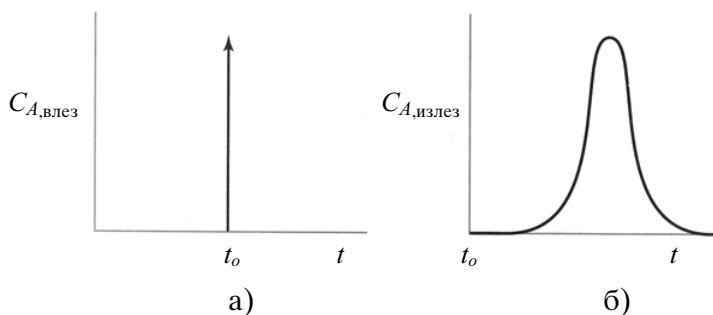
За супстанцијата именувана како *трасер*, независно од типот на сигналот, неопходното што треба да се каже е дека сигурноста на мерењата на RTD пред сè зависи од вистинскиот избор и инјектирањето на трасерот. Идеално трасерот треба да ги има следниве својства: да биде стабилен; да има физички својства слични на флуидот; комплетно да се меша со флуидот; да биде достапен и лесно да се ракува со него; да не се адсорбира или да не реагира со сидовите на садот; анализата на негова концентрација да биде лесна, осетлива и репродуцибилна. Примери за трасери се: He, Ne и Ar, кои се користат заедно со детектори за термичка спроводливост (за протоци во гасна фаза); pH индикатори како што се фенол-црвено или метиленско сино; некои електролити, на пример K^+ или Na^+ , кои се користат заедно со детектори за електрична спроводливост; некои бои кои се користат заедно со мерачи на интензитетот на бојата (на пример India-мастило); радиоактивни изотопи и други.

2.1. Експериментално мерење на RTD со пулсен сигнал

Пулсен сигнал значи брзо и одеднаш инјектирање одредена количина трасер во струјата на влезот во реакторот! Ова

значи дека за мерењето на RTD ќе се примени техниката „сигнал-одговор“. За првото запознавање со оваа статистичка функција не мора да се инсистира на протоци во реакторски системи. Вниманието треба да се насочи на струењето на некој флуид во некој сад. Затоа поимите реактор и сад, флуид и реакциона смеса или само смеса, ќе бидат комбинирани со проток и струење, а протокот ќе биде хомоген, еднофазен со константна густина, односно константен волуменски проток во стационарен режим.

Согласно со избраната техника за мерење да претпоставиме дека трасерот е додаден во струјата на влезот во садот со волуменски проток ν_o во количина m_o (грами) или N_o (молови). Барањата на оваа техника во однос на пулсниот сигнал се: 1) додадената количина трасер да биде многу многу помала од содржината на флуидот во садот, 2) времето на инјектирање на трасерот да биде многу многу помало од средното време на задржување на флуидот во садот, 3) разгледуваниот систем да е со еден влез и еден излез, при што носач на трасерот низ границите на системот да е само флуидот што струи. Бидејќи според оваа техника „одговор“ е резултат од следењето на временската промена на концентрацијата на трасерот во струјата на излезот од садот, се подразбира дека целата количина моментално додаден трасер мора да се појави во целост и на излезот од садот (материјален биланс), но не мора тоа да е моментално како што бил додаден!



Сл. 2. Мерења на RTD: а) пулсен сигнал, б) одговор $C_{A,излез}(t)$

На сликата 2 е претставен пулсен сигнал на некој трасер A на влезот во садот, $C_{A,влез}$, во време t_o (ова претставување не за-

виси од количината на трасерот, туку само од начинот на додавање) и еден можен, избран, одговор на овој сигнал преку концентрацијата на трасерот во излезната струја, $C_{A,\text{излез}}$, како зависност од времето, и тоа за време по $t = t_0$. Значи, оваа зависност од времето може да биде многу различна и ќе го изразува однесувањето на испитуваното струење, односно протекување. *Пулсниот сигнал* од произволна количина трасер се изразува математички преку функцијата на единичен импулс. Одговорот, оној даден на сликата 2 или поинаков, математички се изразува на следниов начин: Прво избираме вкупната количина пулсно додаден трасер да е N_0 (mol). Потоа избираме еден временски интервал Δt доволно мал за молската концентрација на трасерот, $C_{A,\text{излез}}(t) \equiv C_{\text{излез}}(t)$, помеѓу времињата t и $t + \Delta t$ да се смета за константна. Тогаш количината на трасерот што го напушта реакторот со излезната струја, ΔN , во време помеѓу t и $t + \Delta t$, е

$$\Delta N = C_{\text{излез}}(t) \nu \Delta t, \quad (1)$$

каде што ν е излезен волуменски проток. Со други зборови, ΔN е онаа количина од трасерот во излезната струја што во реакторот имала време на престој, односно време на задржување, помеѓу t и $t + \Delta t$. Ако равенката (1) ја поделиме со вкупната количина додаден трасер, N_0 , ќе добиеме:

$$\frac{\Delta N}{N_0} = \frac{\nu C_{\text{излез}}(t)}{N_0} \Delta t. \quad (2)$$

Сега изразот (2) го претставува уделот на трасерот (од вкупната количина трасер додаден во струјата на влезот) што имал време на задржување во реакторот помеѓу t и $t + \Delta t$.

За пулсен сигнал временската зависност на излезната концентрација на трасерот се заменува со нова функција од времето, со нова величина:

$$E(t) = \frac{C_{\text{излез}}(t)}{N_0 / \nu}. \quad (3)$$

Со комбинација на изразите (2) и (3) се добива:

$$\frac{\Delta N}{N_o} = E(t)\Delta t. \quad (4)$$

Величината $E(t)$ се нарекува *функција на распределба на времето на задржување*. Зошто? Затоа што преку замена на временската промена на излезната концентрација на трасерот со новата функција од времето $E(t)$, $\Delta N/N_o$ може да се интерпретира како удел од излезната струја со време на задржување во реакторот помеѓу t и $t + \Delta t$! Значи, оваа функција на квантитативен начин опишува колку време различни елементи од флуидот што ја сочинуваат излезната струја престојувале во реакторот.

Забелешки: 1) *Елементите на флуид* се одредена негова количина, доволно мала во однос на големината на реакторот (садот), но и доволно голема во однос на димензиите на молекулите, т. е. тие се толку големи за да можат да бидат претставени преку вредности на макроскопските својства какви што се температурата, притисокот, густината и концентрацијата. 2) Бидејќи носач на трасерот е флуидот што струи, однесувањето на трасерот е и однесување на флуидот. На пример, ако трасерот е боја, таа ќе обележи група елементи од флуидот што влегуваат во реакторот во времето на пулсот. Концентрацијата на бојата на излезот од реакторот, во кое било разгледувано време од времето на пулсот, ќе биде пропорционална на уделот на обележените елементи што го напуштаат реакторот во тоа разгледувано време. Ова време е и времето што тој удел обележени елементи го поминале во реакторот. 3) Новата функција од времето, дефинирана со изразот (3), едноставно е производ од $C_{\text{излез}}(t)$ и количникот од нумерички вредности v/N_o , но само за стационарно струење на флуидот!

Без разлика дали пулсно додадената количина трасер, N_o , е директно позната или не, таа може да се определи од фактот дека целата оваа количина мора да се појави на излезот од реакторот. Ова значи дека треба да се сумираат сите количини ΔN , од време $t = t_o$ до бескрај (теоретски може некои обележени елементи од флуидот да останат во реакторот!). За таа цел равенката (1) ќе ја напишеме во диференцијална форма,

$$dN = v C_{\text{излез}}(t) dt. \quad (5)$$

Потоа равенката (5) ќе ја интегрираме во границите:

$$\begin{aligned} t &= t_o = 0; \quad t = \infty \\ N &= 0; \quad N = N_o \\ N_o &= \int_0^{\infty} \nu C_{\text{излез}}(t) dt. \end{aligned} \quad (6)$$

Вредноста на интегралот во равенката (6) може да се определи, бидејќи податоците за излезната концентрација се познати, тие се мерени! Дали $C_{\text{излез}}(t)$ ќе претставува некоја изведена математичка форма од експерименталните податоци или пак тоа ќе бидат само табелирани вредности, сеедно, вредноста на интегралот ќе може да се определи со примена на различни формули за нумеричка интеграција. Земајќи дека волуменскиот проток е константен, $\nu = \nu_o$, равенката (6) ќе ја препишеме во таа смисла,

$$\frac{N_o}{\nu} = \int_0^{\infty} C_{\text{излез}}(t) dt. \quad (7)$$

Вредноста на интегралот во равенката (7) е површината под кривата $C_{\text{излез}}(t)$! Тоа е тоа што се мери со експериментот, со техниката „сигнал-одговор“ и што сакаме да го употребиме за да ја дефинираме функцијата $E(t)$. Затоа сега ги комбинираме равенката (3) и равенката (7):

$$E(t) = \frac{C_{\text{излез}}(t)}{N_o / \nu} = \frac{C_{\text{излез}}(t)}{\int_0^{\infty} C_{\text{излез}}(t) dt}. \quad (8)$$

На крајот, ако наместо $C_{\text{излез}}$ за обележување на концентрацијата на трасерот во излезната струја користиме ознака без индекс, само C , равенката (8) ќе ја добие својата препознатлива форма:

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t) dt}. \quad (9)$$

Равенката (9) е функцијата $E(t)$, т.е. **функција на распределба на времето на задржување**, односно **функција на RTD**, таа што ја баравме и што ја претставивме преку експериментално мерената концентрација на трасерот во излезната струја! Бидејќи интегралот во равенката (9) (и во равенките (7) и (8)) претставува нумеричка вредност за количникот N_o/ν , обликот на кривата што ја претставува функцијата $E(t)$ е ист со тој на кривата $C(t)$. Всушност, функцијата $E(t)$ е нормализирана форма на $C(t)$ и согласно со применетата експериментална техника се вика и *нормализиран одговор*. Со други зборови, експериментите изведени во ист реактор со различни количини инјектиран трасер ќе дадат различни криви $C(t)$, но сите тие ќе дадат една и иста крива $E(t)$!

Својствата на функцијата $E(t)$ се: 1) Функцијата $E(t)$ има димензија (време)⁻¹, исто како зачестеноста (фреквенцијата). 2) Оттука, таа сама по себе е *зачестеност на распределбата*, или *диспербуциона зачестеност*, па може да се толкува и вака: $E(t)$ ја покажува зачестеноста со којашто елементите со исто време на задржување се појавуваат во излезната струја. 3) Ако равенката (5) се подели со вкупната количина додаден трасер, N_o , и се комбинира со дефиницијата (3),

$$\frac{dN}{N_o} = \frac{C(t)}{N_o/\nu} dt = E(t)dt, \quad (10)$$

се добива равенка за производот $E(t)dt$, чија смисла е: тоа е удел на елементи од излезната струја, или едноставно удел од излезната струја, чие време на задржување во реакторот било помеѓу t и dt ! 4) Оттука еден друг начин на интерпретација на функцијата $E(t)$ е нејзината интегрална форма:

$$\int_{t_1}^{t_2} E(t) dt = \left(\begin{array}{l} \text{Удел од излезната струја} \\ \text{кој во реакторот престорјувал} \\ \text{помеѓу времињата } t_1 \text{ и } t_2 \end{array} \right). \quad (11)$$

Границите на интегралот во равенката (11) можат да бидат и други временски интервали помеѓу $t = 0$ и $t = \infty$. На пример,

уделот од излезната струја со време на старост помало од t_1 , односно уделот чие време на престој во реакторот било помало од t_1 , е:

$$\int_0^{t_1} E(t) dt = \left(\begin{array}{l} \text{Удел од излезната струја} \\ \text{чие време на престој во} \\ \text{реакторот е } t \leq t_1 \end{array} \right), \quad (12)$$

додека уделот од излезната струја чие време на престој во реакторот било подолго од t_1 , е:

$$\int_{t_1}^{\infty} E(t) dt = \left(\begin{array}{l} \text{Удел од излезната струја} \\ \text{чие време на престој во} \\ \text{реакторот е } t \geq t_1 \end{array} \right). \quad (13)$$

5) Важна консеквенција на равенката (10) е дека збирот на сите удели од елементи што ја сочинуваат излезната струја, а кои во реакторот имале време на задржување помеѓу $t = 0$ и $t = \infty$, е единица. Единицата за овој збир се добива со интегрирање на равенката (10) во границите $t = 0$ и $t = \infty$ и $N = 0$ и $N = N_o$, на два начина (види ја и равенката (7)):

$$\int_0^{\infty} E(t) dt = \frac{N_o}{N_o} = 1$$

или

$$\int_0^{\infty} E(t) dt = \int_0^{\infty} \frac{C(t)}{N_o / v} dt = \frac{1}{N_o / v} \int_0^{\infty} C(t) dt = \frac{N_o / v}{N_o / v} = 1.$$

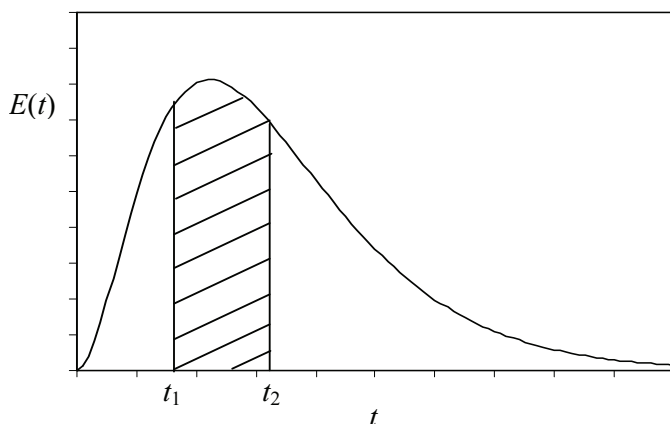
Резултатот е:

$$\int_0^{\infty} E(t) dt = 1. \quad (14)$$

Единицата за сума на сите удели од излезната струја со време на задржување помеѓу $t = 0$ и $t = \infty$ можевме да ја добиеме и како збир на равенките (12) и (13).

Зависноста $E(t)$, за случајно неидеално протекување, е претставена на сликата 3. Шрафираната површина ја покажува вредноста на интегралот од равенката (11). Целата површина

под кривата $E(t)$ има вредност единица, бидејќи, согласно со равенката (12), сите елементи што ја сочинуваат излезната струја престојувале во реакторот помеѓу времињата $t = 0$ и $t = \infty$.



Сл. 3. Зависност $E(t)$ за случајно неидеално протекување

Со претставувањето и анализата на новата величина, функцијата $E(t)$, добивме моќно орудие за карактеризација на струењето во континуираните реактори. Бидејќи идеалното протекување математички егзактно се опишува, тоа значи дека функцијата $E(t)$ може да се изведе. За неидеалното протекување, како веќе беше кажано, $E(t)$ се мери и се добива во форма на статистичка функција која се претставува графички (како на сликата 3) или пак може и за неа да се побара математичка форма која ќе ги претставува добро експерименталните податоци. Бидејќи оваа функција за некое струење во одреден тип реактор е уникатна за струењето во тој реактор, за од неа да може да се препознае неидеално протекување, претходно ќе биде добро да се изведат функциите $E(t)$ за идеално протекување.

Сепак, најнапред ќе биде даден еден пример за обработка на податоци од експериментални мерења на RTD, потоа ќе биде дефинирана најчесто користената интегрална дистрибуциона функција и двата најбитни моменти на функцијата $E(t)$, а дури потоа ќе бидат изведени функциите на RTD за идеалните реактори.

2.1.1. Пример за конструкција на кривите $C(t)$ и $E(t)$

Мерењата на концентрацијата на пулсно додаден трасер во излезната струја како функција од времето ги даде следниве резултати:

t (min)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14
$C(\text{g/m}^3)$	0	1	5	8	10	8	6	4	3	2,2	1,5	0,6	0

Мерењата ги даваат точно концентрациите во даденото време, а не средните вредности помеѓу две мерења.

а) Да се конструираат кривите $C(t)$ и $E(t)$.

б) Да се определат уделите на флуидот во излезната струја кои престојувале во реакторот во времињата помеѓу 3 и 6 минути, како и уделот кој престојувал во реакторот помеѓу времињата 7,75 и 8,25 минути.

в) Да се определи уделот на флуидот кој во реакторот престојувал 3 минути и помалку.

Решение:

а) Кривата $C(t)$ се конструира така што едноставно се црта график од податоците добиени со мерење на излезната концентрација на трасерот. Резултатот е претставен на графикот 1.

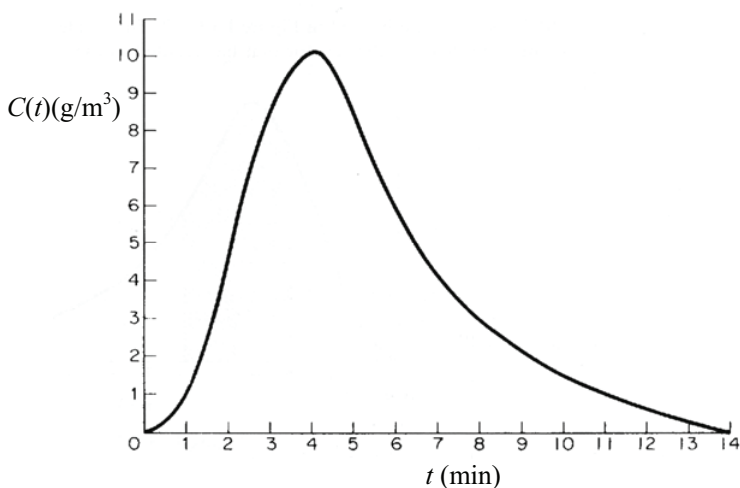


График 1. Кривата $C(t)$

За да се добие кривата $E(t)$, согласно со изразот (9):

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t) dt} \quad (\text{време}^{-1}), \quad (9)$$

секоја вредност $C(t)$ треба да се подели со вредноста на интегралот. Вредноста на интегралот е површината под кривата $C(t)$. Оваа површина ќе ја добиеме со примена на некоја формула за нумеричка интеграција. Ќе се определиме за следнава формула:

$$\int_0^{\infty} C(t) dt = \sum_{i=1}^{n-1} C_i(t)_{\text{средна}} \Delta t_i = \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{C_i + C_{i+1}}{2} \right) (t_{i+1} - t_i). \quad (15)$$

Бројот на мерени податоци е $n = 13$, а бројот на производи од средни вредности за излезната концентрација на трасерот и дискретна разлика за времето е $(n-1) = 12$. Се добива следниов резултат:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} C(t) dt &\approx \sum_{i=1}^{13-1} (C_i(t))_{\text{средна}} \Delta t_i = \frac{1+0}{2} \cdot 1 + \frac{5+1}{2} \cdot 1 + \frac{8+5}{2} \cdot 1 + \\ &+ \frac{10+8}{2} \cdot 1 + \frac{10+8}{2} \cdot 1 + \frac{8+6}{2} \cdot 1 + \frac{6+4}{2} \cdot 1 + \frac{4+3}{2} \cdot 1 + \frac{3+2,2}{2} \cdot 1 + \\ &+ \frac{2,2+1,5}{2} \cdot 1 + \frac{1,5+0,6}{2} \cdot 2 + \frac{0,6+0}{2} \cdot 2 = 50,65 \\ \int_0^{\infty} C(t) dt &\approx 50,65 \text{ (g/m}^3\text{) min.} \end{aligned}$$

Вредноста на овој интеграл, согласно со равенката (7) и со дадените единици за концентрацијата на трасерот, е m_o/v , но не можеме да ја провериме, бидејќи не ги знаеме податоците ниту за вкупно додадената количина трасер ниту за волуменскиот проток!

Откако е пресметана површината под кривата $C(t)$, односно вредноста на интегралот, кривата $E(t)$ ќе ја определиме

едноставно со делење на секоја вредност на концентрацијата со $50,65 \text{ (g/m}^3\text{)min}$. Резултатите се дадени во табелата што следи и на графикот 2.

$t \text{ (min)}$	1	2	3	4	5	6	7	8
$C(t) \text{ (g/m}^3\text{)}$	1	5	8	10	8	6	4	3
$E(t) \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,02	0,1	0,16	0,2	0,16	0,12	0,08	0,06
$t \text{ (min)}$	9	10	12	14				
$C(t) \text{ (g/m}^3\text{)}$	2,2	1,5	0,6	0				
$E(t) \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,043	0,03	0,012	0				

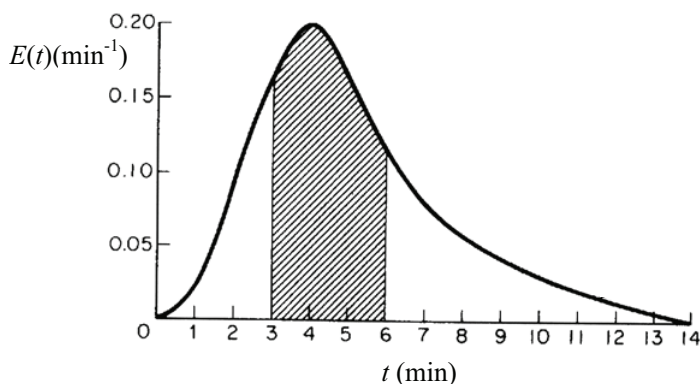


График 2. Кривата $E(t)$ и решението под б)

Ако сакаме да го толкуваме значењето на $E(t)$, тогаш можеме да го кажеме следново: зачестеноста со која елементите со исто време на задржување се појавуваат во излезната струја е најголема околу $t = 4$ минути, односно количината на елементи што во единица време го напуштаат реакторот и се со време на задржување $t = 4$ минути е најголема (види решение под б); зачестеноста се намалува во двете насоки, односно количината на елементи што во единица време го напуштаат реакторот, а се со покусо или подолго време на задржување, е помала (види решение под в)! Сликвито: Реакторот е проточен, работи континуирано во стационарен режим. Реакционата смеса е безбојна. Одеднаш во влезната струја инјектираме боја-трасер и истиот

момент започнуваме со следење на концентрацијата на трасерот во излезната струја. Да претпоставиме дека излезната цевка е прозирна, па покрај мерачот на интензитетот на бојата ефектите можеме да ги следиме и со набљудување. Околу 4 минути од почетокот на експериментот ќе забележиме дека интензитетот на бојата е најголем, односно дека фреквентноста со која се појавуваат обоените елементи е најголема, или, во тој даден момент, количината на обоени елементи што во единица време го напуштаат реакторот, а се со старост од 4 минути, е најголема! Кога ќе заврши експериментот (по 10 минути), тоа што ќе го гледаме во прозирната цевка ќе биде безбојна струја која останува иста независно колку долго ќе гледаме во неа! Од експериментот научивме дека во секое време додека работи реакторот под непроменети услови елементите од флуидот (реакционата смеса) со време на задржување во реакторот од околу $t = 4$ минути во излезната струја ќе бидат најбројни.

б) Површината под кривата $E(t)$, помеѓу времињата 3 и 6 минути (засенчената површина на графикот 2), одговара на уделот од флуидот во излезната струја чиишто елементи престојувале во реакторот 3 до 6 минути. Вредноста на оваа површина (пресметана со нумеричка интеграција) изнесува:

$$\int_3^6 E(t) dt = 0,51.$$

Овој резултат покажува дека 51% од излезната струја го сочинуваат елементи кои во реакторот престојувале помеѓу 3 и 6 минути, односно 51% од излезната струја е со старост помеѓу 3 и 6 минути!

На сличен начин ќе се определи и уделот во излезната струја кој одговара на елементи со старост помеѓу 7,75 и 8,25 минути. Резултатот е 3%. Значи, само 3% од елементите во излезната струја во реакторот престојувале помеѓу 7,75 и 8,25 минути, односно имале време на задржување помеѓу 7,75 и 8,25 минути.

Од овие резултати се гледа дека најголемиот дел од излезната струја го сочинуваат елементи со старост (време на задржу-

вање) помеѓу 3 и 6 минути. Треба да се очекува дека во овој интервал ќе се најде средното време на задржување на флуидот во реакторот. Природно е оваа вредност да се бара околу најголемата зачестеност на распределбата, односно околу најголемата вредност на $E(t)$!

в) За разлика од решението под б), сега сакаме да го определиме уделот на флуидот во излезната струја чие време на престој во реакторот било 3 минути и помалку. Ќе ја примениме равенката (12) за вредност $t = t_1 = 3 \text{ min}$:

$$\int_0^{t_1} E(t) dt = \left(\begin{array}{l} \text{Удел од излезната струја} \\ \text{чие време на престој во} \\ \text{реакторот е } t \leq t_1 \end{array} \right) \quad (12)$$

$$\int_0^3 E(t) dt = 0,2 .$$

Значи, уделот на елементите во излезната струја, или само уделот од излезната струја, со време на задржување во реакторот од 3 минути и помалку, е 0,2, или 20%! Овој резултат е прикажан како засенчена површина на графикот 3.

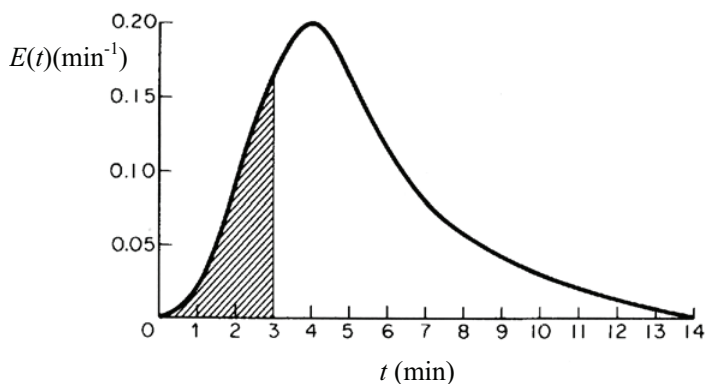


График 3. Кривата $E(t)$ и решението под **в)**

2.2. Кумулативна дистрибуциона функција $F(t)$. Некои од моментите на функцијата $E(t)$

За карактеризацијата на струењето се користат и други дистрибуциони функции. Такви се: функцијата $F(t)$ за распределба на кумулативното време на задржување, функцијата $I(t)$ за распределба на времето на старост на елементите во реакторот и други. Функцијата $F(t)$ е функција на RTD, но функцијата $I(t)$ не е. Битно е дека постои релација помеѓу секои две дистрибуциони функции, консеквентно и со функцијата $E(t)$. Тука ќе биде прикажана само функцијата $F(t)$.

Дистрибуциите или распределбите, на која било варијабла, можат да се карактеризираат и преку *моментите* на дистрибуционата функција. На пример, средната вредност на варијаблата е еднаква на првиот момент на дистрибуционата функција. Ако распределбата се однесува на времето на задржување, тогаш средната вредност на времето на задржување, или средното време на задржување, е првиот момент на функцијата $E(t)$! Тука ќе бидат прикажани првиот и вториот момент на функцијата $E(t)$.

2.2.1. Функција $F(t)$

Функцијата $F(t)$, односно функцијата на распределба на кумулативното време на задржување, или едноставно *кумулативната дистрибуциона функција*, е дефинирана како *удел од излезната струја кој во реакторот престојувал покрајко од дадено време t* (т. е. е со старост $\leq t$). Бидејќи е дефинирана како удел, таа е без димензии. Карактеристики на оваа функција се:

1) $F(t)|_{t=0} \equiv F(0) = 0$. Ова значи дека во излезната струја од реакторот уделот на флуид со старост $t = 0$ е нула, затоа што не престојувал во реакторот пред времето $t = 0$.

2) $F(t)|_{t=\infty} \equiv F(\infty) = 1$. Ова значи дека излезната струја од реакторот ја сочинуваат елементи со старост помеѓу 0 и ∞ , или дека секоја количина флуид што влегува во реакторот (влезот сметан како време $t = 0$) целосно ќе го напушти до време $t = \infty$.

3) Вредностите за $F(t)$ се во интервалот:

$$0 \leq F(t) \leq 1.$$

Релацијата помеѓу $F(t)$ и $E(t)$ е следнава: уделот од излезната струја, кој во реакторот престојувал пократко од дадено време t (со старост $\leq t$), е еднаков на сумата од производите $E(t)\Delta t$ во интервалот $t = 0$ до $t = t$. Ова е уделот дефиниран со равенката (12)! Сега оваа равенка можеме да ја напишеме како вистинска операбилна равенка:

$$F(t) = \int_0^t E(t) dt . \quad (16)$$

Во примерот во поглавјето 2.1.1 вредноста на интегралот од равенката (16) за време од $t = 0$ до $t = 3 \text{ min}$ е засенчената површина на графикот 3! Нејзината вредност беше 0,2, што значи дека во излезната струја уделот на елементите со време на задржување 3 минути и помалку е 20%. Согласно со природата на интегралите (11) до (13), како и со дефиницијата за новата функција дадена со равенката (16), на овој удел можеме да го додадеме уделот од излезната струја со време на престој во реакторот помеѓу 3 и 6 минути. Ќе добиеме дека уделот на излезната струја со време на задржување 6 минути и помалку е $0,2 + 0,51 = 0,71$, т.е. 71%. Преостанатиот дел од излезната струја, 29%, го сочинуваат елементи со време на задржување во реакторот подолго од 6 минути, во овој пример до 14 минути! И оваа разлика е резултат на својството на интегралите претставени во равенките (11)–(14).

Уделот на елементи во излезната струја чие време на задржување во реакторот е подолго од времето t е еднаков на сумата од производите $E(t)\Delta t$ во интервалот $t = t$ до $t = \infty$. Ова е уделот дефиниран со равенката (13)! Оваа равенка сега можеме да ја изведеме со комбинирање на равенките (14) и (16):

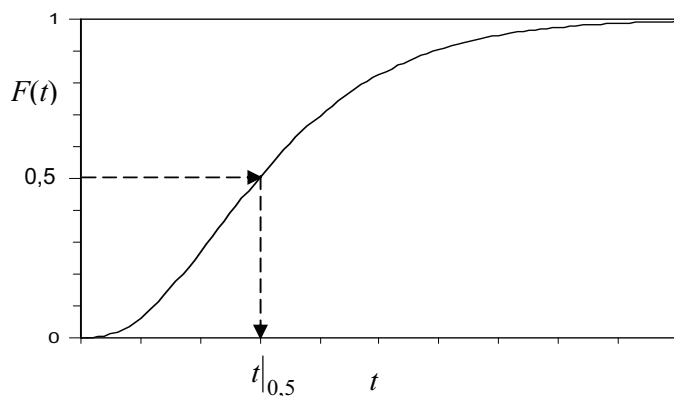
$$1 - F(t) = \int_0^{\infty} E(t) dt - \int_0^t E(t) dt = \int_t^{\infty} E(t) dt . \quad (17)$$

Ако за различни времиња се пресметаат вредности за $F(t)$ како површини под кривата $E(t)$, ќе се добие континуирана крива за $F(t)$ која ќе започне со вредност 0 и ќе заврши асимптотски, во време $t \rightarrow \infty$, на вредноста $F(t) = 1$. На сликата 4 е претставена типична форма на функцијата $F(t)$ за случајно неидеално протекување. Испрекинатата линија покажува дека половина (50%) од излезната струја е со старост $t|_{0,5}$, додека преостанатите 50% се со старост поголема од $t|_{0,5}$.

Уште една корисна релација помеѓу функциите $E(t)$ и $F(t)$ е диференцијалната форма на равенката (16):

$$dF = E(t)dt \Rightarrow \frac{dF}{dt} = E(t). \quad (18)$$

Ова е уште еден начин, покрај равенката (10), за дефинирање на производот $E(t)dt$, односно на уделот на елементи од излезната струја чие време на задржување во реакторот било помеѓу t и dt ! Оттука и фактот дека функцијата $F(t)$ се мери експериментално, како $E(t)$, но со примена на позитивен степенест сигнал. Според тоа, $F(t)$ претставува нормализиран одговор на степенест сигнал и е функција на RTD.



Сл. 4. Зависност $F(t)$ за случајно неидеално протекување

2.2.2. Моменти на функциите на RTD

Како веќе беше кажано, распределбите на која било варијабла што се опишува со дистрибуциони функции, може да се карактеризираат и преку *моментите* на тие функции. *Дистрибуционите функции* $E(t)$ и $F(t)$ се *карактеризираат* со свои *моменти* (слично како што се во физиката моментите на телата: првиот момент е гравитациониот, а вториот момент е моментот на инерција!). *Моментот на дистрибуција* може да биде дефиниран со почетокот на дистрибуцијата или преку средната вредност на дистрибуцијата. *Нулниот момент на дистрибуција* дефиниран со почетокот на распределбата е едноставно *површината под кривата* $E(t)$ или *единица*. *Првиот момент на дистрибуција*, дефиниран со почетокот на распределбата, е средната вредност на варијаблата. За распределбата $E(t)$ тоа е *средното време на задржување*. Од моментите на дистрибуција дефинирани со средната вредност на дистрибуцијата (средно време на задржување), *вториот момент* е најкарактеристичен и најиндикативен и се нарекува *варијанса*. *Моментите на дистрибуција се прикажуваат како нумерички вредности!*

Честопати се покажува дека е многу полесно функциите на RTD да се споредуваат преку нивните моменти отколку да се споредуваат целите нивни распределби. Два најкарактеристични моменти, кои се користат со таква цел, се средно време на задржување и варијанса.

2.2.2.1. Средно време на задржување ($\bar{t}$, t_m , τ)

Дефиницијата на средното време на задржување ја знаеме: се однесува на идеален CSTR и се дефинира како

$$t_m = \bar{t} = V / v.$$

Ако волуменскиот проток е константен, тогаш средното време на задржување и волуменското време, $\tau = V / v_o$, се исти. За идеален цевен реактор се дефинира вкупно време на задржување кое, зависно од тоа дали волуменскиот проток ќе се менува или не, ќе се изедначи или нема да се изедначи со волуменското

време. Само за реакции од прв ред, независно од тоа дали волуменскиот проток ќе се менува или не, волуменското време и средното или вкупното време на задржување ќе бидат исти.

Средното време на задржување што сакаме да го дефинираме преку функциите на RTD, поточно како прв момент на функцијата $E(t)$, е средната вредност на дистрибуцијата. Се дефинира како и секоја друга средна вредност: во однос на волумен, површина итн., а во овој случај во однос на целата распределба. (Да се потсетиме: производот $E(t)dt$ го претставува уделот од вкупната излезна струја чие време на задржување во реакторот, или чија старост, е помеѓу t и $t + \Delta t$. Сумата од сите удели ќе биде основата за дефинирање на средното време на задржување!) За секој облик на струење, во кој било тип реактор, ќе важи следнава дефиниција со зборови:

$$\left(\begin{array}{c} \text{Средно време} \\ \text{на задржување} \end{array} \right) = \frac{(\sum[(\text{време}) \cdot (\text{удел околу тоа време})])}{(\text{сите удели})}$$

Со замена со соодветните симболи и функции, оваа дефиниција се добива во математичка форма:

$$\bar{t} \equiv t_m = \frac{\int_0^{\infty} t E(t) dt}{\int_0^{\infty} E(t) dt} \equiv \frac{\int_0^{\infty} t E(t) dt}{\int_0^{\infty} E(t) dt} . \quad (19)$$

Може да се докаже дека за секоја RTD за даден реактор (идеално или неидеално протекување), односно за секој реактор со константен волуменски проток на влезот и излезот, **волуменскиот време V/v е еднакво на средното време на задржување.**

Тоа ќе го направиме така што ќе разгледуваме реактор чиј волумен не го знаеме, но ако равенката (19) е точна, тогаш волуменот на реакторот можеме да го пресметаме едноставно како производ од средното време на задржување (позната функција на RTD) и волуменскиот проток. Да замислиме дека имаме реактор кој е наполнет со флуид чии елементи можат да се распознаат, на пример елементи замислени како зрна! Во време $t = 0$ ќе почнеме со додавање обоен флуид, на пример црвен, кој ќе треба да го замени флуидот кој веќе е во реакторот; целта е

да ги замениме елементите од флуидот – зрната, со елементи од обоениот флуид. Волуменот на реакторот не го знаеме, но тој е еднаков на волуменот на зрната во него. Значи, ќе продолжиме со додавање обоен флуид со константен волуменски проток сè додека сите зрна не го напуштат реакторот, односно додека не бидат заменети со обоениот флуид. Излезната струја на флуидот што го напушта реакторот ќе биде составена од зрната+обоените елементи! Во некое, и кое било време t по $t = 0$, волуменот на сите елементи што го напуштаат реакторот околу тоа време е $v dt$. Притоа уделот на оние елементи (во тој волумен) кои во реакторот престојувале време t или повеќе е $(1 - F(t))$. Бидејќи само елементите од флуидот со кој беше наполнет реакторот (зрната) можат да имаат подолго време на престој од времето t , тоа значи дека уделот $(1 - F(t))$ може да се однесува само на нив! Тогаш можеме да ја воспоставиме врската:

$$dV = (v dt)[1 - F(t)], \quad (20)$$

каде што dV е дел од волуменот на реакторот што го заземале зрната кои го напуштаат реакторот! Ако ја интегрираме равенката, а тоа значи да ги сумираме сите елементи (зрна) што го напуштаат реакторот во време $0 < t < \infty$, ќе го добиеме волуменот на сите зрна со кои на почетокот беше наполнет реакторот, т.е. ќе го добиеме волуменот на реакторот:

$$V = \int_0^{\infty} v[1 - F(t)]dt. \quad (21)$$

Бидејќи волуменскиот проток е константен, тој излегува пред знакот на интегралот и со парцијална интеграција се добива следново решение:

$$\frac{V}{v} = \int_0^{\infty} [1 - F(t)]dt = t[1 - F(t)]_0^{\infty} + \int_0^{\infty} t dF$$

$$t = 0; F(t) = 0; \quad t \rightarrow \infty, [1 - F(t)] \rightarrow 0; \quad t[1 - F(t)]_0^{\infty} \rightarrow 0$$

$$\frac{V}{v} = 0 + \int_0^{\infty} t dF$$

Сега dF се заменува со $dF = E(t)dt$, равенка (18), и се добива очекуваниот доказ:

$$\frac{V}{v} = \tau \equiv \bar{t} = \int_0^{\infty} t E(t) dt . \quad (22)$$

Равенката (22) е исто што и равенката (19) со која беше дефинирано средното време на задржување преку RTD. Средното време на задржување е исто со волуменското време, но ова е вистина само за системите во кои нема дисперзија пред и по реакционата зона.

Средното време на задржување пресметано од податоците за RTD, равенка (19), може да се споредува со волуменското време пресметано преку волуменот на реакторот, како што покажува равенката (22)!

2.2.2.2. Варијанса (σ^2)

Од моментите на дистрибуција дефинирани со средната вредност на дистрибуцијата (средното време на задржување), вториот момент е најкарактеристичен и најиндикативен и се нарекува **варијанса**, σ^2 . Варијансата претставува мера за расејување на распределбата (дисперзија на распределбата) околу средната вредност (средно време на задржување). Се нарекува и **стандардна квадратна девијација**, додека квадратниот корен од варијансата е познатата **стандардна девијација**. Варијансата се изразува на следниов начин:

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 E(t) dt . \quad (23)$$

Колку е поголема вредноста на варијансата, расејувањето на распределбата околу средното време на задржување е поголемо. Димензиите за варијансата се (време)².

Стандардната девијација, σ или s , е квадратен корен од варијансата:

$$\sigma \equiv s = \sqrt{\sigma^2} . \quad (24)$$

Честопати се користи и *првиот момент на дистрибуција*, дефиниран со средната вредност на дистрибуцијата (средното време на задржување), наречен **накривеност**, s^3 (*skewness*). Се изразува преку средното време на задржување и стандардната девијација на следниов начин:

$$s^3 = \frac{1}{\sigma^{3/2}} \int_0^{\infty} (t - \bar{t})^3 E(t) dt. \quad (25)$$

Вредноста на овој момент е мера за накривеност на распределбата во еден или друг правец во однос на средното време на задржување. Димензиите на овој момент се (време)^{3/2}.

Ригорозните барања за комплетен опис на распределбата се да се определат сите моменти. Но во практиката се смета дека трите моменти, t_m , σ^2 и s^3 , се доволни за рационална карактеризација на RTD.

Во примерот што следи ќе ги употребиме податоците од примерот од поглавјето 2.1.1 за да ги пресметаме трите моменти.

2.2.2.3. Пример за пресметка на моментите на RTD

Да се пресметаат:

- а) средно време на задржување,
- б) варијанса,
- в) накривеност,

за неидеално протекнување во реактор согласно со податоците од примерот даден во поглавјето 2.1.1.

Решение:

а) Средното време на задржување ќе го пресметаме со примена на равенката (19) односно (22):

$$\bar{t} = t_m = \int_0^{\infty} t E(t) dt \equiv \tau.$$

За пресметка на вредноста на интегралот ќе примениме формула за нумеричка интеграција аналогна на формулата (15) со која беше пресметана вредноста на интегралот $\int_0^{\infty} C(t)dt$ во примерот во поглавјето 2.1.1. Еве како формулата (15) ќе изгледа за интегралот $\int_0^{\infty} tE(t)dt$:

$$\int_0^{\infty} tE(t)dt = \sum_{i=1}^{n-1} (t_i E_i(t))_{\text{средна}} \Delta t_i = \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{t_i E_i + t_{i+1} E_{i+1}}{2} \right) (t_{i+1} - t_i).$$

Во следнава табела е дадена постапката за пресметување на средното време на задржување и на варијансата:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
i	t	$C(t)$	$E(t)$	$tE(t)$	$[tE(t)]_{\text{cp}}$	Δt_i	6×7	$(t - \tau)$	$\frac{(t - \tau)^2}{\times E(t)}$	$\frac{[(t - \tau)^2}{\times E(t)]_{\text{cp}}}$	7×11
1	0	0	0	0				-5,18	0		
2	1	1	0,02	0,02	0,01	1	0,01	-4,18	0,349	0,1745	0,1745
3	2	5	0,10	0,20	0,11	1	0,11	-3,18	1,010	0,6795	0,6795
4	3	8	0,16	0,48	0,34	1	0,34	-2,18	0,760	0,885	0,885
5	4	10	0,20	0,80	0,64	1	0,64	-1,18	0,278	0,519	0,519
6	5	8	0,16	0,80	0,80	1	0,80	-0,18	0,005	0,1415	0,1415
7	6	6	0,12	0,72	0,76	1	0,76	0,82	0,081	0,043	0,043
8	7	4	0,08	0,56	0,64	1	0,64	1,82	0,265	0,173	0,173
9	8	3	0,06	0,48	0,52	1	0,52	2,82	0,477	0,371	0,371
10	9	2,2	0,043	0,387	0,427	1	0,427	3,82	0,627	0,552	0,552
11	10	1,5	0,03	0,30	0,343	1	0,343	4,82	0,697	0,662	0,662
12	12	0,6	0,012	0,144	0,222	2	0,444	6,82	0,558	0,6275	1,255
13	14	0	0	0	0,072	2	0,144	8,82	0	0,279	0,558
Σ						$t_m=5,18$				$\sigma^2=6,0135$	

За средното време на задржување е добиена вредноста: $t_m = 5,18 \text{ min}$. Ако сакаме ова решение да го прикажеме графички, тогаш ќе нацртаме график за зависноста $tE(t) = f(t)$. Површината под добиената крива ќе го претставува средното време на задржување (граф. 1).

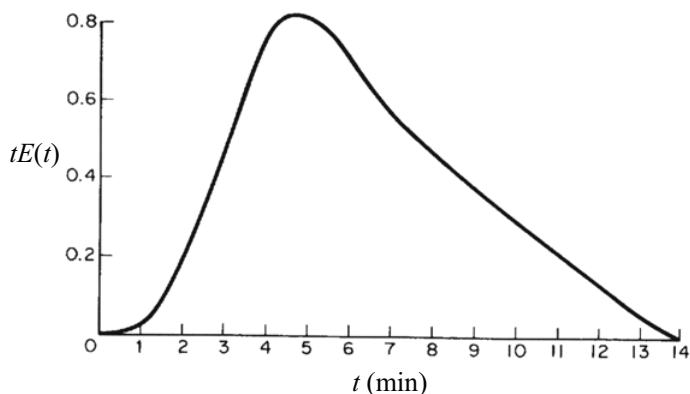


График 1. Зависност $tE(t) = f(t)$

б) Откако го определивме средното време на задржување, варијансата ќе ја пресметаме со примена на изразот за нејзината дефиниција (23):

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 E(t) dt. \quad (23)$$

Формулата за нумеричка интеграција ќе изгледа вака:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 E(t) dt &= \sum_{i=1}^{n-1} ((t_i - \bar{t})^2 E_i(t))_{\text{средна}} \Delta t_i = \\ &= \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{(t_i - \bar{t})^2 E_i + (t_{i+1} - \bar{t})^2 E_{i+1}}{2} \right) (t_{i+1} - t_i), \end{aligned}$$

каде што за средното време на задржување се заменува вредноста 5,18. Процедурата е прикажана на табелата.

За варијансата е добиена вредноста $\sigma^2 = 6,0135 \text{ min}^2$, додека за стандардната девијација,

$$\sigma \equiv s = \sqrt{\sigma^2} = \sqrt{6,0135} = 2,452 \text{ min}.$$

Ако сакаме вредноста на интегралот од изразот (23) да ја прикажеме графички, тогаш цртаме график за зависноста $(t - \tau)^2 E(t) = f(t)$. Површината под нацртаната крива е вредноста на варијансата (граф. 2).

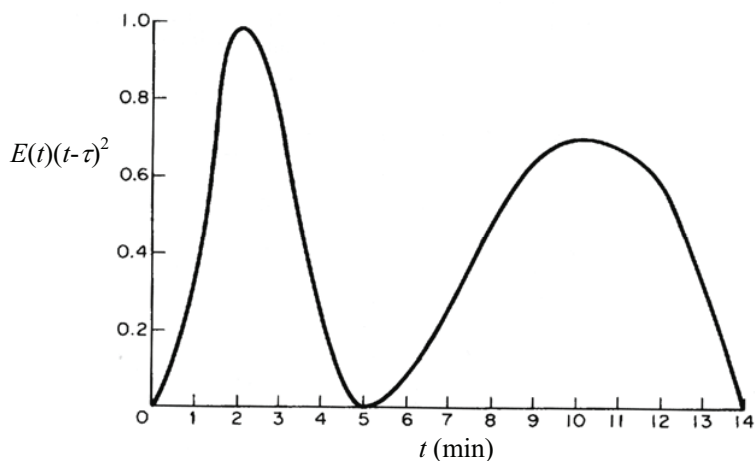


График 2. Зависност $(t - \tau)^2 E(t) = f(t)$

в) Со слична процедура и со примена на равенката (25), за накривеност на дистрибуцијата се добива вредноста:

$$s^3 = 41,66 \text{ min}^{3/2} \Rightarrow (s^3)^{2/3} = 12 \text{ min}$$

Овој резултат покажува дека отклонувањето на распределбата во однос на средното време на задржување е во позитивен правец.

2.3. Нормализирана форма на дистрибуционите функции и на нивните моменти

Многу често наместо функцијата $E(t)$ се користи нејзината нормализирана или бездимензионална форма. Ако времето t го поделиме со волуменското време, воведуваме нов параметар без димензии, θ , наречен *бездимензионално време*:

$$\theta = \frac{t}{\tau}. \quad (26)$$

Следното е равенката (2) да ја напишеме преку бездимензионалното време:

$$\frac{\Delta N}{N_o} = \frac{\nu C_{\text{излез}}(t)}{N_o} \Delta t = \frac{\nu C_{\text{излез}}(t)}{N_o} \tau \Delta \theta,$$

да комбинираме со изразот (3):

$$\frac{\Delta N}{N_o} = E(t) \tau \Delta \theta,$$

да ја запишеме замената:

$$E(\theta) = \tau E(t) \quad (27)$$

и да констатираме дека:

$$E(t) dt = E(\theta) d\theta \quad (28)$$

е вистина, бидејќи двете страни се однесуваат на ист удел во излезната струја.

Со изразот (27) е дефинирана новата, нарочно креирана функција $E(\theta)$. Тоа е **нормализирана** или **бездимензионална форма на функцијата на RTD**. Користењето $E(\theta)$ наместо $E(t)$ ја има следнава предност: во реактор со ист модел на струење, независно од неговата големина (или средното време на задржување), $E(\theta)$ ќе бидат исти, додека $E(t)$ ќе бидат сосема различни!

Со равенката (14) е претставен збирот на сите удели од елементи што ја сочинуваат излезната струја, а кои во реакто-

рот имале време на задржување помеѓу $t = 0$ и $t = \infty$. Бидејќи двете страни од равенката (28) дефинираат ист удел, за збирот на сите удели од елементи во излезната струја, со време на задржување помеѓу $\theta = 0$ и $\theta = \infty$, повторно ќе добиеме единица:

$$\int_0^{\infty} E(\theta) d\theta = 1. \quad (29)$$

Преку равенката (16) и равенката (28) се доаѓа до нормализираната форма на кумулативната дистрибуциона функција $F(t)$:

$$F(t) = \int_0^t E(t) dt = \int_0^{\infty} E(\theta) d\theta, \quad (16)$$

од што следува:

$$F(\theta) = F(t). \quad (30)$$

Равенката (30) е **нормализирана форма на функцијата $F(t)$** . Ова равенство можевме веднаш да го напишеме, бидејќи оваа функција е кумулативна, без димензии!

Нормализираната форма на моментиите на функцијата на RTD се добива како што следи:

– **Средно време на задржување, $\bar{\theta}$** :

Тргнуваме од равенката (19),

$$\bar{t} = t_m = \int_0^{\infty} t E(t) dt, \quad (19)$$

ја делиме со волуменското време τ , комбинираме со изразот (26) и равенката (28) и го користиме доказот (22):

$$\frac{\bar{t}}{\tau} = \bar{\theta} = \int_0^{\infty} \theta E(\theta) d\theta = 1. \quad (31)$$

– **Варијанса**, σ_{θ}^2 :

Тргуваме од равенката (23):

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 E(t) dt, \quad (23)$$

ја делиме со квадратот од волуменското време τ^2 , комбинираме со (26), (28), (29) и (31):

$$\begin{aligned} \frac{\sigma^2}{\tau^2} &= \int_0^{\infty} (\theta - 1)^2 E(\theta) d\theta = \int_0^{\infty} \theta^2 E(\theta) d\theta - 2 \int_0^{\infty} \theta E(\theta) d\theta + \int_0^{\infty} E(\theta) d\theta \\ \sigma_{\theta}^2 &= \frac{\sigma^2}{\tau^2} = \left\{ \left[\int_0^{\infty} \theta^2 E(\theta) d\theta \right] - 1 \right\}. \end{aligned} \quad (32)$$

3. ФУНКЦИЈАТА НА RTD ВО ИДЕАЛНИ РЕАКТОРИ

Веќе беше кажано дека функциите на распределба на времето на задржување кај идеалните протекувања можат математички егзактно да се изведат.

Во ова поглавје ќе бидат изведени функциите за распределба на времето на задржување, функциите $E(t)$ и $F(t)$, за трите облици, односно модели на идеално протекување: клипното течење, протекувањето со идеално (комплетно) мешање и ламинарното течење во идеалните реактори – идеален CSTR, цевен реактор со клипно течење (PFR) и цевен реактор со ламинарно течење. Исто така ќе бидат прикажани и моментите на функцијата на RTD за секој вид струење.

3.1. Идеален CSTR

Во идеален CSTR мешањето е идеално, т.е. комплетно, како резултат на што концентрацијата на кој било учесник во реакцијата и температурата на смесата во излезната струја се идентични со оние во реакторот. Консеквентно и концентрацијата на пулсно додаден трасер ќе се однесува на ист начин. Затоа распределбата на времето на задржување, согласно со техниката „сигнал-одговор“, може да се изведе без да се прави експеримент. Тоа што е потребно да се направи е да се состави материјален биланс на инертниот трасер во реакторот.

Да замислиме што ќе се случува во идеален CSTR кој работи континуирано во стационарен режим, по моментално инјектирање трасер (на пример боја) во струјата на влезот во реакторот: 1) Трасерот е инјектиран во време $t = 0$, во количина $N_0 \ll V C_T$, со време на инјектирање многу многу пократко од средното време на задржување. 2) Ако реакторот е конструиран

од просирен материјал, тоа што би виделе е дека бојата веднаш по инјектирањето се распределува по целата содржина внатре во реакторот и истовремено се појавува и во излезната струја. Интензитетот на бојата, а со тоа и нејзината концентрација, во тој момент во реакторот и во излезната струја се најголеми. Тоа е почетната концентрација на бојата, $C_o = N_o / V$. Потоа интензитетот на бојата и нејзината концентрација ќе опаѓаат, бидејќи таа континуирано ќе го напушта реакторот, додека свежа влезна струја без трасер континуирано ќе влегува во реакторот. Ова ќе се случува сè додека не исчезне сета боја од реакторот. 3) Искажано преку времето на задржување (староста), ќе значи дека во секое супсеквентно време t , $t > 0$, во излезната струја само обоените елементи од флуидот се со старост $t + dt$, додека сите други елементи се „постари“ или „помлади“. Според тоа, за структурата на излезната струја да ја претставиме преку времето на задржување, треба само да се состави материјален биланс на бојата трасер во реакторот. Овој биланс ќе се однесува на нестационарен процес (трасерот во реакторот влегол само еднаш и одеднаш), додека протекувањето на реакционата смеса е континуирано.

Равенката на молскиот биланс на трасерот во идеален CSTR во време $t > 0$ ќе гласи вака:

$$\left(\begin{array}{c} \text{проток на трасер на} \\ \text{влезот во реакторот} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{проток на трасер на} \\ \text{излезот од реакторот} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{брзина на акумулација} \\ \text{на трасерот во реакторот} \end{array} \right)$$

Со математички ознаки:

$$0 - vC = V \frac{dC}{dt}, \quad (33)$$

каде што v е волуменски проток на реакционата смеса на излезот од реакторот, додека C е концентрација на трасерот во реакторот и во излезната струја (идеално мешање!). За константен волуменски проток равенката (33) се решава со раздвојување на променливите. За почетен услов $t = 0$, $C = C_o$, и со замена на V/v со волуменско време τ , решението е следново:

$$C(t) = C_o \exp\left(-\frac{v \cdot t}{V}\right) = C_o \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (34)$$

Равенката (34) ја опишува концентрацијата на трасерот во излезната струја во кое било време t . Експоненцијалната промена на концентрацијата на трасерот со времето во излезната струја, односно зависноста $C(t)$, е претставена на сликата 5-а).

Бидејќи сакаме да добиеме распределба на времето на задржување наместо на концентрацијата на трасерот во идеален CSTR, ќе ја повикаме равенката (9) и во неа за $C(t)$ ќе ја замениме равенката (34):

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t) dt} \quad (\text{време}^{-1}) \quad (9)$$

$$E(t) = \frac{C_o \exp(-\frac{t}{\tau})}{\int_0^{\infty} C_o \exp(-\frac{t}{\tau}) dt} \quad (35)$$

Вредноста на интегралот во равенката (35) е:

$$\int_0^{\infty} C_o \exp(-\frac{t}{\tau}) dt = \tau C_o = \frac{C_o V}{\nu} = \frac{N_o}{\nu}. \quad (36)$$

Со комбинирање на равенката (35) и изразот (36) се добива:

$$E(t) = \frac{1}{\tau} \exp(-\frac{t}{\tau}). \quad (37)$$

Равенката (37) ја претставува **функцијата $E(t)$** , односно **функцијата за распределба на времето на задржување RTD за идеален CSTR**. Значи, изведовме математички егзактна форма за структурата на излезната струја, не ја меревме! Ова беше можно бидејќи протекувањето со идеално мешање е еден од облиците на идеално протекување. Ако сепак се примени техниката „сигнал-одговор“ и ако се изведат мерења на RTD во реактор со идеално мешање, тогаш, ако протекувањето навистина било со идеално мешање, обработката на експерименталните податоци за $C(t)$ мора да даде одговор кој целосно се интерпретира со равенката (37).

Анализа на функцијата $E(t)$ дадена со равенката (37):

1) Равенката го опишува протекувањето со идеално мешање преку распределба на времето на задржување. 2) Како што се гледа од равенката, $E(t)$ опаѓа експоненцијално со времето! Ова значи дека зачестеноста со која елементите со исто време на задржување се појавуваат во излезната струја е најголема во време $t = 0^+$ (кога е додаден трасерот), или дека количината на елементи што во единица време го напуштаат реакторот, а се со време на задржување $t = 0^+$, е најголема. Потоа зачестеноста се намалува, односно се намалува количината на елементи што во единица време го напуштаат реакторот, а се со време на задржување $t > 0$. Произлегува дека целата количина трасер која влегла во реакторот во време $t = 0$ ќе го напушти реакторот за време $t = \infty$, односно дека фреквентноста на појавувањето на елементите со ∞ време на задржување ќе се стреми кон нула. 3) Почетната вредност за $E(t)$ ќе зависи од волуменското време, односно од големината на реакторот и волуменскиот проток. 4) Бидејќи бојата трасер ја обоила реакционата смеса, тоа значи дека *сирејќиурата на излезната сиреја е претставена со удели од елементите со различна старост, или време на задржување*. Збирот на сите удели со време на задржување во реакторот помеѓу $t = 0$ и $t = \infty$ е единица. Се разбира, и за оваа дистрибуција важи равенката (14):

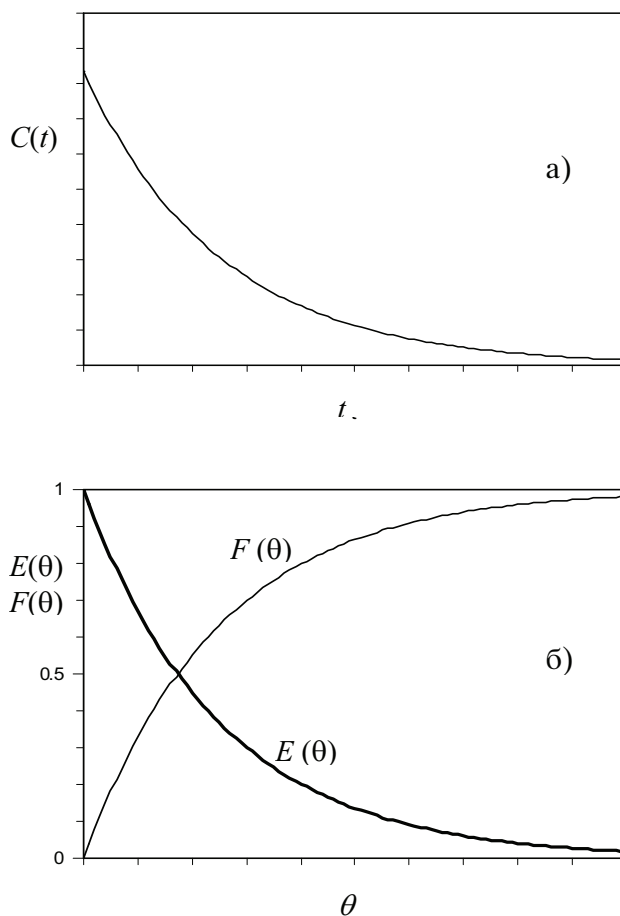
$$\int_0^{\infty} E(t) dt = \int_0^{\infty} \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) dt = 1. \quad (38)$$

Нормализираната (бездимензионална) форма на функцијата $E(t)$ за идеален CSTR, функцијата $E(\theta)$, се изведува со примена на равенката (37) во равенката (27). Се добива следнава равенка:

$$E(\theta) = \tau E(t) = \exp(-\theta) = e^{-\theta}. \quad (39)$$

Како што се гледа од равенката (37), за два по волуменско време (големина или проток) различни CSTR, за исто време t , $E(t)$ ќе бидат сосема различни. Но согласно со равенката (39), за исто бездимензионално време $\theta = t/\tau$, без разлика на големина-

та на CSTR, $E(\theta)$ ќе бидат исти! Функцијата $E(\theta)$ за идеален CSTR ќе започнува со единица, а ќе завршува на нула. Претставена е на сликата 5-б).



Сл. 5. Идеален CSTR

а) зависност $C(t)$; б) функциите на RTD: $E(\theta)$ и $F(\theta)$.

Функцијата $F(t)$ (кумулативна дистрибуциона функција) за идеален CSTR се добива со комбинација на равенките (16) и (37) и гласи вака:

$$F(t) = \int_0^t E(t) dt = \int_0^t \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) dt ,$$

$$F(t) = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad \text{или} \quad F(t) + \tau \cdot E(t) = 1. \quad (41)$$

Вредностите за $F(t)$ се движат помеѓу нула и единица: нула затоа што во излезната струја нема елементи што не престојувале во реакторот и единица којашто означува структура на излезната струја според распределбата на времето на задржување, односно ја сочинуваат елементи со старост помеѓу $t = 0$ и $t = \infty$.

Нормализирана (бездимензионална) форма на функцијата $F(t)$ за идеален CSTR се добива согласно со равенката (30) и равенките (40) и (39):

$$F(\theta) = F(t) = 1 - \exp(-\theta) = 1 - E(\theta) \quad \text{или} \quad F(\theta) + E(\theta) = 1. \quad (42)$$

Бездимензионалната форма на кумулативната дистрибуциона функција $F(\theta)$ за идеален CSTR е прикажана заедно со $E(\theta)$ на сликата 5-б).

Веќе покажавме дека, независно од обликот на дистрибуционата функција, средното време на задржување е еднакво на волуменското време, равенките (19) и (20)–(22). За да докажеме дека ова важи и за **средното време на задржување во идеален CSTR**, во равенката (19) ќе ја внесеме равенката (37):

$$\bar{t} = t_m = \int_0^{\infty} t E(t) dt = \int_0^{\infty} t \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) dt .$$

Ќе се изврши парцијална интеграција и ќе се добие следниов резултат:

$$\bar{t} = t_m = \tau \equiv \frac{V}{\nu}, \quad (43)$$

што е точно познатата дефиниција за средно време на задржување во идеален CSTR (за константен волуменски проток на излезот од реакторот!).

За да ја пресметаме **варијансата во идеален CSTR**, ќе ја примениме равенката (23) каде $E(t)$ ќе го замениме со изразот (37):

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 E(t) dt$$

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} \frac{(t - \bar{t})^2}{\tau} e^{-t/\tau} dt = \int_0^{\infty} \frac{(t - \tau)^2}{\tau} e^{-t/\tau} dt = \tau^2; \quad \sigma_{\theta}^2 = 1. \quad (44)$$

Квадратен корен од варијансата е стандардната девијација:

$$\sigma \equiv s = \sqrt{\sigma^2}. \quad (45)$$

Како што се гледа, стандардната девијација на распределбата на времето на задржување во идеален CSTR е толку колку што е средното време на задржување!

3.1.1. Пример за примена на функциите $E(t)$ и $F(t)$ за идеален CSTR

Реактор CSTR со волумен од 6 m^3 работи во стационарен режим. Реакцијата се одвива во течна фаза, со волуменски проток на влезната смеса од $0,4 \text{ m}^3/\text{min}$.

а) Да се определи уделот од излезната струја со староста помала од 10, 15 и 30 минути, како и уделот кој во реакторот престојува подолго од 30 минути.

б) Да се пресмета потребното време за 80% од пулно додадениот трасер да го напуштат реакторот.

Решение:

а) Прво ќе го пресметаме волуменското време, односно средното време на задржување:

$$\bar{t} = V/v = 6/0,4 = 15 \text{ min},$$

потоа ќе го пресметаме бездимензионалното време соодветно на 10, 15 и 30 минути:

$$\theta = t/\bar{t} = 10/15 = 0,667$$

$$\theta = 15/15 = 1$$

$$\theta = 30/15 = 2$$

Уделот од излезната струја со староста помала од 10, 15 и 30 минути ќе го пресметаме преку функцијата $F(t)$ за CSTR, равенката (41) или (42):

$$t < 10 \text{ min: } F(\theta) = 1 - e^{-\theta} = 1 - e^{-0,667} = 0,487$$

$$t < 15 \text{ min: } F(\theta) = 1 - e^{-1} = 0,632$$

$$t < 30 \text{ min: } F(\theta) = 1 - e^{-2} = 0,865$$

За да го пресметаме уделот на материјалот во излезната струја кој во реакторот престојувал повеќе од 30 минути, повторно ќе ја примениме функцијата $F(t)$, но вака:

$$1 - F(\theta) = 1 - F\left(\frac{30}{15}\right) = 1 - (1 - e^{-2}) = 0,135.$$

Ако сепак сакаме да видиме колкав е уделот на материјалот со време на задржување поголемо од 60 и од 150 минути, ќе го добиеме следниов резултат:

$$1 - F(\theta) = E(\theta) = e^{-\theta}$$

$$\theta = 60/15 = 4; (1 - F(\theta)) = e^{-4} = 0,0183$$

$$\theta = 150/15 = 10; (1 - F(\theta)) = e^{-10} = 0,0000454$$

Како што се гледа, со влезна струја со волуменски проток од $0,4 \text{ m}^3/\text{min}$ во реактор со волумен од 6 m^3 во излезната струја ќе има многу малку елементи чие време на задржување е поголемо од $60 \text{ min} = 4 \cdot \tau$, само 1,83%. Уделот пак на елементите во излезната струја со старост од $150 \text{ min} = 10 \cdot \tau$, т.е. поголема старост, ќе биде незначителен, 0,00454%! Оваа анализа е направена со цел да се разбере дека времето потребно за целосно да се обнови материјалот во реакторот, од теоретското бескрајно може и треба да се сведе на рационална вредност, а тоа е околу 4–5 волуменски времиња во овој пример. Но околу овој интер-

вал ќе се движи речиси најголем број пресметки за различни системи во CSTR! Да се потсетиме, толку време требаше и за стационарање на режимот на работа на овој тип реактор!

б) Да се пресмета времето потребно за 80% од трасерот да го напуштат реакторот значи да го најдеме времето за кое функцијата $F(t)$ има вредност 0,8 или пак времето за кое функцијата $E(\theta)$ има вредност 0,2. Согласно со равенката (42) ќе ги имаме следниве две верзии:

$$F(\theta) = 1 - E(\theta) = 0,8 \quad \text{или} \quad E(\theta) = 0,2.$$

Решението е:

$$E(\theta) = e^{-\theta} = 0,2$$

$$\theta = 1,609$$

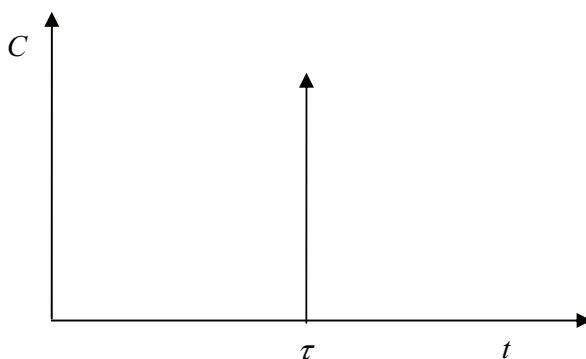
$$t = \bar{t} \cdot \theta = 15 \cdot 1,609 = 24,1 \text{ min}$$

Веќе пресметавме во решението под а) дека уделот на елементите во излезната струја со сатрост од 30 min и помалку е 0,865. Ова е споредливо со решението добиено под б).

3.2. Идеален PFR

Да претпоставиме дека реакција во течна фаза се одвива во цевен реактор во стационарен режим на работа. Да претпоставиме, исто така, дека протекувањето на реакционата смеса е идеално, односно дека се остварува клипно течење. Значи, цевниот реактор е идеален (скратено PFR). И да констатираме дека волуменскиот проток е константен. Сега да замислиме дека во влезната струја пулсно се инјектира инертен трасер, на пример црвена боја. Таа нема веднаш да се појави на излезот од реакторот, како што тоа беше случај со идеалниот CSTR! Бојата во излезната струја од реакторот ќе се појави во време што е еднакво на вкупното време на задржување во реакторот. Точно за тоа време целата количина боја (трасер) ќе го напушти реакторот, и тоа одеднаш, во еден пулс и тоа како боја! Графичкото претставување на временската зависност на излезната концентрација

на трасерот од времето за клипно течење е покажано на сликата 6. Како што се гледа од сликата, концентрациската распределба не е претставена со континуирана линија, туку со вертикална линија со стрелка позиционирана на време $t = \tau$ (како пик со бесконечна висина и нула ширина). Ова е така затоа што нема континуитет во распределбата: во идеалниот цевен реактор секој елемент од флуидот (реакционата смеса) се движи како индивидуален мал диференцијален шаржен реактор (затворен систем), кој не разменува маса со претходниот и следниот таков елемент. Не постои никакво аксијално мешање! Значи, додадената боја трасер низ реакторот ќе помине како и секој елемент од реакционата смеса, како мал шаржен реактор. Ако реакторот го замислиме прозирен, тогаш тоа што би го гледале е дека бојата низ реакторот ќе се движи како вертикална црвена линија. И оваа слика ќе трае сè додека бојата не стигне до излезот од реакторот, за што ѝ треба време колку што е вкупното време на задржување.



Сл. 6. Идеален цевен реактор. Зависност на излезната концентрација на трасерот од времето, $C(t)$

Иако визуализацијата на тоа што се случува со елемент од флуид во PFR е релативно едноставна, сепак за математичко опишување на тоа случување како RTD, односно $E(t)$, потребен е необичен математички израз. Зошто? Бидејќи $E(t)$ за стационарен режим на струење и за пулсен сигнал е производ од $C(t)$ и количникот од нумерички вредности v/N_o (равенките (7)–(9)),

јасно е дека во времињата $0 < t < t_{\text{вкупно}} (\equiv \tau = V / \nu)$ исто како $C(t)$ и $E(t) = 0$. Но колку е $E(t)$ за време $t = \tau$? За да се одговори на ова прашање, надвор од контекстот за клипно течење, треба да се консултира малку математика. Притоа исто така е јасно дека функцијата на распределба на времето на задржување на излезот е иста со функцијата за пулсниот сигнал (сл. 2-а). Математички тоа е функција за единичен импулс. Без објаснување и изведување, ќе го позајиме од математика следново:

RTD за PFR претставува вертикална бесконечна линија – пик со бескрајна висина и нула ширина, чијашто површина е еднаква на единица. Пикот се случува на $t = \tau = V / \nu \equiv t_m$, односно на $\theta = 1$. Тоа е дисконтинуирана зависност од времето, која математички се изразува преку функцијата за моментален единичен импулс, и се нарекува **Dirac-ова делта-функција**:

$$E(t) = \delta(t - \tau). \quad (46)$$

Карактеристиките на делта-функцијата се следниве:

$$\begin{aligned} \delta(t - \tau) &= 0; t \neq \tau \\ \delta(t - \tau) &\neq 0; t = \tau \Rightarrow \delta(t - \tau) = \delta(0) = \infty \end{aligned} \quad (47)$$

Оттука, како што произлегува од равенката (14), површината под вертикалната линија која го претставува клипното течење мора да биде единица, независно дали интегрираме во границите $t = 0, t = \infty$ или $t = -\infty, t = \infty$:

$$\int_0^{\infty} E(t) dt = \int_0^{\infty} \delta(t - \tau) dt = 1$$

или

$$\int_{-\infty}^{\infty} E(t) dt = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(t - \tau) dt = 1. \quad (48)$$

Што се однесува до **функцијата $F(t)$ за клипно течење**, или идеален PFR, таа ќе се добие со уште една специјална математичка форма, преку единичната степенеста **S -функција**, $S(t - \tau)$. Без изведување, искажувањето е следното:

$$\begin{aligned} F(t) &= S(t - \tau) = 0; \quad t < \tau \\ F(t) &= S(t - \tau) = 1; \quad t > \tau \end{aligned} \quad (49)$$

Релацијата помеѓу двете дистрибуциони функции, $F(t)$ и $E(t)$, е равенката (16) која е валидна за секој тип реактор, па според тоа и за PFR:

$$F(t) = \int_0^t E(t) dt. \quad (16)$$

Но можеби е подобро врската помеѓу делта-функцијата $E(t)$ и S -функцијата $F(t)$ да се прикаже на следниов начин: вредноста на интегралот во равенката (16) има смисла само ако функцијата $E(t) \neq 0$, што за PFR значи за $t = \tau$. Затоа интегралот ќе го претставиме согласно со равенките (48):

$$\int_0^\infty E(t) dt = \int_0^\infty \delta(t - \tau) dt = 1. \quad (48)$$

Понатаму, $F(t)=1$ за секое $t > \tau$, (равенките (49)), па следува дека и $F(\tau) = F(\infty) = 1$, што е исто со вредноста на интегралот (48), т.е.

$$F(\infty) = F(\tau) = \int_0^\infty E(t) dt = 1. \quad (50)$$

Нормализирана бездимензионална форма на функциите $E(t)$ и $F(t)$ за PFR изгледа вака:

– Функцијата $E(\theta)$:

$$\begin{aligned} \theta &= \frac{t}{\tau} \\ E(\theta) &= \delta(\theta - 1) = \infty; \quad \theta = 1 \\ E(\theta) &= \delta(\theta - 1) = 0; \quad \theta \neq 1 \end{aligned} \quad (51)$$

$$E(\theta) = \tau E(t) \quad (27)$$

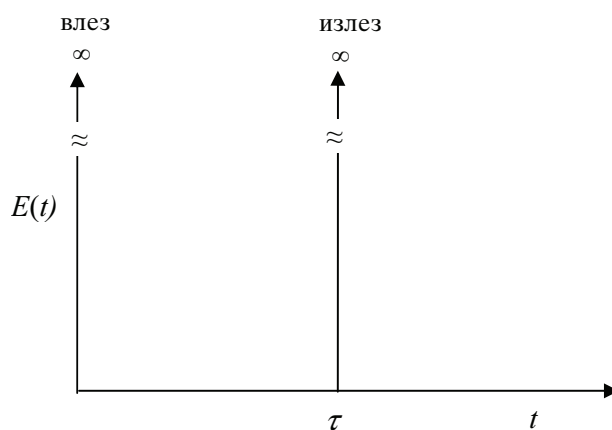
– Функцијата $F(\theta)$:

$$F(\theta) = S(\theta - 1) = 0; \theta < 1 \quad (52)$$

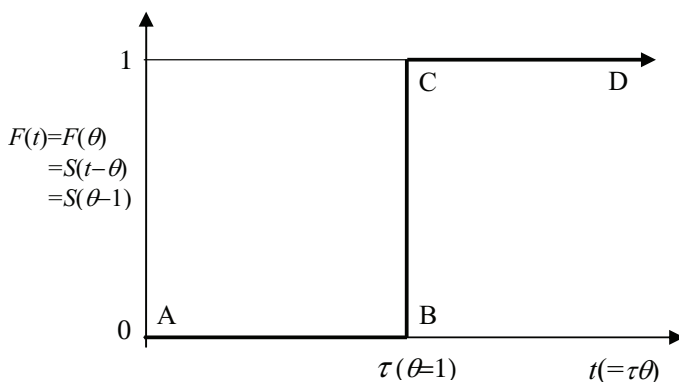
$$F(\theta) = S(\theta - 1) = 1; \theta > 1$$

$$F(t) = F(\theta) \quad (42)$$

Графичко претставување на делта-функцијата за распределба на времето на задржување, $E(t)$, и на степенестата функција за распределба на кумулативното време на задржување, $F(t)$, се дадени на сликите 7-а) и 7-б).



Сл. 7-а). Функцијата $E(t)$ за идеален цевен реактор претставена со Dirac-овата делта-функција, $E(t) = \delta(t - \tau)$



Сл. 7-б). Функцијата $F(t)$ за идеален цевен реактор претставена со единичната степенеста S -функција

Средното време на задржување и варијансата за клипно течење, односно **за идеален цевен реактор**, се добиваат со примена на равенките (19) и (23) во комбинација со равенката (46).

Во равенката со која се дефинира средното време на задржување, равенката (19),

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} t E(t) dt, \quad (19)$$

функцијата $E(t)$ се заменува преку делта-функцијата (46),

$$E(t) = \delta(t - \tau) \quad (46)$$

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} t \delta(t - \tau) dt \quad (53)$$

За да се реши, на интегралот од равенката (53) се користат својствата на делта-функцијата. За средното време на задржување се добива очекуваниот резултат:

$$\bar{t} = \tau \equiv \frac{V}{v}. \quad (22)$$

За клипно течење равенката (22) се однесува на вкупното време на задржување во реакторот.

За пресметка на варијансата во идеален PFR се применува дефиницијата (23):

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 E(t) dt, \quad (23)$$

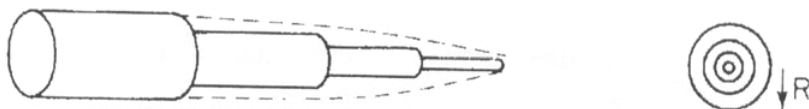
во која се заменува $E(t)$ за PFR, равенката (46), и потоа се интегрира:

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - \tau)^2 \cdot \delta(t - \tau) dt = 0. \quad (54)$$

Резултатот што се добива го потврдува нашето интуитивно очекување дека варијансата ќе биде нула: во PFR не постои девијација на распределбата на времето на задржување (во однос на средното време на задржување)!

3.3. Цевен реактор со ламинарно течење

Кога во кружен цевковод, каков што е и цевниот реактор, се остварува ламинарно течење, брзинскиот профил е параболичен: флуидот во центарот на цевката се движи најбргу – има најкучо време на задржување, додека слојот од флуидот до ѕидовите на цевката всушност не се движи или има бескрајно време на задржување. Значи, течењето е базирано на движењето на цилиндрични слоеви со диференцијална дебелина Δr , еден покрај друг, со различна брзина и без мешање на молекулите од два соседни слоја. Од гледна точка на распределбата на времето на задржување, секој слој со диференцијална дебелина може да се третира како удел на елементи од струјата на флуидот кои имаат свое и исто време на задржување. Шематски приказ на елементите слоеви од флуидот што остварува ламинарно течење низ кружен цевковод е даден на следнава слика. Левиот цртеж покажува колку далеку секој концентричен елемент од флуидот има стасано за време t . Десниот цртеж е напречен пресек на слоевите.



Брзинскиот профил на ламинарно течење во кружна цевка (цевен реактор) со внатрешен радиус R е:

$$w = w_{\max} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] = 2 w_{\text{средна}} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] = \frac{2v}{\pi R^2} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right], \quad (55)$$

каде што $w_{\max}$ и $w_{\text{средна}}$ се брзина во центарот на цевката и средна брзина која се претставува како волуменски проток врз напречен пресек на цевката.

Времето потребно некој елемент или слој од флуидот со диференцијална дебелина Δr и на положба r да го помине реакторот (цевката) се изразува преку брзината на тој слој:

$$t(r) = \frac{L}{w(r)} = \frac{\pi R^2 L}{2v} \frac{1}{\left[1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right]} = \frac{\tau/2}{\left[1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right]}. \quad (56)$$

Во равенката (56) L е должина на реакторот, додека τ е средно време на задржување (количник од волуменот на реакторот V_R и волуменскиот проток v) и е замена за

$$\tau = \frac{V_R}{v} = \frac{L(\pi R^2)}{v} = \frac{L(\pi R^2)}{w_{\text{средна}}(\pi R^2)} = \frac{L}{w_{\text{средна}}}.$$

Уделот од излезната струја, односно слојот, кој се движи помеѓу r и $r + \Delta r$ и има време на задржување помеѓу t и $t + \Delta t$, е:

$$\frac{dv}{v} = \frac{w(r)2\pi r dr}{v}. \quad (57)$$

Времето на престој, или задржување, на овој удел-слој во реакторот е дефинирано со равенката (56). Кога во дадено струење постои континуирана распределба на времето на задржување, уделот од излезната струја со одредена старост се претставува преку функцијата $E(t)$ согласно со изразите (4) или (10). Според тоа, равенката (57) ќе ја препишеме вака:

$$\frac{dv}{v} = \frac{w(r)2\pi r dr}{v} = E(t) dt. \quad (58)$$

Следниот чекор е да воспоставиме релација помеѓу диференцијалите dr и dt . За таа цел ја диференцираме равенката (56) и во исто време ја користиме за изразување на времето t . Се добива следново:

$$\frac{dt}{dr} = \frac{\tau}{2} \frac{2r}{R^2} \frac{1}{\left[1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right]^2} \Rightarrow dt = \frac{4t^2}{\tau R^2} r dr. \quad (59)$$

Се комбинираат равенките (58) и (59):

$$\frac{dv}{v} = \frac{w(r) 2\pi r dr}{v} = E(t) dt = E(t) \frac{4t^2}{\tau R^2} r dr,$$

од каде добиваме:

$$E(t) = \frac{w(r) 2\pi r \tau R^2}{v 4t^2 r}. \quad (60)$$

За да се добие конечна форма за $E(t)$, прво равенката (60) ја множиме, па ја делиме со должината на реакторот, потоа ги користиме релациите $t(r) = L / w(r)$, $V_R = \pi R^2 L$ и $\tau = V_R / v$. На крајот средуваме. Се добива дека

$$E(t) = \frac{\tau^2}{2t^3} \quad (61)$$

и дека уделот од излезната струја со време на задржување помеѓу t и $t+\Delta t$, е:

$$\frac{dv}{v} = E(t) dt = \frac{\tau^2}{2t^3} dt. \quad (62)$$

Ако равенките (61) и (62) се точни, тогаш со интегрирање на равенката (62) треба да се добие дека $\int_0^v dv = v$ или дека

$\int_0^v \frac{dv}{v} = 1$! Во кои граници би се интегрирала десната страна од равенката (62)? За долната граница $t = 0$ се добива резултат што нема физичко значење! Но да се потсетиме дека најкусото време на задржување на слоевите од ламинарното течење не е нула, туку времето пресметано со максималната брзина со која се движи централниот слој. Според тоа долната граница на интегралот ќе биде:

$$t = \frac{L}{w_{\max}} = \frac{L}{2w_{\text{средна}}} \frac{\pi R^2}{\pi R^2} = \frac{V_R}{2v} = \frac{\tau}{2},$$

додека горната граница треба да се однесува на слојот со најдолго време на задржување, односно $t \rightarrow \infty$. Тоа е слојот прилепен на внатрешниот ѕид на реакторот, кој всушност не се движи и е со брзина нула. Затоа **комплетната $E(t)$ за ламинарно течење** се претставува вака:

$$E(t) = \begin{cases} 0 & t < \frac{\tau}{2} \\ \frac{\tau^2}{2t^3} & t > \frac{\tau}{2} \end{cases}. \quad (63)$$

Ако сакаме да докажеме дека $\int_0^v \frac{dv}{v} = 1$, ќе го извршиме

следново интегрирање:

$$\int_0^v \frac{dv}{v} = \int_{\tau/2}^{\infty} \frac{\tau^2}{2t^3} dt = \frac{\tau^2}{2} \left(\frac{-1}{2t^2} \right)_{\tau/2}^{\infty} = 1. \quad (64)$$

Кумулативната дистрибуциона функција $F(t)$ и средното време на задржување и за ламинарно течење се дефинираат со изразите (16) односно (19):

– **Функцијата $F(t)$:**

$$t < \frac{\tau}{2}: \quad F(t) = \int_0^{\tau/2} E(t) dt = 0 \quad (65)$$

$$t > \frac{\tau}{2}: \quad F(t) = \int_{\tau/2}^t E(t) dt = \int_{\tau/2}^t \frac{\tau^2}{2t^3} dt = 1 - \frac{\tau^2}{4t^2} \quad (65)$$

– **Средното време на задржување:**

$$\bar{t} = \int_{\tau/2}^{\infty} t E(t) dt = \int_{\tau/2}^{\infty} t \frac{\tau^2}{2t^3} dt = \tau \quad (66)$$

Нормализирана бездимензионална форма на функцијата $E(t)$ за ламинарно течење се добива со примена на релацијата (27) во изразот (63):

$$\tau E(t) = E(\theta) \quad (27)$$

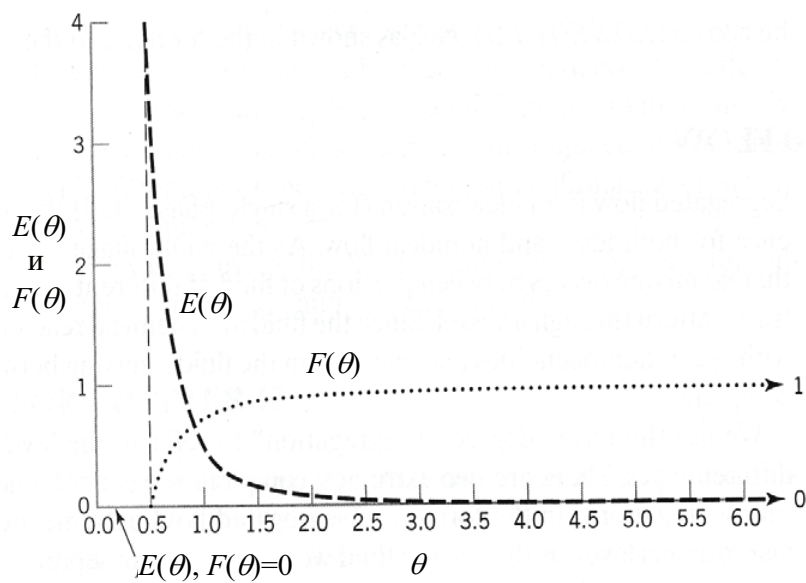
$$E(\theta) = \begin{cases} 0 & \theta < \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2\theta^3} & \theta > \frac{1}{2} \end{cases} \quad (67)$$

Нормализирана бездимензионална форма на функцијата $F(t)$ за ламинарно течење, согласно со равенката (30), ќе изгледа вака:

$$\begin{aligned} t < \frac{\tau}{2} \Rightarrow \theta < \frac{1}{2}: \quad F(\theta) &= 0 \\ t > \frac{\tau}{2} \Rightarrow \theta > \frac{1}{2}: \quad F(\theta) &= \int_{1/2}^{\theta} E(\theta) d\theta = 1 - \frac{1}{4\theta^2} \end{aligned} \quad (68)$$

Низ прикажаните изведби на равенките (55) до (68) всушност покажавме дека и за ламинарно течење функциите на RTD математички егзактно се опишуваат! Според тоа, ако сме сигурни дека протекувањето во цевен реактор е ламинарно, не треба да правиме експеримент за да ја добиеме $E(t)$!

На крајот, на сликата 8 на графички начин согласно со равенките (67) и (68) се претставени дистрибуционите функции $E(\theta)$ и $F(\theta)$ за ламинарно течење.



Сл. 8. Функциите $E(\theta)$ и $F(\theta)$ за ламинарно течење

4. ПРЕСМЕТКА НА СТЕПЕН НА КОНВЕРЗИЈА ДИРЕКТНО ОД RTD

Веќе знаеме дека функцијата на RTD ни покажува колку долго различни елементи од флуидот престојувале во реакторот, но не покажува ништо за тоа колку долго биле во близина помеѓу себе и дали постоела размена на маса помеѓу нив. RTD е информација на макроскопска скала. Се добива со мерења на излезот од реакторот кога мешањето на елементите од флуидот е најдоцна можно или откако завршила реакцијата! Меѓутоа, мешањето на учесниците во реакцијата во реакторот е еден од главните фактори што го контролираат однесувањето или перформансата на реакторот. Во оваа смисла се дефинираат *линеарни и нелинеарни процеси*.

За процесот се вели дека е *линеарен* кога секоја промена на стимулот дава пропорционална промена на одговорот. На пример, ако концентрацијата на пулсно додадениот трасер се дуплира, ќе се дуплира и концентрацијата на излезот, односно одговорот. Ова се однесува на стационарни струења. Ако во системот истовремено се случуваат повеќе линеарни процеси, тогаш вкупниот ефект е исто така линеарен. Како последица на ова својство на линеарните процеси, информацијата „стимул–одговор“ ќе биде доволна за опишување на неидеалното протекување во некој реактор, но само ако и реакцијата е линеарен процес, односно ако е со кинетика од прв ред. Ова е така затоа што за реакциите од прв ред сè што е потребно да се знае за да се пресмета излезниот ефект е колку долго елементите од флуидот (молекулите од реакционата смеса) престојувале во реакторот. Според тоа, за *реакција од прв ред* која се случува во реактор со *неидеално протекнување*, излезната конверзија може да се пресмета само со информација за *распределбата на времето на задржување* и, се разбира, *кинетичките податоци за реакцијата од прв ред од секаков тип* (иреверзибилна или реверзибилна реакција со кинетика од прв ред во двете насоки).

Меѓутоа, ако информацијата „стимул–одговор“ е линеарен процес, а реакцијата што се случува во реакторот не е линеарен процес (не е со кинетика од прв ред), тогаш ни вкупниот ефект не е линеарен. Станува збор за **нелинеарни процеси** кога познавањето на RTD не е доволно за пресметка на перформансата. Дури и кога неидеалното протекување во реакторот детектирано преку RTD се одржува, излезниот ефект од случувањето на реакцијата ќе биде различен! За нелинеарните процеси пресметката на реакторот не може да се направи директно од RTD, не може да биде обопштена и е специфична за секој проблем. Дополнителните информации се претпоставките за моделот на неидеалното протекување. Решението што ќе се добие ќе биде толку поблиску до актуелната ситуација колку што моделот ќе го отсликува реалното струење.

На ова место намераме само да покажеме дека RTD е доволна и може директно да се употреби за пресметка на конверзијата во реактор со какво било струење (идеално или неидеално), но за кинетика од прв ред. Ова значи дека за иста реакција од прв ред, изведена во различни реактори кои даваат иста RTD, ќе се пресмета иста конверзија! Според тоа, можеме за струењето на смесата да претпоставиме различни модели, но само доколку тие даваат истата RTD! Со други зборови, тоа што е исто за сите различни реактори со иста RTD е исто средно време на задржување, а за реакцијата од прв ред излезната конверзија ќе зависи само од тоа колку долго реактантните молекули имале шанса за реакција.

При изведбата на функцијата $E(t)$, за протекувањето на флуидот (реакционата смеса) беше претпоставено дека секој негов елемент поминува низ реакторот без да се меша со другите елементи. Исто така, и дека секој елемент престојува различно време во реакторот. Колкава количина елементи колку време престојувале во реакторот покажува RTD. Ова е наједноставниот модел за неидеално протекување. Колку времето на престој во реакторот е подолго толку подолго е и времето за реакција во тој елемент, и обратно. Како резултат концентрацијата на учесниците во реакцијата во секој од тие елементи ќе биде функција од тоа колку долго елементот се задржал во реакторот. Ова време можеме да го интерпретираме како време

на реакција во мал шаржен реактор претставен од елемент на реакционата смеса во реакторот. Ова ќе важи за секој елемент. Произлегува дека елементите на излезот од реакторот, бидејќи ќе бидат со различна старост, а согласно со тоа и со различно време на реакција во нив, ќе бидат и со различна концентрација. **Средната концентрација во излезната струја** во однос на реактантот A (реакција од прв ред) ќе ја добиеме како сума од производите на уделите на елементите со исто време на задржување и концентрацијата која одговара на такво време на реакција. Како равенка со зборови, таа ќе изгледа вака:

$$\bar{C}_A = \sum_{\text{сите елементи}} \left(C_A \text{ во елемент со старост помеѓу } t \text{ и } t + \Delta t \right) \cdot \left(\text{удел на елементи со старост помеѓу } t \text{ и } t + \Delta t \right)$$

Двете страни од равенката со зборови ќе ги поделиме со C_{Ao} , додека уделот на елементите со старост помеѓу t и $t + \Delta t$ ќе го изразиме преку функцијата $E(t)$ (равенката (10)). Ќе ја добиеме следнава математичка равенка:

$$1 - \bar{X} = \frac{\bar{C}_A}{C_{Ao}} = \int_0^{\infty} \left(\frac{C_A(t)}{C_{Ao}} \right)_{\text{шаржен реактор}} \cdot E(t) dt \quad (69)$$

или

$$\bar{X} = \int_0^{\infty} (X(t))_{\text{шаржен реактор}} \cdot E(t) dt \quad (70)$$

Равенките (69) или (70) ќе можат да се применат за пресметување на средната концентрација (на реактантот A) или на средната конверзија (состав во однос на секој учесник) во излезната струја од реакторот за кој било тип реактор (идеален, неидеален), ако се познати податоците: $X(t)$ за **шаржен реактор** (ја добиваме со примена на равенката за дизајн на шаржен реактор за разгледуваната реакција, значи познат е брзинскиот израз – кинетиката!) и **распределбата на времето на задржување**, $E(t)$, за разгледуваниот реактор. Но тоа што е важно е дека за реакции од прв ред (линеарни процеси) оваа постапка ќе даде точен

резултат без разлика каква е $E(t)$, односно какво протекување изразува. Тоа е најдиректниот начин преку RTD да се пресмета перформансата на реакторот.

Еве каква е процедурата за пресметка на излезната концентрација, или конверзија, за реакција од прв ред што се случува во реактор со неидеално протекување:

Равенката за дизајн на шаржен реактор ќе ја примениме за секој елемент од реакционата смеса:

$$-\frac{dC_A}{dt} = (-r_A) = k C_A$$

$$C_A(t) = C_{Ao} \exp(-k \cdot t); \quad \frac{C_A(t)}{C_{Ao}} = \exp(-k \cdot t) \quad (71)$$

Изразите (71) се равенката за дизајн на шаржен реактор применета за реакција од прв ред и интегрирањето извршено за почетен услов $t = 0$, $C_A = C_{Ao}$. Вториот израз ја покажува концентрацијата во елемент од флуид чие време на задржување во реакторот е t . Ако уделите на елементите во излезната струја со исто време на задржување се помножат со концентрацијата која одговара на време на реакција колку што е времето на задржување и ако се сумираат таквите производи, ќе ја добиеме средната концентрација во излезната струја. Ова значи да го замениме изразот $C_A(t)$ од равенките (71) во равенката (69). Ќе добиеме:

$$1 - \bar{X} = \frac{\bar{C}_A}{C_{Ao}} = \int_0^{\infty} \exp(-k \cdot t) \cdot E(t) dt. \quad (72)$$

Зависно од тоа каква е функцијата $E(t)$, равенката (72) ќе се интегрира аналитички или со некоја формула за нумеричка интеграција.

Лесно може да се докаже дека кај идеалните реактори (идеалното протекување) пресметката со равенката (69) за реакции од прв ред ќе даде исто решение како и примената на равенките за дизајн на секој реактор одделно. Ова значи дека, иако моделот на протекување за изведување на равенката (69) е базиран на концептот на (макро)елементи со различно време на

задржување кои не се мешаат помеѓу себе, додека равенките за дизајн се изведени под претпоставката дека реакционата смеса е претставена од најситни делови (молекули, атоми и сл.), сепак ќе се добие ист резултат. Затоа, без разлика на обликот на RTD, за пресметка на излезниот ефект од реакторот за реакција со линеарна кинетика ќе биде доволна равенката (69), односно RTD и кинетичките параметри. Резултатот ќе биде точен!

Сега се поставува прашањето дали и кога ќе може равенките (69)/(70) сепак да се применат и за реакции кои не се од прв ред, значи за нелинеарни процеси. Ако равенките даваат сигурен резултат за линеарна кинетика, за секоја RTD, сега да претпоставиме дека за некоја RTD, значи во некој реактор, карактеристиките на струењето нема да се сменат, но ќе се смени реакцијата, ќе биде нелинеарна. Примената на равенките (69)/(70) ќе даде точен резултат само ако струењето на реакционата смеса може да се претстави со модел со макроеlementи. Тоа е ограничување! На пример, реакција во систем од капки кои не се соединуваат (не коалесцираат) додека минуваат низ реакторот! Ако не е задоволен овој услов за структурата или моделот на протекување, иако располагаме со $E(t)$ и со кинетичкиот израз, равенките (69)/(70) ќе дадат погрешен резултат.

Со следниов **пример** ќе се илустрира примената на равенката (69) за пресметка на излезната конверзија во реактор со неидеално протекување:

Реакторот е цевен, а реакцијата е со кинетика од прв ред и се одвива во течна фаза. Изразот за брзината на реакцијата е $(-r_A) = 0,307 C_A \text{ (mol/l) / min}$, додека со експерименталната техника „стимул–одговор“ се добиени следниве податоци за распределбата на времето на задржување:

$t \text{ (min)}$	0	5	10	15	20	25	30
$E(t) \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0	0,03	0,05	0,05	0,04	0,02	0,01

а) Да се пресмета уделот на неизреагиран реактант во реакторот со неидеално протекување.

б) Да се пресмета уделот на неизреагиран реактант во идеален цевен реактор (со клипно течење) со исти димензии како неидеалниот реактор.

в) Да се споредат добиените резултати.

Решение:

а) Најнапред го пресметуваме средното време на задржување. Согласно со равенката (19),

$$\bar{t} = t_m = \int_0^{\infty} t E(t) dt \equiv \tau,$$

ја применуваме формулата за нумеричка интеграција:

$$\int_0^{\infty} t E(t) dt = \sum_{i=1}^{n-1} (t_i E_i(t))_{\text{средна}} \Delta t_i = \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{t_i E_i + t_{i+1} E_{i+1}}{2} \right) (t_{i+1} - t_i)$$

и се добива следниов резултат:

$$\bar{t} = \tau = 14,25 \text{ min}.$$

За да се примени равенката (69),

$$1 - \bar{X} = \frac{\bar{C}_A}{C_{Ao}} = \int_0^{\infty} \left(\frac{C_A(t)}{C_{Ao}} \right)_{\text{шаржен реактор}} \cdot E(t) dt,$$

потребно е претходно концентрацијата на реактантот да се изрази како функција од времето, како за шаржен реактор. За реакција од прв ред тоа е равенката (71),

$$\frac{C_A(t)}{C_{Ao}} = \exp(-k \cdot t).$$

Со комбинирање на двете равенки се добива:

$$1 - \bar{X} = \frac{\bar{C}_A}{C_{Ao}} = \int_0^{\infty} \exp(-k \cdot t) \cdot E(t) dt.$$

Оваа равенка се решава повторно со примена на интеграционата формула,

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \exp(-kt) E(t) dt &= \sum_{i=1}^{n-1} (\exp(-kt_i) E_i(t))_{\text{средна}} \Delta t_i = \\ &= \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\exp(-kt_i) E_i + \exp(-kt_{i+1}) E_{i+1}}{2} \right) (t_{i+1} - t_i). \end{aligned}$$

Резултатот е:

$$\frac{\bar{C}_A}{C_{Ao}} = 1 - \bar{X} = 0,0467.$$

Или, неизреагираниот удел на реактантот, во реален реактор, е 0,0467 (4,67%). Овој резултат е точен, $E(t)$ е доволна за пресметка бидејќи реакцијата е од прв ред (линеарен процес), па секој модел за структурата на излезната струја е прифатлив.

б) и в) За да се направи споредба на излезниот ефект за реакција од прв ред изведена во цевен реактор со неидеално и идеално протекување (различни RTD), ќе пресметаме што ќе се добие за неизреагираниот удел на реактантот на излезот од реакторот со клипно течење. За таа цел ќе ја примениме равенката за дизајн на PFR:

$$\tau = - \int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{(-r_A)} = - \frac{1}{k} \int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = \frac{1}{k} \ln \frac{C_{Ao}}{C_A}$$

За $\tau = 14,25 \text{ min}$ се добива следниов резултат:

$$\frac{C_A}{C_{Ao}} = \exp(-k \tau) = \exp(-0,307 \cdot 14,25) = 0,0126.$$

Овој резултат покажува дека само 1,26% од реактантот не се конвертираат. Споредено со реалниот реактор, во кој струењето се карактеризира со распределба на времето на задржување, значи дека во тој реактор постои значаен удел на елементи со покусо време на задржување од средното време. Во идеалниот цевен реактор сите елементи се задржуваат точно исто време!

Како заклучок: Кога кинетиката на реакцијата е линеарна, каков што е и процесот „стимул–одговор“, за модел на протекување во реалниот реактор можевме да го одбереме оној што го сакаме. Наједноставан беше моделот со макроеlementи. Но за PFR го одбравме моделот со микроelementи (равенката за дизајн)!

За да ги разбереме подобро ограничувањата на равенката (69) или (70), односно да разбереме дека се потребни повеќе информации отколку што се RTD и кинетиката кога процесот е нелинеарен, ќе го разгледаме моделирањето на проточен реактор од резервоарски тип.

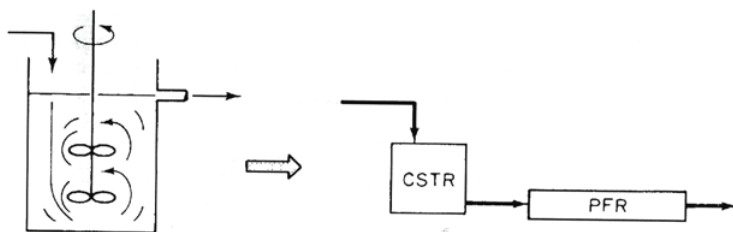
4.1. Моделирање проточен реактор од резервоарски тип за реакција со кинетика од прв, втор и половински ред

Во проточните реактори од резервоарски тип со мешање (реални) зоната во близина на мешачот може да се моделира како идеален CSTR. Но зависно од поставеноста на доводната и одводната цевка, реакционата смеса која влегува или излегува од оваа зона ќе протеква на поинаков начин. Во овој дел протекувањето може да се моделира како клипно течење! Со овие претпоставки реалниот реактор може да се претстави како серија од идеален CSTR и PFR со различен редослед: 1) како серија од идеален CSTR и PFR, или 2) како серија од PFR и идеален CSTR.

Забелешка: Не станува збор за комбинирана структура во реалноста од двата идеални проточни реактори! Како, на пример, реакцијата прво да се случува во идеален цевен реактор, па потоа во идеален реактор со мешање, од кои секој може да биде со иста или различна големина, или пак нивната серија да е обратна! Станува збор за претпоставка за начинот на протекување на реакционата смеса во реален реактор од резервоарски тип со мешање. Притоа моделите за клипно течење и за протекување со идеално мешање математички егзактно се опишуваат, што овозможува исто таков опис на реалното протекување!

Прво. Да ја разгледаме *серијата од идеален CSTR и идеален PFR* која е претставена на сликата 9. Времето на задржување во зоната на CSTR ќе го обележиме со τ_s , додека времето на задржување во зоната на PFR со τ_p . Ако моментален импулс од трасер се инјектира на влезот во реалниот реактор (кој почнува со зона на идеален CSTR), излезната концентрација на трасерот како функција од времето, од оваа зона, ќе биде:

$$C(t) = C_o \exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right). \quad (73)$$



Сл. 9. Реален реактор моделиран како серија од CSTR и PFR

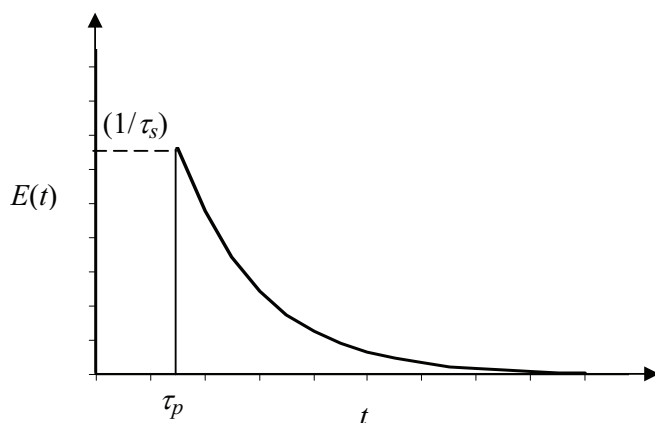
Ова значи дека тоа што ќе се набљудува на излезот од реалниот реактор, односно на излезот од зоната на PFR, ќе биде истата зависност, но со доцнење колку што е времето на задржување во PFR, τ_p . Така RTD за реалниот реактор претставен како серија од две зони, првата како идеален CSTR и втората како PFR, ќе биде:

$$E(t) = \begin{cases} 0 & t < \tau_p \\ \frac{\exp[-(t - \tau_p)/\tau_s]}{\tau_s} & t \geq \tau_p \end{cases}. \quad (74)$$

Да се потсетиме дека $E(t)$ за идеален CSTR е:

$$E(t) = \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (37)$$

Графички приказ на равенката (74) – RTD за реален реактор претставен како серија од идеален CSTR и PFR, е даден на сликата 10.



Сл. 10. Функцијата $E(t)$ за реален реактор моделиран како серија од CSTR и PFR.

Видео. Да ја разгледаме *серијата од идеален PFR и идеален CSTR* (инверзија на сликата 9). Ако сега моментален импулс од трасер се инјектира на влезот во реалниот реактор кој почнува со зона на PFR, тој импулс ќе се појави на излезот од оваа зона по време колку што е времето на задржување во PFR, τ_p . Во исто време излезниот импулс од зоната на PFR ќе претставува влезен импулс во зоната на CSTR, односно импулс од трасер на влезот во зоната на CSTR ќе се случи по време τ_p откако е инјектиран на влезот во реалниот реактор! Според тоа, на излезот од реалниот реактор, по време τ_p , ќе ја добиеме повторно истата експоненцијална зависност на излезната концентрација на трасерот од времето – израз (73). Следува дека и кривата на RTD ќе биде иста како таа што е добиена за серијата идеален CSTR–PFR:

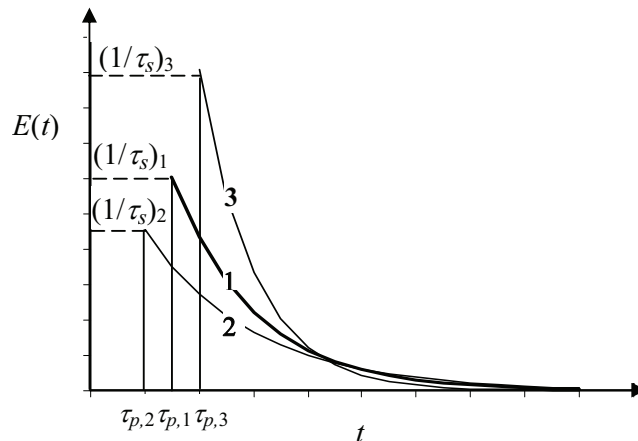
$$E(t) = \begin{cases} 0 & t < \tau_p \\ \frac{\exp[-(t - \tau_p)/\tau_s]}{\tau_s} & t \geq \tau_p \end{cases} \quad (74)$$

Се разбира, и графичкиот приказ на $E(t)$ ќе биде ист (сл.10).

Произлегува дека *за истиот реален реактор*, низ кој неидеалното *протекнување* на реакционата смеса е *моделирано како комбинација од зони на CSTR и PFR*, ќе се добива *иста*

RTD сè додека сумата од времињата на задржување во двете зони е иста, **без разлика на што каде ќе биде зоната на CSTR и без разлика на што каква реакција ќе се случува во реалниот реактор!**

Забелешки: **1)** Преку RTD сакаме да дефинираме модел на струење, односно начин на протекување! RTD еднакво се однесува и на елементите од нереактивен и на елементите од реактивен флуид кој протекува низ некој сад, нека е и реактор! Впрочем во изразувањето на RTD никаде не се појавуваат величини кои се поврзани со реакцијата! **2)** Дали пак, од друга страна, RTD е доволна за да се определи перформансата на реален реактор е прашање за кое понатаму бараме одговор! **3)** Од изразите (74) сепак произлегува дека RTD ќе биде различна ако се промени односот на времињата на задржување во двете зони, (τ_p / τ_s) , дури и тогаш кога нивната сума останува иста. Но кога тој однос еднаш е избран, RTD ќе биде иста независно од редоследот на зоните на клипно течење и комплетно мешање. Важно е само вкупното време на задржување да остане исто! Еве како ќе изгледаат $E(t)$ за исто вкупно време на задржување, но за различни односи $\tau_p / \tau_s = 1/1$ (крива 1), $\tau_p / \tau_s = 1/2$ (крива 2) и $\tau_p / \tau_s = 2/1$ (крива 3):



Функцијата $E(t)$ за реален реактор со неидеално протекување моделирано како комбинација од зони на клипно течење и идеално мешање за различни односи τ_p / τ_s

Но ова не е целата приказна! Сега сакаме да дознаеме каков ќе биде излезниот ефект од анализираните реактор ако во него одделно се случуваат реакции со различна кинетика! Одговорот ќе го добиеме низ пример:

4.1.1. Пресметка на излезниот ефект од реален реактор со неидеално протекување моделирано преку серија од зони на PFR и CSTR за реакции со различни кинетики

Да се направи анализа на излезниот ефект од реален реактор врз база на следниве податоци:

– реакторот е од резервоарски тип со мешалка, со протекување моделирано како серија од зони на идеален CSTR и PFR и обратно,

– секоја зона е со ист волумен, а волуменскиот проток на реакционата смес е константен. Од истата големина на зоните следува дека времињата на задржување во секоја зона се исти. RTD е иста за двата модела, изрази (74),

– се усвојува: $\tau_p = \tau_s = 1 \text{ min (60 s)}$,

– концентрацијата на единствениот реактант на влезот во реакторот, за секоја варијанта за кинетика на реакцијата, е $C_{Ao} = 1,0 \text{ mol/l}$,

– за реакцијата што ќе се случува во реакторот ги избираме следниве кинетики:

1) реакција од прв ред:

$$(-r_A) = k C_A = 1,0 C_A \text{ (mol/l)/min}$$

2) реакција од втор ред:

$$(-r_A) = k C_A^2 = 1,0 C_A^2 \text{ (mol/l)/min}$$

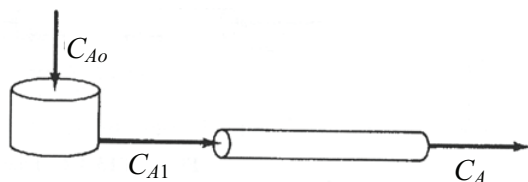
3) реакција од половина ред:

$$(-r_A) = k C_A^{0,5} = 1,0 C_A^{0,5} \text{ (mol/l)/min}$$

Следат пресметките, анализата и заклучоците.

1a) Реакцијата е од прв ред, моделот на протекувањето е серија од зона на CSTR следена со зона на PFR (модел на протекување со *рано мешање*).

Шематски приказ на двете зони е следниов:



Бидејќи секоја зона се однесува како идеален реактор, за секоја зона ќе примениме соодветни равенки за дизајн. Прво молскиот биланс (равенката за дизајн) за идеален CSTR:

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X}{(-r_A)}.$$

Равенката можеме да ја изразиме преку молските концентрации и волуменското време со оглед на тоа дека станува збор за реакција во течна фаза:

$$\tau_s = \frac{C_{Ao} - C_{A1}}{k \cdot C_{A1}} \Rightarrow 1 = \frac{1 - C_{A1}}{1 \cdot C_{A1}}$$

$$C_{A1} = 0,5 \text{ mol/l}$$

$$X_1 = 0,5$$

каде што C_{A1} и X_1 се однесуваат на излезот од првата зона, во овој случај на излезот од зоната на CSTR.

Пресметаната концентрација на излезот од зоната на CSTR ќе биде влезна концентрација во зоната на PFR. Равенката за дизајн на PFR преку молски концентрации и време на задржување изгледа вака:

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = (-r_A).$$

Равенката ќе ја интегрираме за услови во зоната на PFR:

$$\tau_p = - \int_{C_{A1}}^{C_A} \frac{dC_A}{k C_A} \Rightarrow 1 = - \int_{0,5}^{C_A} \frac{dC_A}{1 \cdot C_A}$$

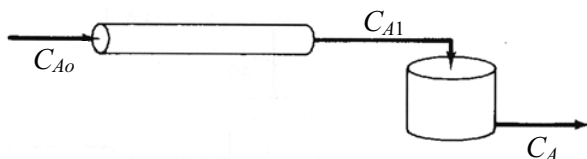
$$C_A = 0,184 \text{ mol/l}$$

$$X = 0,816$$

Значи, ако реакцијата е од прв ред со зададените карактеристики и ако реакторот е со протекување моделирано како серија од зони на идеални CSTR и PFR, на излезот од таков реален реактор ќе се очекува конверзија на реактантот од 0,816.

16) Реакцијата е од прв ред, моделот на протекувањето е серија од зона на PFR следена со зона на CSTR (модел на протекување со *касно мешање*).

Шематски приказ на двете зони е како што следи:



Во оваа варијанта равенките за дизајн ќе ги примениме по обратен редослед. Прво за зоната на PFR:

$$\tau_p = - \int_{C_{Ao}}^{C_{A1}} \frac{dC_A}{k C_A} \Rightarrow 1 = - \int_{1,0}^{C_{A1}} \frac{dC_A}{1 \cdot C_A}$$

$$C_{A1} = 0,368 \text{ mol/l}$$

$$X_1 = 0,632$$

Потоа за зоната на CSTR:

$$\tau_s = \frac{C_{A1} - C_A}{k \cdot C_A} \Rightarrow 1 = \frac{0,368 - C_A}{1 \cdot C_A}$$

$$C_A = 0,184 \text{ mol/l}$$

$$X = 0,816$$

Добивме исти резултати за излезната конверзија, за два различни модела на проекување, иако реакторот е ист, истиа е RTD, а истиа е и реакцијата (кинетика од прв ред)! Ова значи дека моделот на протекувањето нема влијание врз перформансата на реакторот, што е резултат на **линеарната кинетика. Со овој пример само се потврдува дека за овој тип реакции сè што е важно е времето на задржување. Секоја претпоставка за модел на протекување (неидеален) за реакторот со иста RTD, за реакции од прв ред, би дала ист резултат само ако и процесот „сигнал–одговор“ изведен во стационарен режим на протекување е исто така линеарен.**

Ако се претпостави поинаков однос на големината на зоните, односно на времињата на задржување во нив, на пример 1/2 или 2/1, излезниот резултат со двата модела на протекување ќе биде ист, но поинаков од веќе пресметаниот за исти времиња на задржување во двете зони! Провери!

1в) Реакцијата е од прв ред, моделот на реакторот е идеален CSTR, времето на задржување е $\tau_s = 2 \text{ min}$.

Иако функциите $E(t)$ за протекување со идеално мешање во CSTR и за неидеално протекување во анализираниот реактор не се исти, сепак да видиме каков ќе биде излезниот ефект од идеален CSTR со време на задржување колку што е вкупното време во неидеалниот реактор:

$$\tau_s = \frac{C_{Ao} - C_A}{k \cdot C_A} \Rightarrow 2 = \frac{1 - C_A}{1 \cdot C_A}$$

$$C_A = 0,333 \text{ mol/l}$$

$$X = 0,666$$

Ваков резултат и беше за очекување: иако вкупното време на задржување е исто како во варијантите 1а) и 1б), бидејќи имаме протекување со идеално мешање, а тоа подразбира случување на реакцијата со најниското ниво на концентрацијата на реактантот, добиена е излезна конверзија пониска отколку во моделите на протекување кои вклучуваат и клипно течење.

Сега да видиме што ќе се случува со реакцијата од втор ред:

2а) Реакцијата е од втор ред, моделот на протекувањето е серија од зона на CSTR следена со зона на PFR.

Слично како во решението под 1а), прво ќе ја примениме равенката за дизајн на зоната на CSTR:

$$\tau_s = \frac{C_{Ao} - C_{A1}}{k \cdot C_{A1}^2} \Rightarrow 1 = \frac{1 - C_{A1}}{1,0 \cdot C_{A1}^2}$$

$$C_{A1} = 0,618 \text{ mol/l}$$

$$X_1 = 0,382$$

Пресметаната концентрација на излезот од зоната на CSTR ќе биде влезна концентрација во зоната на PFR. Сега треба да ја интегрираме равенката за дизајн на PFR за услови во оваа зона:

$$\tau_p = - \int_{C_{A1}}^{C_A} \frac{dC_A}{k C_A^2} \Rightarrow 1 = - \int_{0,618}^{C_A} \frac{dC_A}{1,0 \cdot C_A^2}$$

$$C_A = 0,382 \text{ mol/l}$$

$$X = 0,618$$

Значи, ако реакцијата е од втор ред со зададените карактеристики и ако реакторот е со протекување моделирано како серија од идеален CSTR и PFR, на излезот од таков реален реактор се очекува 61,8% конверзија на реактантот.

2б) Реакцијата е од втор ред, моделот на протекувањето е серија од зона на PFR следена со зона на CSTR.

Сега прво ќе ја примениме равенката за дизајн на PFR за услови во оваа зона како прва:

$$\tau_p = - \int_{C_{Ao}}^{C_{A1}} \frac{dC_A}{k C_A^2} \Rightarrow 1 = - \int_{1,0}^{C_{A1}} \frac{dC_A}{1,0 \cdot C_A^2}$$

$$C_{A1} = 0,5 \text{ mol/l}$$

$$X_1 = 0,5$$

Со пресметаната концентрација на излезот од зоната на PFR се решава равенката за дизајн на CSTR и за излезната концентрација од реалниот реактор се добива:

$$\tau_s = \frac{C_{A1} - C_A}{k \cdot C_A^2} \Rightarrow 1 = \frac{0,5 - C_A}{1,0 \cdot C_A^2}$$

$$C_A = 0,366 \text{ mol/l}$$

$$X = 0,634$$

Како што се гледа, **за реакцијата од вториот ред**, случена во истиот реактор со исто вкупно време на задржување, односно **со истиа RTD, излезната конверзија зависи од моделот на протекнувањето, односно од положбата и големината на зоната на мешањето !**

Што ќе се случи ако реакторот се однесува како идеален CSTR?

2в) Реакцијата е од втор ред, моделот на реакторот е идеален CSTR, времето на задржување е $\tau_s = 2 \text{ min}$.

$$\tau_s = \frac{C_{Ao} - C_A}{k \cdot C_A^2} \Rightarrow 2 = \frac{1 - C_A}{1,0 \cdot C_A^2}$$

$$C_A = 0,5 \text{ mol/l}$$

$$X = 0,5$$

Повторно, како во случајот 1в), ваков резултат беше за очекување: иако вкупното време на задржување е исто, бидејќи имаме само една зона, и тоа со идеално мешање, што подразбира случување на реакцијата со најниското ниво на концентрацијата на реактантот, добиен е излезен ефект кој, споредуван преку конверзијата, значи пониска вредност отколку во реалниот реактор! Сепак станува збор за различни модели на протекување, за различни RTD!

Најпосле, да видиме што ќе се случува со реакција од половина ред:

3а) Реакцијата е од половински ред, моделот на протекувањето е серија од зона на CSTR следена со зона на PFR.

Прво ќе ја решиме равенката за дизајн на CSTR:

$$\tau_s = \frac{C_{Ao} - C_{A1}}{k \cdot C_{A1}^{0,5}} \Rightarrow 1 = \frac{1 - C_{A1}}{1,0 \cdot C_{A1}^{0,5}}$$

$$C_{A1} = 0,382 \text{ mol/l}$$

$$X_1 = 0,618$$

Сега ја решаваме равенката за дизајн на PFR:

$$\tau_p = - \int_{C_{A1}}^{C_A} \frac{dC_A}{k C_A^{0,5}} \Rightarrow 1 = - \int_{0,382}^{C_A} \frac{dC_A}{1,0 \cdot C_A^{0,5}}$$

$$C_A = 0,014 \text{ mol/l}$$

$$X = 0,986$$

Значи, ако реакцијата е од половински ред и со зададени-те карактеристики и ако реакторот е со протекување модели-рано како серија од идеален CSTR и PFR, на излезот од таков реален реактор ќе се очекува конверзија на реактантот од 0,986!

36) Реакцијата е од половински ред, моделот на протеку-вањето е серија од зона на PFR следена со зона на CSTR.

Примената на равенката за дизајн на PFR за услови во оваа зона ќе го даде следниов резултат:

$$\tau_p = - \int_{C_{Ao}}^{C_{A1}} \frac{dC_A}{k C_A^{0,5}} \Rightarrow 1 = - \int_{1,0}^{C_{A1}} \frac{dC_A}{1,0 \cdot C_A^{0,5}}$$

$$C_{A1} = 0,25 \text{ mol/l}$$

$$X_1 = 0,75$$

За втората зона ја решаваме равенката за дизајн на CSTR за услови во таа зона:

$$\tau_s = \frac{C_{A1} - C_A}{k \cdot C_A^{0,5}} \Rightarrow 1 = \frac{C_{A1} - C_A}{1,0 \cdot C_A^{0,5}}$$

$$C_A = 0,043 \text{ mol/l}$$

$$X = 0,957$$

Како што се гледа, и за **реакцијата од половина ред**, случена во ист реактор со исто време на задржување, односно со **иста RTD, излезната конверзија зависи од моделот на протекување, односно од положбата и големина на зоната на мешањето !**

Да видиме што ќе се случи ако реакторот се однесува како идеален CSTR во кој се одвива реакција од половински ред:

3в) Реакцијата е од половински ред, моделот на реакторот е идеален CSTR, времето на задржување е $\tau_s = 2 \text{ min}$.

$$\tau_s = \frac{C_{A0} - C_A}{k \cdot C_A^{0,5}} \Rightarrow 2 = \frac{1 - C_A}{1,0 \cdot C_A^{0,5}}$$

$$C_A = 0,172 \text{ mol/l}$$

$$X = 0,828$$

И во случајот со реакцијата од половински ред, за исто вкупно време на задржување е добиена најниска вредност за степенот на конверзија на излезот од реакторот во однос на моделите на протекување со две зони за реалниот реактор! Ова е така бидејќи во идеалниот реактор со само една зона, и тоа со идеално мешање, реакцијата се случува со најниското ниво на концентрацијата на реактантот. Но да не заборавиме, за оваа варијанта на моделот на протекување (протекување со идеално мешање) и за анализираното неидеално протекување, кривите на RTD не се исти!

Анализа и заклучоци:

Треба да се нагласи дека при анализата можат да се споредуваат: 1) решенијата под а) и б) за сите кинетики (исто реално протекување во реакторот, иста RTD) или 2) сите решенија под а), б) или в) за иста кинетика.

1) Реакција од прв ред

Моделот обележен со 1а) значеше прво зона која се однесува како идеален CSTR. Во оваа зона моделот на протекување е со идеално, односно комплетно мешање. Реакционата смеса е

хомогена, идеалното мешање е на молекуларно ниво и сите својства се униформни. И концентрацијата на реактантот A е униформна и на најниското ниво во однос на влезната концентрација. Од друга страна, постои распределба на времето на задржување (континуираната експоненцијална зависност за $E(t)$), што пак значи дека концентрацијата во оваа зона и на излезот од неа е средната вредност во однос на сите елементи со различни времиња на задржување). Оттука следува дека мешањето на елементите со различна старост се случува во првата зона, односно дека станува збор за **рано мешање**. Излезната концентрација од зоната со мешање се пресметува со равенката за дизајн на идеален CSTR. Поштоа доаѓа зоната со клипно течење. Во оваа зона се влегува со конверзијата пресметана за зоната со идеално мешање. И независно од тоа дали елементите од флуидот се микроскопски или макроскопски, тие нема да се мешаат во насока на струењето, што значи дека во оваа зона ќе се задржуваат исто време (ќе се однесуваат како мали шаржни реактори кои се движат сукцесивно, еден позади друг). Концентрацијата на реактантот во зоната на PFR ќе се менува континуирано, па излезната конверзија од оваа зона (што е и излез од реалниот реактор) ќе се пресмета со примена на молскиот биланс на реактантот A како во идеален цевен реактор. Добиениот резултат е $X = 0,816$.

Моделот обележен со 16) значи прво зона која се однесува како PFR, каде што нема мешање на елементи од флуидот со различна старост, а конверзијата што се постигнува на излезот од оваа зона се пресметува со молскиот биланс за клипно течење. Излезната конверзија од зоната со мешање, т.е. на излезот од реалниот реактор, се пресметува преку молскиот биланс на A за идеален CSTR. Оваа варијанта за модел на протекнување во реалниот реактор подразбира дека мешањето на елементите со различна старост се случува подоцна, односно дека станува збор за **касно мешање**. Добиен е повторно резултатот $X = 0,816$!

Зошто е добиен ист резултат за истата реакција од прв ред која се одвива во реакторот со неидеално протекнување чија функција $E(t)$ (или RTD) е претставена на сликата 10?

Да претпоставиме дека со експерименталната техника „сигнал–одговор“, за анализираниот реактор од резервоарски тип со мешање, сме ја добиле $E(t)$ како на сликата 10. И, како што видовме, таква RTD може да се однесува на различни структури или модели на протекувањето! Во овој случај, две структури на протекување ја даваат таа RTD! Бидејќи е иста за секој од двата модела, исто е и средното време на задржување (да се потсетиме, средното време на задржување го пресметуваме само од податоците за $E(t)$!). Конечно, со двата модела за протекување (со рано и со касно мешање) за избраниот однос $\tau_p / \tau_s = 1$ е добиен ист резултат. Ова може да значи само следново: за **реакции од прв ред (линеарна кинетика или линеарен процес)** изведени во реактор во кој протекувањето се карактеризира со некоја $E(t)$, за перформансата на реакторот (или излезната конверзија на реактантот) не се важни ниту моделот на протекувањето ниту распоредот на зоните со мешање, единствено што е важно е **колку долго молекулите на реактантот престојувале во реакторот**. Впрочем, можеме да се потсетиме на равенката за дизајн на шаржен реактор со реакција од прв ред,

$$\frac{dX}{dt} = k(1 - X), \quad (75)$$

и да констатираме дека конверзијата зависи само од времето на реакција, но не и од концентрацијата на реактантот! Ова значи дека мешањето со околните молекули не е важно. Затоа за пресметка на излезната конверзија од неидеален реактор за реакциите од прв ред можеме да го избереме кој сакаме модел на протекување. Ќе добиеме иста конверзија, а за тоа ќе ни бидат потребни само *брзинскиот израз и $E(t)$* ! Дека е ова точно, можеме да потврдиме и со пресметка на излезната конверзија од неидеалниот реактор со примена на равенката (69):

$$1 - \bar{X} = \frac{\bar{C}_A}{C_{Ao}} = \int_0^\infty \left(\frac{C_A(t)}{C_{Ao}} \right)_{\text{шаржен реактор}} \cdot E(t) dt, \quad (69)$$

која е изведена за модел на протекување претставен од елементи кои се однесуваат како мали шаржни реактори.

За да се примени равенката (69), треба да го изведеме изразот за промена на концентрацијата на единствениот реактант во зависност од времето како во шаржен реактор. Тоа е изразот (71),

$$-\frac{dC_A}{dt} = (-r_A) = k C_A$$

$$C_A(t) = C_{Ao} \exp(-k \cdot t); \quad \frac{C_A(t)}{C_{Ao}} = \exp(-k \cdot t).$$
(71)

За $k = 1 \text{ min}^{-1}$ се добива: $\left(\frac{C_A(t)}{C_{Ao}} \right)_{\text{шаржен реактор}} = e^{-t}.$

За функцијата $E(t)$ ќе го замениме изразот (74) со следниов едноставен облик:

$$E(t) = \begin{cases} 0 & t < \tau_p \\ \frac{\exp[-(t - \tau_p)/\tau_s]}{\tau_s} & t \geq \tau_p \end{cases}$$
(74)

$$\tau_p = \tau_s = 1 \text{ min}; \quad t \geq \tau_p$$

$$E(t) = \frac{1}{\tau_s} \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_s} - \frac{\tau_p}{\tau_s}\right)\right] = e^{(1-t)}$$

Интегрирањето во изразот (69) ќе започне од $t = \tau_p = 1$, бидејќи и распределбата на времето започнува од тоа време:

$$\frac{\bar{C}_A}{C_{Ao}} = \int_1^{\infty} \left(\frac{C_A(t)}{C_{Ao}} \right)_{\text{шаржен реактор}} \cdot E(t) dt = \int_1^{\infty} e^{-t} \cdot e^{(1-t)} dt = \int_1^{\infty} e^{(1-2t)} dt = \frac{1}{2e} = 0,184$$

$$\frac{\bar{C}_A}{C_{Ao}} = 1 - \bar{X} \Rightarrow \bar{X} = 1 - 0,184 = 0,816$$

Со ова се потврди дека за реакција од прв не е битен моделот на протекувањето, па за неидеално протекување можеме да го избереме кој сакаме модел!

Заклучоци за реакцијата од прв ред се: 1) За пресметка на конверзијата или за определување перформансата на реален реактор доволно е да се знае RTD за тој реактор и кинетичките параметри. Ова се однесува на секој вид реакција од прв ред: иреверзибилна, реверзибилна, сериска, паралелна. 2) Моделот на протекувањето не е ограничувачки фактор за перформансата на реакторот. 3) Ако реакцијата се случува во идеален реактор, тогаш се доволни само молскиот биланс на реактантот и кинетичкиот израз.

2) Реакција од втор ред

Анализата на влијанието на моделот на протекувањето со иста RTD за реакцијата од втор ред, можеме да ја направиме со споредба на решенијата од 2а) и 2б).

Моделот обележен со 2а) значи прво зона со идеално мешање, а потоа зона со клипно течење, т.е. дека **мешањето се случува порано**. Добиена е излезна конверзија од $X = 0,618$ (61,8%).

Моделот обележен со 2б) се разликува од моделот 2а) во смисла на историјата на мешањето: сега **мешањето се случува подоцна**. Добиена е излезна конверзија од $X = 0,634$ (63,4%).

Објаснувањето за добиениот различен резултат за перформансата на реакторот изразена преку степенот на конверзија, и тоа повисока во варијантата 2б), е следново: во варијантата 2а) мешањето се случува порано, нивото на концентрацијата на реактантот веднаш паѓа од највисоката (влезна) на најниската вредност за тој дел од реакторот, додека брзината на реакцијата опаѓа уште повеќе поради $n > 1$, така што во зоната која следи, со клипно течење, и покрај истото време на задржување не може да се компензира ефектот од веќе случената бавна реакција и да се постигне истата конверзија како за варијантата 2б). За разлика од варијантата 2а), во варијантата со касно мешање реакцијата прво се случува во подрачјето на високи концентрации на реактантот, почнувајќи од највисоката. Ова значи дека и брзината на реакцијата е поголема, а овој ефект е уште поизразен поради $n > 1$. Потоа следува зоната со идеално мешање, во која наглиот пад на концентрацијата на реактантот

веќе се случува на ниско ниво на концентрации, како резултат на што разликата до излезниот степен на конверзија не е толку голема како во варијантата 2a).

Заклучок е дека излезната конверзија за реакции од вториот ред зависи и од времето на реакцијата и од концентрацијата на реактантите, односно од мешањето со околните молекули. За реакција од втор ред изведена во шаржен реактор зависноста на конверзијата од концентрацијата и времето е:

$$\frac{dX}{dt} = kC_{Ao}(1 - X)^2. \quad (76)$$

Можеме да констатираме дека за пресметка на излезната конверзија или за определување на перформансата на реактор со неидеално протекнување во кој се одвива **реакција од вториот или повисок ред**, покрај **кинетиката** и **функцијата $E(t)$** , ќе биде потребно да се дефинира **и модел на протекнувањето**.

3) Реакција од половински ред ($n = 0,5$)

И за реакцијата од половински ред се споредуваат само решенијата под 3a) и 3б), бидејќи се однесуваат на истото реално протекнување во реакторот (иста RTD) и на истата реакција. Разликата е во изборот на моделот на протекнувањето.

Моделот обележен со 3a) започнува со зона со идеално мешање, а потоа следи зона со клипно течење. Овој модел на протекнување подразбира дека **мешањето се случува порано**. Добиена е излезна конверзија од $X = 0,986$ (98,6%).

Моделот обележен со 3б), за разлика од моделот 3a), значи дека **мешањето се случува подоцна!** Добиена е излезна конверзија од $X = 0,957$ (95,7%).

Иако разликите во излезната конверзија се мали, тие произведуваат важен заклучок. Прво да видиме како би го објасниле различниот резултат изразен преку степенот на конверзија: во варијантата 3a) мешањето се случува порано, нивото на концентрацијата на реактантот веднаш паѓа од највисоката (влезна) на најниската вредност за тој дел од реакторот, но брзината на

реакцијата, во однос на пресметаната со влезната концентрација, поради тоа што е $n < 1$ не опаѓа толку многу како во случајот со $n > 1$! Затоа на излезот од оваа зона, конверзијата на реактантот е значително повисока отколку во случајот со $n > 1$ (61,8% наспроти 38,2%!). Во зоната која следи, со клипно течење, времето на задржување е исто, а промената на концентрацијата на реактантот и брзината на реакцијата се случуваат континуирано, така што и во овој дел се постигнува добар ефект. За разлика од варијантата 3a), во варијантата со мешање кое се случува подоцна реакцијата прво се одвива во подрачјето на високи концентрации на реактантот, почнувајќи од највисоката, се постигнува висок излезен ефект, но во зоната со мешање која следи веќе не може да се добие ист ефект како во варијантата 3a) и покрај половинскиот ред на реакцијата!

Различниот резултат е последица на различниот модел на протекувањето, а таа разлика е резултаат на историјата на мешањето. Според тоа, и за реакциите со ред различен од единица, и тоа $n < 1$, излезната конверзија од реакторот ќе зависи и од концентрацијата на реактантот, односно од мешањето со околните молекули. За пресметка на излезната конверзија или за определување на перформансата на реактор со неидеално протекување во кој се одвива **реакција со ред $n < 1$** , покрај **кинетикајѝа** и **функцијаѝа $E(t)$** , ќе биде потребно да се дефинира **и модел на протекнувањето**.

Заклучоци:

1) За пресметка на перформанса на реален реактор за реакции од прв ред доволни се кинетичкиот израз и RTD. Може да биде избран кој било модел за неидеално протекување, консеквентно наједноставниот.

2) За реакциите од вкупен ред различен од еден ($n > 1$, $n < 1$), изведени во реален реактор, само информацијата за RTD не е доволна за комплетно опишување на струењето.

3) За реакциите со вкупен ред $n > 1$ моделот на протекување со мешање кое се случува подоцна дава подобар излезен ефект, додека за реакциите со вкупен ред $n < 1$ подобар резултат

дава моделот на протекување со мешање кое се случува порано. Овие информации укажуваат на важноста на редот на реакцијата при остварувањето на реалното струење.

4) Вертикалната споредба на резултатите за реакција со иста кинетика, 1а), 1б), 1в); 2а), 2б), 2в); и 3а), 3б), 3в), значи според RTD и модел на струење, покажува дека моделите кои вклучуваат клипно течење се подобри отколку моделите само со мешање, независно од тоа дали е $n > 1$ или $n < 1$: за секое n !

5) RTD е единствена за некој, посебен реактор (како во овој пример). Меѓутоа, некоја посебна RTD не мора да одразува ист начин на протекување и исти карактеристики на мешање.

6) За анализа и карактеризација на неидеално протекување, односно на неидеален реактор, покрај RTD и кинетиката ќе бидат потребни и адекватен модел на неидеалното протекување и карактеристики на мешањето.

5. МОДЕЛИРАЊЕ НА НЕИДЕАЛНИ РЕАКТОРИ ИЛИ КАРАКТЕРИЗАЦИЈА НА НЕИДЕАЛНО ПРОТЕКУВАЊЕ ПРЕКУ RTD

Анализата од поглавјето 4, заедно со примерот во потпоглавјето 4.1.1, но и тоа што го знаеме од порано за хомогените реакциони системи и комбинираните структури на идеалните проточни реактори, веќе ни покажа дека *перформансите на реакторот* (реакторскиот систем) *зависи од*:

- 1) *кинетицата на реакцијата,*
- 2) *начинот на протекување претставен со RTD, и*
- 3) *карактеристиките на мешањето.*

Перформансата на *идеалните реактори* (идеален реактор од резервоарски тип со мешање – CSTR, идеален цевен реактор со клипно течење – PFR, и цевен реактор со ламинарно течење) е целосно определена со 1) и 2), додека во 3) воопшто не е земана предвид. Моделите на идеално протекување содржат стриктни претпоставки за мешањето. *Протекувањето со идеално мешање* претпоставува дека сите елементи од флуидот имаат меѓусебна интеракција и се мешаат комплетно на микроскопско и на макроскопско ниво. Резултат на такво мешање е униформност на сите својства на реакционата смеса во реакторот. Исто така, комплетното мешање имплицира континуирана и експоненцијална RTD. *Клипното течење* претпоставува дека по напречен пресек на струењето се случува комплетна интеракција на микроскопско ниво, но не постои никаква интеракција (мешање) во аксијална насока. Елементите на флуидот, на различни позиции во аксијалната насока, егзистираат како мали затворени патувачки елементи кои си ги задржуваат своите идентитети. Како резултат на непостоење аксијално мешање сите елементи од флуидот имаат исто време на задржување во реакторот, што имплицира дека не постои распределба на време-

то на задржување. Но, ова не ја исклучува реакцијата внатре во елементите, бидејќи тие се делови од реакционата смеса која остварува макроскопско струење во реакторот! Макроскопската пик-RTD е само информација која го потврдува идеалното протекување во реакторот – клипното течење.

Според тоа, кога станува збор за *идеално протекнување* на еднофазните системи, определувањето на *перформансата на реакторот*, како што веќе беше кажано, е базирано само на *молскиот биланс и на микрокинеитиката на реакцијата*.

Меѓутоа, постојат многу ситуации *кога флуидот во реакторот ниту е идеално мешан ниту протекнува со клипно течење, ниту пак е ламинарно течење*. Затоа *прво што е потребно е информацијата за RTD и одговор на прашањето како да ја употребиме RTD за да ја пресметаме конверзијата во реален реактор?* Иако во изразот (69) е вклучена само $E(t)$, овој израз има рестриктивно значење затоа што користи извесен концепт за моделот на протекување, но секако е еден од одговорите на поставеното прашање. Тоа значи дека ќе бидат потребни уште податоци и претпоставки за реалното струење, а тоа е *модел на протекнувањето со карактеристики на мешањето*, односно релацијата помеѓу RTD и моделот на протекување.

Кога за математичко моделирање на некој феномен заедно со местото каде тој се случува се потребни многу податоци и претпоставки, како што е и случајот со моделирање неидеален реактор во кој ќе се случува некоја реакција, тогаш *не постои единствен/еднозначен модел* (како за идеалните реактори!). Според тоа, *моделирањето може да се изведе на повеќе начини, преку различни модели*. Ова пак од своја страна произведува потреба од споредба на моделите, барање најпогоден, оптимизација и слично.

Начините како се користат податоците за RTD за пресметување на перформансата (степенот на конверзија) на реален (неидеален) реактор, се претставуваат преку различни модели. Тие пак, моделите, се класифицираат според бројот на параметрите кои се определуваат преку нагледување (fitting) користејќи ги податоците за RTD. Класификацијата е следнава:

1. Модели без параметри:

- а) сегрегационен модел (SFM);
- б) модел со максимум измешаност (MMM).

2. Модели со еден параметар (еднопараметарски модели):

- а) каскаден модел;
- б) дисперзионен модел.

3. Модели со два параметра:

реален реактор моделиран како комбинација од идеални реактори.

4. Повеќепараметарски модели.

Моделите од првата група ќе бидат применети и за идеалните реактори заради стекнување осет за разликата помеѓу идеално и неидеално протекување за иста реакција. Тие треба да го потврдат фактот дека за реакциите од прв ред моделот не е ограничувачки, но дека за реакциите од повисок или понизок од единица ред моделот е неопходен.

Моделите од секоја група неизоставно ќе ја содржат информацијата за карактеристиките на мешањето, односно за состојбата на флуидот чие струење се моделира.

Моделите со еден или повеќе параметри прво треба да ја покажат примената на RTD за определување на параметрите во моделот на протекувањето, а потоа да се употребат за реакциониот систем, независно од вкупниот ред на реакцијата. Тоа што зависи од кинетиката и од комплексноста на моделот е тоа дали ќе биде потребна или не компјутерска поддршка.

Во овој дел ќе бидат прикажани само моделите од првите две групи. Но пред тоа да го поставиме прашањето: **Како ќе го избереме моделот на протекување?** Да замислиме дека имаме задача да анализираме постоен проточен реактор (цевен, од резервоарски тип, сеедно) во кој треба да се одвива позната реакција. Прво што ќе направиме е да примениме соодветна равенка за дизајн за идеален цевен реактор или за идеален CSTR и за избраните услови да го пресметаме излезниот ефект (перформансата на реакторот) со сите термодинамички и кинетички ограничувања. За да го провериме резултатот, секако дека нема реакторот да го пуштиме во работа, бидејќи не сме сигурни дека претпоставката (ова е првата претпоставка) за идеално протеку-

вање е точна! Но можеме да го направиме следново: да изведеме експеримент за определување на функцијата $E(t)$ со флуид чии физички својства се слични/исти со тие на реакционата смеса, и тоа во помал реактор со димензии кои ги задоволуваат правилата на методите на зголемување. Ако се добие $E(t)$ сосема иста како на сликите 7 или 8 (равенките (46) или (63)), реакторот е цевен со клипно или со ламинарно течење; ако пак $E(t)$ е сосема иста како таа на сликата 5 (равенката (37)), реакторот е идеален CSTR. Во вакви околности со доволна сигурност ќе ги прифатиме веќе пресметаните резултати. Ако отстапувањата на $E(t)$ добиена со експеримент се многу мали во однос на таа за идеално протекнување, сепак ќе прифатиме анализата на реакторот да ја направиме како за идеален. Но ако $E(t)$ е, на пример, како прикажаната на сликата 3 (случајно неидеално протекнување), тогаш пресметаната перформанса со равенките за дизајн на идеални реактори нема да биде точна. Значи со $E(t)$ е направена проверка за тоа дали струењето е идеално или неидеално, иако мора да се забележи дека експоненцијалната $E(t)$ не е баш резервирана само за идеален CSTR! И сега, ако реакцијата е од прв ред, ќе ја употребиме равенката (69) и проблемот е решен. Но ако реакцијата не е од прв ред, го правиме следниот чекор, а тоа е да избереме или составиме модел за неидеалното протекнување. Во овој дел следуваат други претпоставки со кои моделот се структурира и математички формулира за да биде употреблив за анализа на процесот во реален реактор. Моделот секако ја вклучува веќе определената $E(t)$ за анализираниот реактор, а вклучува и претпоставки за карактеристиките на мешањето. На крајот, моделот треба да биде математички погоден (со минимум параметри) и да е физички реалистичен. На прашањето како ќе го избереме моделот, одговорите се: 1) според блискоста на неидеалното со идеалното протекнување (на пример каскадниот и дисперзиониот модел ќе ги избираме за цевните реактори, но не за реакторите од резервоарски тип) и 2) за неидеално протекнување кое не е блиску ниту до клипното течење ниту до идеалното мешање ќе го избираме оној модел кој макар со една своја карактеристика се поврзува со реалниот реактор (на пример, прв избор за струењето на двофазни реакциони системи би бил сегрегациониот модел).

6. МОДЕЛИ БЕЗ ПАРАМЕТРИ

Моделите без параметри, сегрегациониот модел и моделот со максимум измешаност, се модели кои се опишуваат преку двата екстрема на микромешање и историјата на мешањето.

Мешањето на флуидите во реакционите системи (додека се случува реакцијата) е особено важно за брзите хомогени реакции, но и за сите хетерогени реакции. Моделите на неидеално протекување ја содржат, без исклучок, информацијата за мешањето, и тоа на кое ниво се случува (мешање на индивидуални молекули или на групи молекули) и со каква историја (мешањето на молекуларно ниво се случува порано или подоцна). Карактеристиките на мешањето и RTD за секој модел на протекување се испреплетени. Можеби на ова место е тешко да се разбере нивната врска, но понатаму ќе биде покажана за секој модел. За да се постават двата модела без параметри, претходно треба да се објаснат концептите за *карактеристиките на мешањето*.

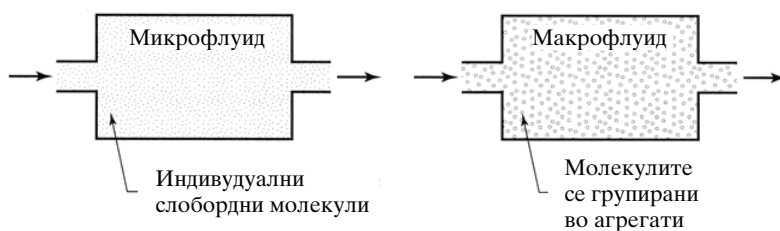
6.1. Микрофлуид и макрофлуид.

Микромешање и макромешање

Флуидите, гасови или течности, без разлика на промената што може да се случува во нив (загревање, реакција, итн.), сè додека се една фаза, природно се разгледуваат како *микрофлуиди*: индивидуалните молекули се слободни, се движат насекаде во масата на флуидот, се судираат и мешаат меѓусебно. Струењето на микрофлуидот е движење на слободни молекули кои, додека минуваат низ садот (реакторот), се судираат и мешаат меѓусебно. Сите анализи на хомогените реакции (кинетика и идеални реактори) се базирани на оваа претпоставка за состојбата на флуидите. Мешањето на молекуларно ниво се нарекува *микро-скојско мешање (micromixing)* и ги опишува судирите помеѓу молекулите со различна старост.

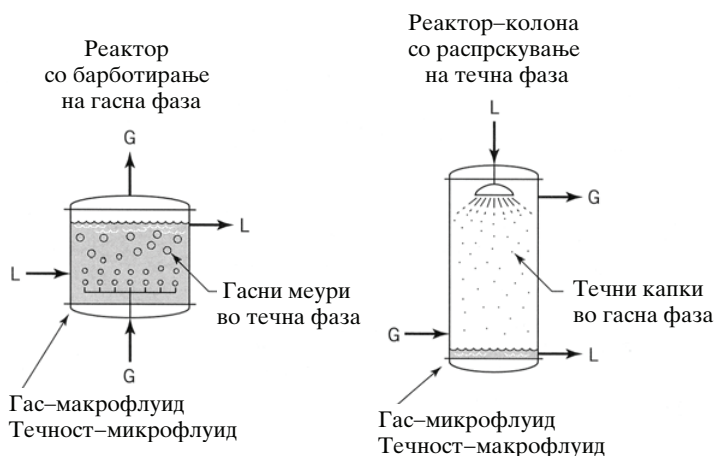
Сега да замислиме дека молекули од флуидот (микроелементи) со иста старост се групирани во затворени агрегати (макроелементи) со физички димензии (приближно 10^{12} до 10^{18} молекули). Таквите затворени агрегати се со своја старост, независни се од соседните агрегати и не постои меѓусебно мешање на микроелементи од различни агрегати. Оваа состојба на флуидот се нарекува **макрофлуид**. Примери за макрофлуиди се системи од капки што не се соединуваат, цврсти честички, високовискозни флуиди и други. Струењето на макрофлуидот претставува движење на **макроелементите** или **агрегатите** со различна старост, секој агрегат го задржува својот идентитет, се движи самостојно по своја арбитрарна патека низ реакторот, сè до неговиот излез. Внатре во агрегатите микроелементите се мешаат помеѓу себе, додека мешањето на агрегатите со различна старост како цели резултира во распределба на времето на задржување. Ова е **макроскопско мешање (macromixing)**.

Во **еднофазните** (хомогени) системи **микрофлуид** и **макрофлуид** се два екстрема на состојбата на флуидите (сл. 11). Обично секој проточен еднофазен систем, реален флуид, се наоѓа помеѓу овие два екстрема, односно е во некој **состояние на сегрегација** (агрегација), односно делумно е сегрегиран. Степенот на сегрегацијата зависи од природата на флуидот.



Сл. 11. Два екстрема на состојбата на флуидите: микрофлуид и макрофлуид

Двофазните системи кои содржат цврста фаза секогаш се однесуваат како макрофлуиди, додека системите гас-флуид и флуид-флуид се однесуваат така што едната фаза е макрофлуид, а другата фаза е микрофлуид (сл. 12). Ова зависи од начинот на кој се обезбедува контактот помеѓу фазите.



Сл. 12. Примери на двофазни системи со микрофлуиди и макрофлуиди

Покрај степенот на сегрегација и двата екстрема на состојбата на флуидите, треба да се дефинираат и **експресиите на нивоата на мешањето во реакторите**, кои треба да ги разликуваме.

1) Двајта експрема на микромешањето: Кога секој макроелемент или агрегат е независен од другиот, а се мешаат само микроелементите (молекулите) внатре во нив, станува збор за ниво на микромешање кое означува состојба на **комплетна сегрегација (complete segregation)**, **флуидот е комплетно сегрегирани**. Другиот екстрем на микромешањето е кога границите на макроелементите се отвораат и микроелементите (молекулите) од различни агрегати ќе се измешаат помеѓу себе. Сите агрегати го губат својот идентитет. Ова ниво на микромешање се нарекува **максимална измешаност (maximum mixedness)** или **комплетно микромешање**. Состојбата на флуидот е микрофлуид, односно **флуидот е комплетна дисперзија**.

2) Двајта експрема на макромешањето: Едниот екстрем на макромешањето е да **нема макромешање воопшто**, како што се случува во идеален цевен реактор (реакторот со клипно течење, **PFR**), додека другиот екстрем на макромешањето се случува во идеален **CSTR** каде има **максимален степен на макромешање (maximum degree of macromixing)**.

Што се однесува до *струењето на флуидот*, зависно од состојбата на флуидот се дефинираат *два екстрема*: 1) *струењето на микрофлуидот е со комплетна дисперзија*, додека 2) за *струењето на целосно сегрегирани флуид* (макрофлуид) се воведува концептот *сегрегирани струење*, односно *протекнување*.

6.2. Нов модел на струење – сегрегирани струење.

Сегрегирани струење во идеалните реактори

Концептот на сегрегирани струење на еднофазен систем е идеализација за струење. Тоа е уште еден модел за идеално струење, односно протекнување, кое може да се примени како референца и за идеалните и за неидеалните реактори. Од друга страна, ваков модел на протекнување може да предизвика прашање во смисла на неконзистентноста со концептот за состојбата и својствата на флуидите: својствата на флуидите или се константни или се менуваат континуирано, додека затворените мали патувачки макроскопски елементи од флуидот (макроеlementи, агрегати) имплицираат дисконтинуитет на својствата. Но тие агрегати можат да се мешаат меѓусебно како цели, па во варијантата на максимален степен на макромешање нивната распределба ќе биде униформна, додека во варијантата да не постои макроскопско мешање резултирачката степенеста крива за својствата ќе се апроксимира како континуирана. Оттука, пројавениот дисконтинуитет на својствата може да се занемари кога се користи моделот за сегрегирани протекнување.

Да го разгледаме сега новиот концепт за модел на протекнување во еднофазен реакционен систем со состојба макрофлуид во идеалните реактори. Целта е да видиме дали степенот на сегрегација има и какво влијание врз перформансата на идеалните реактори, односно да се направи споредба со перформансата што се добива за идеални реактори со микрофлуиди.

Шаржен реактор

Да претпоставиме дека шаржен реактор е наполнет со реактантот *A* и дека тој е целосно сегрегиран, односно е во состој-

ба на макрофлуид. Со оглед на тоа дека секој агрегат од макрофлуидот се однесува како мал самостоен шаржен реактор, досегот на реакцијата (степенот на случена реакција или степенот на конверзија) ќе биде ист во секој и сите агрегати и еднаков на досегот што би се добил за микрофлуид. Ова е така затоа што **времето на случување на реакцијата е исто за секој дел од флуидот без разлика дали е тој микроскопски или макроскопски**. Мешањето во реакторот за макрофлуидот подразбира мешање на агрегати (макроелементи). Тоа е макроскопско мешање. За идеален шаржен реактор ова ќе значи максимален степен на макроскопско мешање. Според тоа, **кај шаржните реактори степенот на сегрегација не влијае на досегот на реакцијата и на распределбата на продуктите** (комплексни реакции). Единствено е битно колку долго сме дозволиле да се случува реакцијата во шаржниот реактор. За пресметка на перформансата на шаржниот реактор, изразена преку степенот на конверзија на избраниот реактант (прости реакции) или преку распределбата на продуктите (приноси, селективност кај комплексните реакции), доволни се кинетиката на реакцијата, почетните услови и начинот на работа на реакторот. Ќе се применат равенките за дизајн, односно билансните равенки за шаржен реактор.

Идеален цевен реактор (реактор со клино течење, PFR)

Клипното течење може да се замисли како протекување на макроелементи – мали шаржни реактори, кои низ реакторот се движат сукцесивно еден по друг. Малите шаржни реактори нема да се мешаат помеѓу себе во аксијална насока, но внатре во нив ќе има идеално мешање на микроскопско ниво. Низата од мали шаржни реактори ќе го претставува макрофлуидот во реакторот, односно сегрегираното струење, во кое нема воопшто макроскопско мешање. Единствено што е битно за висината на досегот на реакцијата на излезот од реакторот е колку време секој мал шаржен реактор ќе престојува во него, а тоа време е исто за сите. Следува дека **досегот на реакцијата** на излезот или во која било положба **во идеалниот цевен реактор** нема да зависи од состојбата на флуидот, односно од тоа дали низ реакторот струи микрофлуид или макрофлуид, или едноставно **нема**

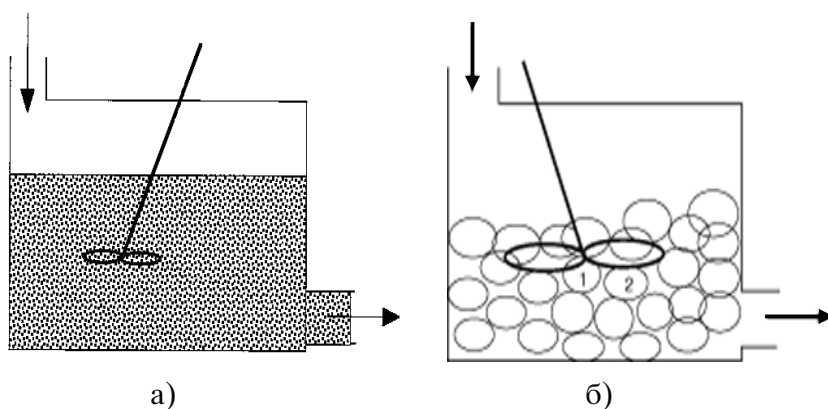
да зависи од степенот на селекција, туку ќе зависи само од вкупното време на задржување на флуидот во реакторот. За пресметка на перформансата на идеален цевен реактор (степен на конверзија или распределба на продуктите), за зададени влезни услови и начин на работа на реакторот, доволни се кинетиката на реакцијата и равенките за дизајн, односно билансните равенки. Функцијата $E(t)$ во ваков цевен реактор има улога само да се констатира идеално протекнување – клипно течење!

Проточен реактор со идеално мешање (идеален CSTR)

Прво ќе разгледаме идеален CSTR во кој протекнува флуид во состојба на микрофлуид (сл. 13-а). Микрофлуидот е реакционата смеса, на пример со реактантот A , па секоја мала порција (мала во однос на тоа што е во реакторот) која влегува во реакторот веднаш се меша со содржината внатре во него и униформно се распределува. Притоа концентрацијата на реактантот нагло опаѓа на пониска вредност која е иста во целата содржина (внатре во реакторот). Бидејќи состојбата на флуидот е микрофлуид, ова значи дека никаква количина молекули, дури и колку што се потребни за да се формира агрегат (приближно 10^{12} до 10^{18} молекули), не ја задржуваат својата висока влезна концентрација на реактантот, туку секоја молекула го губи својот идентитет и не може да се определи нејзиното минато. Со други зборови, не може со испитување на соседните молекули да се утврди дали некоја молекула пристигнала во тој момент во реакторот или пак е веќе некое време во него. Содржината во реакторот е **комплетна дисперзија** со униформен состав (**комплетно микромешање**). Гледано од аспект на тоа како се случува реакцијата, визуелизацијата е следнава: Во реакторот постојано дотекнуваат нови молекули од реактантот A , додека од реакторот постојано истекува реакциона смеса со молекулите на продуктот и со неизреагираните молекули на реактантот. Во секој момент во реакторот, во стационарен режим, бројот на реактантни молекули и молекули на продуктот е еднаков и тие униформно се распределени, а колкав е нивниот број претставен како концентрација ќе зависи од досегот на случената реакција. Ние можеме да ги знаеме тие концентрации (да ги мериме или

пресметаме), но тоа што не можеме да го знаеме е каква е ста-
роста на индивидуалните молекули.

За реакциониот систем со состојба микрофлуид и со комп-
летно микромешање, досегот на реакцијата се пресметува со
примена на равенката за дизајн на идеален CSTR, а тоа е молски-
от биланс на реактантот (за простите реакциони системи) или
молските биланси на сите учесници (за комплексните реакции).
Според тоа, сè што е потребно е кинетиката на хомогената реак-
ција (проста или комплексна) и равенката за дизајн. Моделот на
протекувањето со идеално микромешање, од друга страна, и
понатаму се претставува со експоненцијалната распределба на
времето на задржување – макроскопската информација за RTD.



Сл. 13. Протекување на микрофлуид (а) и макрофлуид (б)
во идеален CSTR

Сега ќе разгледаме **идеален CSTR во кој протечекува флуид во состојба на макрофлуид** (сл. 13-б). Бидејќи реактантот A во реакторот влегува во групи молекули или агрегати, неговата концентрација во агрегатите штом ќе влезат во реакторот не опаѓа нагло на пониска вредност како кога состојбата на флуидот е микрофлуид! Во овој случај секој агрегат се движи, минува низ реакторот по некоја своја патека и се однесува како мал шаржен реактор внатре во кој молекулите се мешаат на микроскопско ниво. Според тоа, концентрацијата на реактантот во

таков агрегат ќе се намалува на ист начин како што би се намалувала во шаржен реактор! Молекулите на реактантот во агрегатите во макрофлуидот не го губат својот идентитет, тие се истите што го формираат агрегатот, нивната старост е позната и е иста како на агрегатот, а внатре во него нивниот број се намалува поради случувањето на реакцијата! Значи, агрегатите го задржуваат својот идентитет додека престојуваат во реакционата средина (на пример агрегатите макроеlementи обележени со 1 и 2 на сликата 13-б), нивната историја и старост се познати, а колку долго ќе престојуваат во реакторот ќе зависи од патеката по која ќе поминуваат низ него сè додека не го напуштат. Овој систем е слика за **протечевање на целосно сегрегирани (макро)-флуид со максимален степен на макромешање**.

За ваков проточен систем досегот на реакцијата, односно излезната конверзија на реактантот, веќе не може да се пресмета само со равенката за дизајн на идеален CSTR. А не може затоа што однесувањето на микрофлуидот и макрофлуидот не е исто! Да замислиме огромен број агрегати – мали шаржни реактори кои во реакторот се мешаат идеално на макроскопско ниво. Досегот на реакцијата во секој агрегат ќе биде различен и ќе зависи само од должината на престојот на индивидуален агрегат во реакторот и, се разбира, од кинетиката. Прашањето е како ќе определиме колкав е досегот на реакцијата или степенот на конверзијата на излезот од реакторот. Одговорот е дека тоа е средна вредност што ќе се добие од различните степени на конверзија (досези на реакција) во сите индивидуални агрегати што ја сочинуваат излезната струја. За да се пресмета таа средна вредност, потребно е да се знае структурата на излезната струја од аспект на распределба на времето на задржување. Бескрајната сума на производите од удели на агрегати со еднакво време на задржување и степен на конверзија што би се постигнала во шаржен реактор за време на реакција еднакво на тоа време на задржување, е средната вредност на конверзијата постигната во идеален CSTR во кој протекува целосно сегрегирани флуид. Математичката формулација за ова случување е **равенка за перформанса на идеален CSTR со макрофлуид**, а тоа е покажаната равенка (69) односно (70). Во овие равенки функцијата $E(t)$ се заменува со RTD за идеален CSTR.

На ова место неминовно се наметнува констатацијата дека **равенките (69) односно (70) имаат значење на модел!** Тие немаат ограничување ниту во поглед на кинетиката на реакцијата ниту во поглед на начинот на протекувањето (идеално или неидеално): се однесуваат на секоја кинетика, а единствениот услов е да протекува целосно сегрегирани флуид (макрофлуид). Дополнителна потребна информација е распределбата на времето на задржување во разгледуван проточен систем.

Од прикажаната анализа на идеалните реактори со струење на микрофлуид и со сегрегирани струење, треба да се констатира дека информацијата за состојбата на флуидот е потребна само за проточниот реактор со идеално мешање.

Меѓутоа, сигурно е дека **за секој проточен реактор со неидеално протекување** (реален реактор), покрај кинетиката и RTD, неопходна информација за моделирање на протекувањето и за пресметка на перформансата на реакторот ќе биде и **нивото на мешање и состојбата на флуидот**. Оваа информација е едниот аспект на карактеристиките на мешањето и е вклучена во равенките (69) и (70). Значи, тие равенки се релацијата помеѓу RTD и состојбата на флуидот и нивото на мешање. Другиот аспект е **историјата на мешањето**, која исто така може да има одредено влијание врз перформансата на реакторот. За тоа како таа се поврзува со RTD, состојбата на флуидот и нивото на мешањето во реакционите системи, ќе стане збор откако ќе биде опишано што се подразбира под термините **рано и касно мешање**.

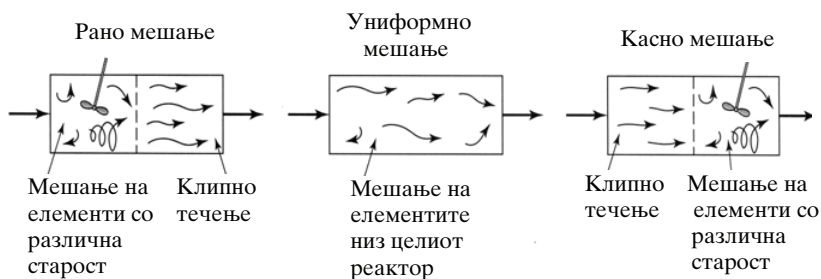
6.3. Рано и касно мешање: Историја на мешањето

За да се опише однесувањето на реактивен систем во некој од проточните неидеални реактори, веќе беше кажано, покрај кинетиката на реакцијата е потребно да се направи релација помеѓу двата битни фактора при карактеризација на струењето, а тоа се распределбата на времето на задржување и карактеристиките на мешањето. Досега беше воспоставена и разгледувана релацијата помеѓу RTD и една од карактеристиките на мешањето, онаа која се однесува на состојбата на флуидот и нивото на мешањето (двата екстрема на микромешање). Оваа

релација е во основата на равенките (69)/(70) со кои математички се опишува перформансата на реакторот во услови на сегрегиранио струење. Но на одреден начин и досега станало збор и за другата карактеристика на мешањето, онаа која се однесува на историјата на мешањето, односно дали тоа се случува порано или подоцна. Веќе имавме прилика, низ примерот во поглавјето 4.1.1, да разбереме дека во дадени ситуации (реакции со $n \neq 1$) распоредот (и големината) на зоните со мешање може да биде битен фактор за перформансата на реакторот. Со други зборови, не е сеедно дали мешањето во реален реактор ќе се случува порано или подоцна. Во анализираниот пример реакционата смеса беше разгледувана како микрофлуид. Дали распоредот на зоните ќе влијаеше на ист начин ако состојбата на флуидот се разгледуваше како макрофлуид?! Одговор на ова прашање може да се бара откако ќе се дефинира општ случај за рано и касно мешање, а дури потоа да се разгледува релацијата *карактеристички на мешање (состојба на флуид/ниво на мешање и историја на мешање) – распределба на време на задржување*.

6.3.1. Општ случај на рано и касно мешање

На сликата 14 се прикажани три можности за историјата на мешањето во проточен еднофазен систем. Елементите на флуидот можат да се мешаат помеѓу себе порано или подоцна како што се движат низ садот односно реакторот. На оваа слика е прикажан замислен реален реактор во кој: (а) елементите со различна старост најнапред се мешаат, а потоа протекуваат без да се мешаат (со клипно течење); (б) мешањето на елементите на флуидот е униформно низ целиот реактор; (в) елементите од флуидот со различна старост прво се движат низ реакторот без да се мешаат (клипно течење), а откако ќе поминат дел од реакторот, влегуваат во зона каде добро се мешаат. Значи, во случајот под (а) станува збор за *рано мешање*, додека во случајот под (в) станува збор за *касно мешање*. Случајот под (б) треба да покаже дека состојбата на флуидот и нивото на мешање се битните карактеристики во протоците со униформно мешање. Овој случај би можел да значи најрано можно мешање на микрофлуид или максимален степен на макромешање.



Сл. 14. Примери за рано и касно мешање

Историјата на мешањето, рано или касно, има мал ефект врз општото однесување на еднофазен проточен систем. Меѓутоа, за системите со две влезни струи (на пример две реактантни струи) историјата на мешањето може да биде многу важна. Кога мешањето се случува рано, значи дека реактантите се мешаат добро уште на влезот во реакторот и потоа имаат доволно време за реакција. Но ако двете реактантни струи протекуваат низ реакторот без мешање сè до неговиот излез, значи дека мешањето се случува касно и дека реактантите немаат доволно време за реакција.

Двајта екстрема – рано и касно мешање (историја на мешањето), се познати како **максимум измешаност** и **комплетна сегрегација**. Кога микромешањето се случува кога е најрано можно, станува збор за комплетно мешање или максимална измешаност, односно флуидот е комплетна дисперзија. Кога микромешањето се случува кога е најдоцна можно, состојбата на флуидот е комплетна сегрегација. Следното што треба да го направиме е да ја побараме релацијата помеѓу состојбата на флуидот/ниво на мешање/историјата на мешање и распределбата на времето на задржување во идеалните и реалните реактори.

6.3.2. Историја на мешање и идеалните реактори

Идеален CSTR. Тоа е реакторот со комплетно мешање и сè што е важно е дали комплетно се меша флуид со состојба микрофлуид или флуид со состојба макрофлуид. Дури и состојбата на флуидот во овој тип реактор престанува да биде фактор

ако реакцијата што се случува во него е со линеарна кинетика (реакција од прв ред). Значи, состојбата на флуидот во идеалниот CSTR е важна дополнителна информација само за реакциите со ред различен од единица.

Историјата пак на мешањето, т.е. раното или касно мешање, може да се поврзе само со состојбата на флуидот на влезот и излезот од реакторот, но таа нема да има влијание врз перформансата на реакторот. Што значи тоа? 1) Ако микрофлуид е влезната смеса во идеалниот CSTR, тоа значи дека комплетното или идеалното мешање на молекуларно ниво се случува кога е најрано можно. Во реакторот мешањето е максимално и тоа е едниот екстрем на микромешањето, односно едниот екстрем на историјата на мешањето. 2) Ако сега влезната смеса во реакторот со идеално мешање е макрофлуид, тогаш комплетното мешање се случува најрано, но на макроскопско ниво. Во реакторот се случува униформна распределба на глобули/агрегати, односно макроеlementи, со различна старост. Ова е другиот екстрем на микромешањето или другиот екстрем на историјата на мешањето, и го нарекуваме комплетна сегрегација. Бидејќи мешањето го поврзуваме со типот на реакторот, станува збор за максимален степен на макромешање, додека мешањето на микроскопско ниво е најкасно можно на излезот од реакторот кога реакцијата веќе завршила. Заклучок е дека и во двата случаја *за перформансата на идеален CSTR, за реакции со $n \neq 1$, нема да одлучува најраното или најкасното мешање, туку ќе одлучува состојбата на флуидот внатре во реакторот каде што се случува реакцијата*. Од друга страна, распределбата на времето на задржување во овој тип реактор, веќе знаеме, ќе биде иста без разлика на состојбата на флуидот во него, а тоа е опаѓачката експоненцијална $E(t)$. Перформансата на реакторот за состојба микрофлуид се пресметува со примена на материјалниот биланс (равенката за дизајн на идеален CSTR), додека за макрофлуидите се користат равенките (69) или (70).

Идеален цевен реактор, PFR. Тоа е реактор чија распределба на време на задржување е претставена со пик, што значи дека не постои никакво мешање на елементите од флуидот со различна старост ни на какво било ниво, односно струењето е

клипно течење. Затоа состојбата на флуидот нема влијание врз перформансата на реакторот. Што се однесува до историјата на мешањето во овој тип идеален реактор, не можеме да зборуваме за рано или касно мешање, ако типот на струењето низ него не подразбира какво било мешање. Според тоа, **нишџу сосџојбаџа на флуидоџ нџџу исџоријаџа на мешањето немааџ никакво значење за џерформансаџа на PFR**. Сџ што е потребно за определувањето на перформансата на овој тип реактор е материјалниот биланс (равенката за дизајн), додека RTD е тука само за да се потврди клипното течење.

Реакџор со ламинарно џечење. Тоа е реактор во кој протекувањето на флуидот се карактеризира со параболична распределба на брзини. Елементите од флуидот се тенки цилиндрични слоеви кои се движат (лизгаат) еден покрај друг со различна брзина. Не постои никакво мешање ниту во радијална ниту во аксијална насока. Распределбата на времето на задржување е резултат на распределбата на брзини. Значи, и за овој тип реактор, односно **за ламинарно џечење, нџџу една од каракџерисџикиџе на мешањето нема влијание врз џерформансаџа на реакџороџ**, затоа што едноставно нема мешање ни на какво било ниво!

Поврзувањето на двете карактеристики на мешањето, степенот на сегрегација и историјата на мешањето, беше потребно само за да се покаже дека **исџоријаџа на мешањето нема никаква важносџ врз џерформансаџа на идеалниџе реакџори**! Само во идеалниот CSTR единствено беше важен степенот на сегрегација, и тоа за реакциите со $n \neq 1$! Консеквентно, релацијата помеѓу раното или касното мешање заедно со степенот на сегрегација и распределбата на времето на задржување има смисла само за реалните реактори со структура на струење која не е ниту само идеално мешање ниту само клипно течење, ниту пак ламинарно течење.

6.3.3. Историја на мешање и реалните реактори

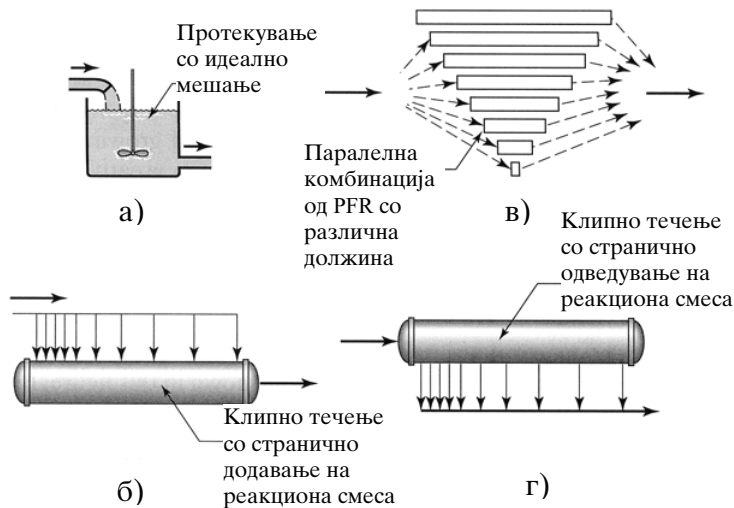
Пик-распределбата за PFR е уникатна: една RTD, еден модел на протекување! Ако за некој реален реактор со мерење се добие RTD речиси како пик, тогаш за тој реактор усвојуваме

клипно течење, при што степенот на сегрегација и историјата на мешањето нема да имаат значаен ефект врз конверзијата. Но ако добиеме RTD од експоненцијален тип, не ќе можеме со сигурност да тврдиме дека станува збор за протекување со мешање. Зошто? Да се потсетиме на примерот од поглавјето 4.1.1, низ кој откривме дека двата разгледувани модела во реален реактор даваат иста RTD! За опишување на протекувањето беа усвоени две структури кои претставуваа комбинација од зона со комплетно мешање и зона со клипно течење, односно едната структура беше со рано и другата со касно мешање. Распределбата на времето на задржување беше иста и со експоненцијален карактер, а се покажа дека историјата на мешањето (редоследот на зоните) е важна за излезната конверзија од реакторот (перформансата)!

Произлегува дека секое протекување има своја, единствена и јасно дефинирана RTD, но не и обратно. Некоја RTD не мора да дефинира единствена структура на струја, таа може да се однесува на различни начини на протекување (различни модели на протекување), некои со рано, други со касно мешање (како што беше експоненцијалната RTD). Оттука, **реакториите кои даваат RTD со експоненцијален карактер или некоја арбитрарна, но не ѝ е, мора да бидат анализирани и од аспект на историјата на мешањето**. Па да започнеме со анализата на експоненцијалната RTD и потоа да разгледаме друга, арбитрарна RTD!

Експоненцијална RTD. На сликата 15 се прикажани структури на протекување кои даваат иста RTD како за идеален CSTR. Случајот а) е идеален CSTR, тоа е случај со најрано можно микромешање. Случајот б) е реален реактор со протекување кое подразбира клипно течење во цевен реактор со странично додавање на свежа реакциона смеса. Местата на кои се додава смесата се избрани така да дадат експоненцијална RTD на идеален CSTR. Станува збор за моментално, најрано можно микромешање во радијална насока со елементите на флуидот со различна старост. Случајот в) е реален реактор замислен како паралелна комбинација од идеални цевни реактори со различна должина, избрани така да ја следат експоненцијалната RTD на идеалниот CSTR! Бидејќи е во прашање клипно течење, мешањето се случува најдоцна што може, т.е. на излезот од реакто-

рот. Случајот г) е реален реактор со протекување кое подразбира клипно течење во цевен реактор со странично извлекување на флуидот (реакционата смес) и формирање излезна струја. Местата на кои се извлекува флуидот се избрани така да дадат иста експоненцијална RTD како за идеален CSTR, додека мешањето е најкасно можно, т.е. на излезот од реакторот при формирањето на излезната струја. Значи, во случаите а) и б) зборуваме за најрано можно микромешање на елементи од флуидот што влегуваат во реакторот со оние што се внатре и се со различна старост, додека во случаите под в) и г) зборуваме за најкасно можно микромешање на елементи од флуидот со различна старост. Сега да ја поврземе историјата на мешањето со состојбата на флуидот и нивото на мешање: **најрано можно микромешање** се добива со моделите на протекување опишани под а) и б), кога состојбата на флуидот е **микрофлуид**, додека **најкасно можно микромешање** имаме во случаите в) и г), кога состојбата на флуидот е **макрофлуид**! Со оваа анализа се покажаа двата екстрема на историјата на мешањето во релација со двата екстрема на микромешањето.



Сл. 15. Четири структури на протекување со опаѓачка RTD:

- а) и б) протекување со најрано можно микромешање;
- в) и г) протекување со најкасно можно микромешање

Како заклучок, истата експоненцијална RTD може да се однесува на различни модели на протекување, затоа само RTD не е доволна да се определи перформансата на реакторот. Ќе бидат битни состојбата на флуидот и историјата на мешањето, а во функција од нивната релација ќе се креираат математички модели со кои ќе се пресметува перформансата на реакторот. За случаите в) и г) може да се примени равенката (69) или (70), но како ќе се пресмета конверзијата во случајот б)? Ќе биде потребно математички да се опише струењето со максимална измешаност, односно ќе биде потребен нов модел.

Арбитрарна RTD. Ако сега во случаите б), в) и г) од сликата 15 ја промениме конфигурацијата на замислените реактори, ќе се добие некоја **арбитрарна RTD**, опаѓачка или растечко-опаѓачка $E(t)$, која нема да нè потсетува на експоненцијалната $E(t)$ за идеален CSTR! За случаите б) и г) ова ќе значи дека влезовите односно излезите треба да се изберат така да одговараат на RTD мерена во реален реактор, додека во случајот в) таква RTD се постигнува со промена на должината на цевките во паралелна комбинација со идеални PFR. И покрај арбитрарната RTD, и за новите **варијантите на случаите в) и г) ќе сѐ останува збор за клипно течење на макрофлуид со најкасно можно микромешање**. За дадена реакција во реален реактор со ваква RTD, излезната конверзија се пресметува со равенките (69) или (70). Во случајот б) и за новата варијанта со арбитрарна RTD станува збор за протекување на **микрофлуид со најрано можно микромешање**. Повторно, потребен е нов математички модел за да се опише ваков начин на струење.

Од прикажаните релации помеѓу карактеристиките на мешањето и распределбата на времето на задржување произлегува дека се потребни две математички форми со кои ќе се опишат екстремните ситуации на неидеално протекување:

– едната математичка форма ќе се однесува на најкасно можно микромешање или дека нема мешање на микроскала помеѓу елементи со различна старост во реакторот, се остварува **комплетна сегрегација**,

– другата математичка форма ќе се однесува на најрано можно микромешање на елементи со различна старост, се остварува комплетна дисперзија, или **максимум измешаност**.

Двете математички форми се двата модела без параметри: **сегрегациониот модел** и **моделот со максимум измешаност**.

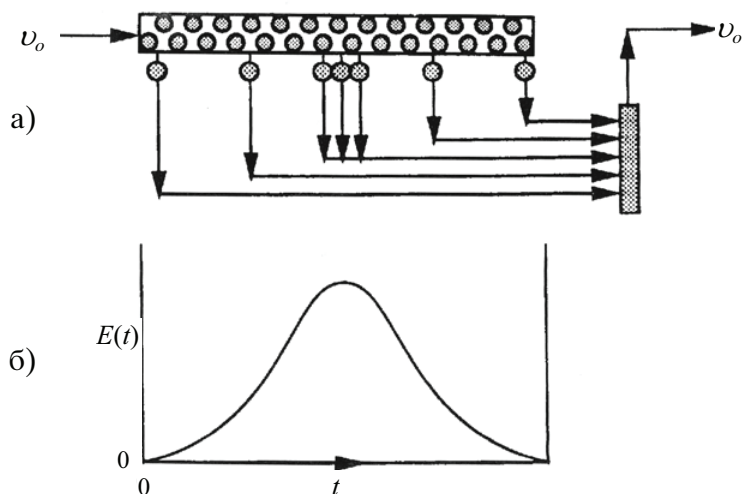
6.4. Сегрегационен модел (Segregated-Flow Reactor Model, SFM)

Сегрегациониот модел ги вклучува следниве претпоставки: состојбата на флуидот е **макрофлуид**; моделот (структурата) на струењето е **сегрегационо струење**; ако постои мешање, тоа е **мешање на макроскопско ниво**; и **микроскопското мешање е најкасно можно**. Бидејќи станува збор за екстремите на микромешањето и историјата на мешањето, ова е модел со микромешање и го дава едниот од двата екстрема за перформансата на неидеалните реактори.

Кај идеалните реактори, согласно со анализата во поглавјето 6.2, концептот за сегрегационо струење има смисла само за идеалниот CSTR. За да се опише **сегрегациониот модел**, прво се избира овој реактор затоа што примената на концептите за квалитетот на мешањето најлесно може да се долови во овој тип реактор: се замислува дека низ реакторот протекува склоп од глобули (макроелементи) (сл. 13-б) кои го задржуваат својот идентитет, т.е. тие не разменуваат маса (реактантни или продуктни молекули) помеѓу себе додека престојуваат заедно во реакционата средина, а нивното време на задржување во реакторот е различно. Во овој тип реактор **целосно сегрегациониот флуид се меша на макроскопско ниво** и тоа мешање е комплетно. Распределбата на времето на задржување е континуираната експоненцијална зависност (37). Ако реакторот од резервоарски тип со мешање со макрофлуид се однесува како неидеален реактор, ќе се разликува од идеалниот реактор во RTD!

Но не мора реалните реактори да се од резервоарски тип со мешање за да се случува сегрегационо струење. И во цевните

реактори и во реакторите од колонски тип може да се случува сегрегирано струење, комплетно или делумно. Ова ќе зависи (1) за еднофазните реакциони системи од особините на флуидот и начинот на мешањето (присуство на прегради, мешачи и сл.) и (2) за двофазните системи пред сè од начинот како се обезбедува контактот помеѓу фазите. Затоа **сегрегациониот модел во континуиран проточен систем без мешање** може да се опише и со клипно течење во цевен реактор, но замислено на поинаков начин. На сликата 16 шематски е претставено сегрегирано струење во цевен PFR со странични одводи и RTD за такво замислено струење, идентична со RTD за неидеален (реален) реактор.



Сл. 16. Сегрегационен модел во проточен реактор без мешање:
а) модел на протекување и б) RTD

Како што се гледа од сликата 16-а), клипното течење низ реакторот е комбинирано со странично (на различни места) извлекување на макроеlementи (мали шаржни реактори) од флуидот, кои потоа, надвор од реакторот, се мешаат заедно и ја формираат излезната струја. Страничното извлекување на елементите од флуидот е такво да даде функција на RTD како на сликата 16-б): ова имплицира дека положбата на страничните изводи го определува специфичното време на задржување на

уделите од елементите во реакторот. Уделот на извлечената количина елементи на одредена положба е со исто време на задржување! Елементите извлечени од реакторот блиску до неговиот влез се со најкусо време на задржување и се однесуваат како оние елементи во реален реактор кои брзо протрчуваат низ него. Оваа појава, физички, е создавање канали во цевниот реактор. Елементите кои подолго патуваат/престојуваат во реакторот пред да бидат странично извлечени се со подолго време на задржување. Колкави се уделите на елементите со различно време на задржување ќе зависи од сегрегираното струење во реалниот реактор, кој се обидуваме да го опишеме со неговата функција на RTD. Затоа сликата 16-б) е една можност за **сегрегирано струење во реален цевен реактор** (без механичко мешање), која покажува дека уделите на групите елементи со исто време на задржување се зголемуваат па намалуваат како што се зголемува времето на задржување (забележи ја густината на изводите на сликата 16-а)!); најмали се уделите на елементите со најкусо време на задржување, но и на елементите со најдолго време на задржување (појава на мртви зони). Ако се споредат сликата 15-г) со $E(t)$ како за идеален CSTR и сликите 16-а) и 16-б), ќе се констатира дека во двата случаја се работи за сегрегирано струење, но со различни RTD! Исто така беше кажано дека за пресметка на перформансата на таков реактор ќе се применат равенките (69) или (70)! Ова значи дека овие равенки се сегрегациониот модел!

Намерата овие равенки да се изведат порано, во поглавјето 4, беше само за да се покаже како ќе се пресмета перформансата на реакторот директно од податоците за RTD и од кинетиката. Ограничувањето се однесуваше на структурата на протекувањето, т.е. мораше да биде исполнета претпоставката дека флуидот што струи го сочинуваат макроеlementи! Сега можеме да кажеме дека ова ограничување е исполнување на претпоставката за комплетна сегрегација. Но целта на поглавјето 4 беше и да се покаже дека *кинетиката и RTD се доволни само за линеарни процеси*, но дека тоа не е случај со нелинеарните процеси кога се потребни дополнителни информации за карактеристиките на мешањето. Во ова поглавје ќе ги пренесеме тие равенки и ќе ги примениме на идеални и неидеални реактори. Значи:

Сегрегациониот модел е математичко опишување на перформансите на проточен реактор со примена на моделот за сегрегирано струење. За простите реакциони системи за перформанса на реакторот главно се применува степенот на конверзија, додека за сложените системи распределбата на продуктите.

Определувањето на степенот на конверзија во излезната струја од реакторот во кој реакционата смеса протекувала како сегрегиран флуид значи да се определи **среден степен на конверзија**. Ова е така затоа што секој макроелемент дејствува како мал шаржен реактор со свое време на задржување во реакторот. Во излезната струја ќе се најдат макроелементи со различна старост и, консеквентно, со различен степен на конверзија, соодветен на времето на реакција во поединечен елемент. Според тоа, концентрацијата на учесниците во реакцијата и степенот на конверзија на избраниот или единствен реактант, во секој од тие макроелементи, ќе бидат функција од тоа колку долго елементот се задржал во реакторот, а тоа време пак е еднакво на времето на реакција во шаржниот реактор претставен од тој елемент. Од RTD се определуваат уделите на елементите со време на задржување помеѓу t и $t + dt$ (удел = $E(t)dt$), додека концентрациите во тие елементи се изразуваат со примена на равенката за дизајн на шаржен реактор и кинетиката на реакцијата.

Средната концентрација во однос на кој било учесник во реакцијата и **средниот степен на конверзија** во излезната струја ќе се определат како сума на производите на уделите на елементите со исто време на задржување и концентрацијата која одговара на тоа време на реакција. Во однос на реактантот A , за средната концентрација и средниот степен на конверзија се добиени равенките:

$$\frac{\bar{C}_A}{C_{Ao}} = 1 - \bar{X} = \int_0^{\infty} \left(\frac{C_A(t)}{C_{Ao}} \right)_{\text{шаржен реактор}} \cdot E(t) dt \quad (69)$$

или

$$\bar{X} = 1 - \frac{\bar{C}_A}{C_{Ao}} = \int_0^{\infty} \underbrace{X(t)}_{\text{шаржен реактор}} \cdot E(t) dt \quad (70)$$

Равенките (69) и (70) го претставуваат сегрегациониот модел за проточен реактор. За пресметување на средната концентрација или на средната конверзија во излезната струја од реакторот треба да се познати само $C_A(t)/C_{Ao}$ или $X(t)$ за шаржен реактор и распределбата на времето на задржување $E(t)$.

Значи, ако ги имаме RTD и брзинскиот израз во околнината на сегрегирано струење, имаме доволно информации за да ја пресметаме перформансата на реакторот!

Како што може да се заклучи, сегрегациониот модел нема параметри за нагудување, едноставен е, но има ограничување: ќе се примени само за сегрегирано струење со или без макроскопско мешање! Сега се поставува прашањето како ќе знаеме дали струењето е сегрегирано. Иста RTD може да отсликува различни структури на протекување (види 6.3.3, сл. 15)! Степенот на сегрегацијата зависи од природата на флуидот, од бројот на фази во системот, од условите на работа на реакторот и друго. Сепак ќе располагаме со минимум информации со кои ќе можеме да го избираме сегрегациониот модел за пресметка или анализа на перформансата на неидеалните реактори. Но тоа што е важно е да се потсетиме дека ова е едниот модел соодветен на едната екстремна ситуација во неидеалните реактори – комплетната сегрегација. Во таа смисла би требало да биде избран за да се пресметаат двете граници за перформансата на реакторот.

6.4.1. Сегрегациониот модел и идеален CSTR

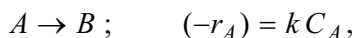
Да видиме како ќе ги примениме изразите (69) или (70) за пресметка на излезниот ефект од реакција случена во идеален CSTR. Заради споредба, покрај сегрегациониот модел за макрофлуид во CSTR, ќе биде разгледано и протекувањето со идеално мешање на микрофлуид. И во двете варијанти за состојбата на флуидот во реакторот (макрофлуид или микрофлуид), без разлика на кинетиката на реакцијата што ќе се случува во реакто-

рот, функцијата на RTD ќе биде иста, а тоа е експоненцијалната зависност $E(t)$ претставена со изразот:

$$E(t) = \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (37)$$

Реакција од прв ред, $(-r_A) = k C_A$

За примена на сегрегациониот модел за пресметка на перформансата на реакторот, прво треба да ја определиме зависноста $C_A(t)$ или $X(t)$ како во шаржен реактор. За иреверзибилна реакција од прв ред, со следната стехиометрија и кинетика,



добиена е равенката (71):

$$\begin{aligned} -\frac{dC_A}{dt} &= (-r_A) = k C_A; & \frac{dX}{dt} &= k(1-X) \\ C_A(t) &= C_{Ao} \exp(-k \cdot t) \\ \frac{C_A(t)}{C_{Ao}} &= \exp(-k \cdot t) = e^{-kt} \end{aligned} \quad (71)$$

или

$$X(t) = 1 - \exp(-k \cdot t) = 1 - e^{-kt}. \quad (71_1)$$

Сега равенките (37) и (71) се заменуваат во равенката (69), се извршува интегрирањето и за средната концентрација во излезната струја од идеален CSTR со сегрегирано струење се добива:

$$\begin{aligned} \frac{\bar{C}_A}{C_{Ao}} &= \int_0^\infty \left(\frac{C_A(t)}{C_{Ao}} \right)_{\text{шаржен реактор}} \cdot E(t) dt \\ &= \int_0^\infty e^{-kt} \cdot \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau} dt \\ \frac{\bar{C}_A}{C_{Ao}} &= \frac{1}{1+k\tau} \end{aligned} \quad (77)$$

или

$$\begin{aligned}
 \bar{X} &= \int_0^{\infty} (X(t)) \cdot E(t) dt \\
 &\quad \text{шаржен} \\
 &\quad \text{реактор} \\
 &= \int_0^{\infty} (1 - e^{-kt}) \cdot \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau} dt = 1 - \int_0^{\infty} e^{-kt} \cdot \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau} dt \\
 \bar{X} &= \frac{kt}{1+kt}.
 \end{aligned} \tag{77_1}$$

Изразите (77) ја претставуваат пресметаната перформанса со сегрегациониот модел на идеален CSTR со комилејно макромешање за реакција од прв ред.

Заради споредба, да видиме каков е изразот за излезната концентрација или излезната конверзија од идеален CSTR со струење на микрофлуид, во кој се случува реакција од прв ред:

Со комбинирање на равенката за дизајн (молски биланс) на идеален CSTR, брзинскиот израз и стехиометријата, за излезната концентрација, или излезниот степен на конверзија, ќе го добијеме следниов резултат:

Равенка за дизајн:

$$\tau = \frac{C_{Ao} - C_A}{(-r_A)} \quad \text{или} \quad \frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X}{(-r_A)}.$$

Комбинација:

$$\tau = \frac{C_{Ao} - C_A}{k C_A} \quad \text{или} \quad \frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X}{k C_{Ao} (1 - X)}; \quad k\tau = \frac{X}{(1 - X)}.$$

Резултат:
$$\frac{C_A}{C_{Ao}} = \frac{1}{1 + k\tau} \quad \text{или} \quad X = \frac{k\tau}{1 + k\tau}.$$

Со овие резултати штотуку се покажа дека **во идеален CSTR за реакција од прв ред**, без разлика дали е претпоставено **комилејно микромешање или пак комилејна сегрегација со максимален степен на макромешање**, се добива иста перформанса на реакторот – **иста е излезната концентрација**, односно **исти е излезниот степен на конверзија**. Со други зборови,

перформансата на идеален CSTR за реакција од прв ред не зависи од степенот на сегрегација, па според тоа сегрегациониот модел може да се користи за пресметување на конверзијата! Причината за ист резултат повторно е линеарниот карактер на кинетиката на реакцијата. Од друга страна, овој резултат треба да имплицира дека и во реалните реактори во кои се случува реакција од прв ред, степенот на сегрегација нема да влијае на перформансата на реакторот, па ќе може да се примени сегрегациониот модел за нејзина пресметка. А сè што е потребно за пресметката е кривата RTD за реакторот и кинетичките параметри на линеарниот брзински израз!

Реакција од нулти ред, $(-r_A) = k$

За да откриеме како ќе изгледа перформансата на идеален CSTR за претпоставките на комплетно микромешање и комплетна сегрегација со макромешање за реакција од нулти ред, ќе ги примениме равенката на молскиот биланс за идеален CSTR (равенката за дизајн) и равенките на сегрегациониот модел:

1) Микрофлуид во CSTR – равенка за дизајн на CSTR:

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{C_{Ao} - C_A}{(-r_A)} & \frac{V}{F_{Ao}} &= \frac{X}{(-r_A)} \\ \tau &= \frac{C_{Ao} - C_A}{k} & \text{или} & \tau = \frac{C_{Ao} X}{k} \\ \frac{C_A}{C_{Ao}} &= 1 - \frac{k\tau}{C_{Ao}} & X &= \frac{k\tau}{C_{Ao}} \end{aligned}$$

2) Макрофлуид во CSTR – сегрегационен модел:

Најнапред да ги побараме зависностите $C_A(t)/C_{Ao}$ и $X(t)$ за реакција од нулти ред во шаржен реактор:

$$\begin{aligned} -\frac{dC_A}{dt} &= (-r_A) = k & C_{Ao} \frac{dX}{dt} &= (-r_A) = k \\ \left(\frac{C_A(t)}{C_{Ao}} \right)_{\text{шаржен}} &= 1 - \frac{kt}{C_{Ao}} & \text{или} & (X(t))_{\text{шаржен}} = \frac{kt}{C_{Ao}} \end{aligned}$$

Вака добиените изрази за шаржен реактор ги заменуваме во равенките (69) и (70) заедно со изразот за $E(t)$ (равенката (37)). По интегрирањето се добива следниов резултат:

$$\frac{\bar{C}_A}{C_{Ao}} = \int_0^{\infty} \left(\frac{C_A(t)}{C_{Ao}} \right)_{\text{шаржен реактор}} \cdot E(t) dt = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{kt}{C_{Ao}} \right) \cdot \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau} dt$$

$$\frac{\bar{C}_A}{C_{Ao}} = 1 - \frac{k\tau}{C_{Ao}} (1 - e^{-C_{Ao}/k\tau}) \quad (78)$$

или

$$\bar{X} = \int_0^{\infty} (X(t))_{\text{шаржен реактор}} \cdot E(t) dt = \int_0^{\infty} \left(\frac{kt}{C_{Ao}} \right) \cdot \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau} dt$$

$$\bar{X} = \frac{k\tau}{C_{Ao}} (1 - e^{-C_{Ao}/k\tau}). \quad (78_1)$$

За реакцијата од нулти ред можеме да заклучиме дека не е сеодно со каков модел на проектување ја определуваме излезната конверзија во идеален CSTR! Разликите се очигледни иако за тој реактор RTD била иста! И ако немаме можност да ја мериме излезната конверзија, тогаш пресметаната со сегрегациониот модел (78₁) ќе биде пониска од пресметаната со моделот за комплетно микромешање. Со други зборови, општиот заклучок би бил дека за реакциите со ред понизок од $n = 1$ секој степен на сегрегација ќе ја намалува излезната конверзија.

Реакција од втори ред, $(-r_A) = k C_A^2$

За реакција со кинетика од втор ред со брзински израз, на пример, $(-r_A) = k C_A^2$, без да го развиваме постапно крајниот резултат, тој ќе изгледа вака:

1) Микрофлуид во CSTR – равенка за дизајн на CSTR:

$$\frac{C_A}{C_{Ao}} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4C_{Ao}k\tau}}{2C_{Ao}k\tau} \quad \text{или} \quad X = 1 - \left(\frac{-1 + \sqrt{1 + 4C_{Ao}k\tau}}{2C_{Ao}k\tau} \right)$$

2) Макрофлуид во CSTR – сегрегационен модел:

– $\frac{C_A(t)}{C_{Ao}}$ во шаржен реактор: $\left(\frac{C_A(t)}{C_{Ao}} \right)_{\text{шаржен реактор}} = \frac{1}{1 + C_{Ao}k\tau}$.

– Примена на равенката (69):

$$\frac{\bar{C}_A}{C_{Ao}} = \int_0^\infty \left(\frac{C_A(t)}{C_{Ao}} \right)_{\text{шаржен реактор}} \cdot E(t) dt = \int_0^\infty \left(\frac{1}{1 + C_{Ao}k\tau} \right) \cdot \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau} dt$$

$$\frac{\bar{C}_A}{C_{Ao}} = \frac{e^{1/C_{Ao}k\tau}}{C_{Ao}k\tau} \text{ei}\left(\frac{1}{C_{Ao}k\tau}\right). \quad (79)$$

Во изразот (79), $\text{ei}\left(\frac{1}{C_{Ao}k\tau}\right)$ претставува интеграл чија вредност е функција само од $\left(\frac{1}{C_{Ao}k\tau}\right)$. Наречен е *експоненцијален интеграл*. Вредностите на интегралот за зададена функција се претставени во бројни табели на интегралите. Тие вредности се секогаш позитивни, помеѓу бесконечна и нула, и опаѓаат со зголемувањето на вредноста на функцијата. Во нашиот случај, вредноста на интегралот опаѓа со зголемувањето на $\left(\frac{1}{C_{Ao}k\tau}\right)$.

Инаку, можат да се применат и други методи за решавање на интегралот во равенката (69)!

Ако за иста вредност на $\left(\frac{1}{C_{Ao}k\tau}\right)$ се споредат вредностите за излезна концентрација, или излезна конверзија, пресметани со равенката за микрофлуид и со равенката (79) **за реакцијата од втор ред**, ќе се покаже дека **степенош на сегрегација има позитивно влијание**. За излезната конверзија се добива повисока вредност во сегрегирано струење иако се работи за ист реактор и иста RTD. Општ заклучок би бил дека за реакциите со ред повисок од $n = 1$ секој степен на сегрегација ќе ја зголеми излезната конверзија.

Од анализа на релацијата: перформанса на реактор (степен на конверзија) – ред на реакција (кинетика) – модел на протекување (комплично микромешање или сегрегационен модел) за идеален CSTR, произлегува следниов заклучок,

$$\begin{aligned} X_{\text{микро-мешање}} &> \bar{X}_{\text{SFM}} ; n < 1 \\ X_{\text{микро-мешање}} &= \bar{X}_{\text{SFM}} ; n = 1 \\ X_{\text{микро-мешање}} &< \bar{X}_{\text{SFM}} ; n > 1 \end{aligned} \quad (80)$$

Со други зборови, перформансата на идеален CSTR за реакциите со ред $n > 1$ се зголемува со зголемувањето на степенот на сегрегација, додека за реакциите со ред $n < 1$ се намалува.

6.4.2. Сегрегациониот модел и идеален PFR

Многу пати досега е кажано што значи идеален цевен реактор (PFR): тоа е реакторот во кој реакционата смеса остварува клипно течење, а клипно течење значи дека не постои никакво мешање помеѓу елементите од флуидот, ни на кое ниво, во аксијална насока. Квалитативниот опис на релацијата помеѓу микрофлуид и макрофлуид во овој тип реактор е дадена во поглавјето 6.2. (Да се потсетиме, состојбата на флуидот или степенот на сегрегација нема влијание врз перформансата на реакторот независно од кинетиката на реакцијата што ќе се случува во него.) Затоа под овој наслов можеме да се определиме да изведеме доказ споредувајќи ја перформансата добиена со примена на сегрегациониот модел и со равенката за дизајн на PFR, за различни редови на реакција одделно, како во случајот со идеален CSTR. Или пак веднаш да се изведе доказ врз основа на својствата на RTD за PFR и на еднаквите изрази за промена на концентрацијата со времето на реакција (шаржен реактор) или со времето на задржување (PFR)!

Најнапред да се потсетиме на функцијата на RTD за PFR и на некои својства на δ -функцијата:

$$E(t) = \delta(t - \tau) \quad (46)$$

$$\begin{aligned} \delta(t - \tau) &= 0; \quad t \neq \tau \\ \delta(t - \tau) &= \infty; \quad t = \tau \end{aligned} \quad (47)$$

$$\int_0^{\infty} E(t) dt = \int_0^{\infty} \delta(t - \tau) dt = 1 \quad (48)$$

Единиичната вредност на равенката (48) може да се изрази и вака:

$$\int_{t_1}^{t_2} \delta(t - \tau) dt = 1; \quad t_1 \leq \tau \leq t_2, \quad (48_1)$$

при што единствено важно, и само тогаш изразот (48₁) ќе има смисла, е вкупното време на задржување во PFR да биде во рамките на границите на интегралот!

Сега ќе воведеме уште едно својство на δ -функцијата, а тоа е:

$$\int_0^{\infty} g(t) \cdot \delta(t - \tau) dt = g(\tau) \quad (81)$$

или

$$\int_{t_1}^{t_2} g(t) \cdot \delta(t - \tau) dt = g(\tau); \quad t_1 \leq \tau \leq t_2. \quad (81_1)$$

Сега да видиме како ќе ги примениме изразите (69) или (70) за пресметка на излезниот ефект од реакторот за реакција случена во идеален PFR. Заради споредба, покрај сегрегациониот модел ќе бидат разгледани и резултатите добиени со равенката за дизајн на PFR (микрофлуид). И во двете варијанти за состојбата на флуидот, макрофлуид или микрофлуид, и без разлика на кинетиката на реакцијата што ќе се случува во реакторот, функцијата на RTD ќе биде иста и е претставена со равенката (46).

Реакција од прв ред, $(-r_A) = k C_A$

Зависностите $C_A(t)$ или $X(t)$ во шаржен реактор за реакција од прв ред се веќе изведени. Тоа се равенките (71):

$$\frac{C_A(t)}{C_{Ao}} = \exp(-k \cdot t) = e^{-kt} \quad (71)$$

ИЛИ

$$X(t) = 1 - \exp(-k \cdot t) = 1 - e^{-kt}. \quad (71_1)$$

Со замена на изразите (46) и (71) во равенката (69) односно (70) и со примена на својството на δ -функцијата прикажано со равенките (81), значи со сегрегациониот модел, се добива следниов резултат:

$$\begin{aligned} \frac{\bar{C}_A}{C_{Ao}} &= \int_0^\infty \left(\frac{C_A(t)}{C_{Ao}} \right)_{\text{шаржен реактор}} \cdot E(t) dt = \int_0^\infty e^{-kt} \cdot \delta(t - \tau) dt \\ \frac{\bar{C}_A}{C_{Ao}} &= e^{-k\tau} \end{aligned} \quad (82)$$

ИЛИ

$$\begin{aligned} \bar{X} &= \int_0^\infty (X(t))_{\text{шаржен реактор}} \cdot E(t) dt = \int_0^\infty (1 - e^{-kt}) \cdot \delta(t - \tau) dt = (1 - e^{-k\tau}) \\ \bar{X} &= (1 - e^{-k\tau}). \end{aligned} \quad (82_1)$$

Сега ќе ја примениме равенката за дизајн на PFR заедно со кинетиката и стехиометријата:

$$\begin{aligned} \tau &= - \int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{(-r_A)} = \int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{kC_A} \quad \text{или} \quad \tau = C_{Ao} \int_0^X \frac{dX}{(-r_A)} = C_{Ao} \int_0^X \frac{dX}{kC_{Ao}(1-X)} \\ \frac{C_A}{C_{Ao}} &= e^{-k\tau} \quad X = 1 - e^{-k\tau} \end{aligned}$$

Се разбира, и не се очекуваше различен резултат од двата модела: **за PFR со реакција од прв ред** (линеарен карактер на кинетиката) и отсуство на какво било мешање во аксијална насока моделите укажуваат на тоа дека **статистичката сегрегација нема влијание на перформансите** на овој реактор. Сè што е потребно да се пресмета излезната конверзија се RTD (за да се потврди дека е PFR) и кинетичките параметри.

Реакција од втор ред, $(-r_A) = k C_A^2$

За реакција со кинетика од втор ред, која се случува во идеален цевен реактор, треба да се покаже дали има или нема разлика во излезниот степен на конверзија ако тој се пресметува со сегрегациониот модел и со равенката за дизајн на PFR!

Најнапред ќе ја пресметаме перформансата на реакторот со примена на равенката за дизајн (молски биланс) за идеален цевен реактор, за PFR:

$$\tau = - \int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{(-r_A)} = \int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{k C_A^2} \quad \text{или} \quad \tau = C_{Ao} \int_0^X \frac{dX}{(-r_A)} = C_{Ao} \int_0^X \frac{dX}{k C_{Ao}^2 (1-X)^2}$$

$$\frac{C_A}{C_{Ao}} = \frac{1}{1 + C_{Ao} k \tau} \quad X = \frac{C_{Ao} k \tau}{1 + C_{Ao} k \tau}$$

За примена на сегрегациониот модел е потребен изразот $C_A(t)/C_{Ao}$ за реакција од втор ред во шаржен реактор. Овој израз е веќе изведен во поглавјето 6.4.1 и го има следниов облик:

$$\left(\frac{C_A(t)}{C_{Ao}} \right)_{\text{шаржен реактор}} = \frac{1}{1 + C_{Ao} k t}.$$

Овој израз го заменуваме во равенката (69) заедно со функцијата $E(t)$ за PFR (равенката (46)) и се добива следниов резултат:

$$\frac{\bar{C}_A}{C_{Ao}} = \int_0^\infty \left(\frac{C_A(t)}{C_{Ao}} \right)_{\text{шаржен реактор}} \cdot E(t) dt = \int_0^\infty \left(\frac{1}{1 + C_{Ao} k t} \right) \delta(t - \tau) dt$$

$$\frac{\bar{C}_A}{C_{Ao}} = \frac{1}{1 + C_{Ao}k\tau}, \quad (83)$$

или преку конверзијата:

$$1 - \bar{X} = \frac{\bar{C}_A}{C_{Ao}} = \int_0^\infty \left(\frac{C_A(t)}{C_{Ao}} \right)_{\text{шаржен реактор}} \cdot E(t) dt = \int_0^\infty \left(\frac{1}{1 + C_{Ao}kt} \right) \cdot \delta(t - \tau) dt$$

$$1 - \bar{X} = \frac{1}{1 + C_{Ao}k\tau} \quad \text{или} \quad \bar{X} = \frac{C_{Ao}k\tau}{1 + C_{Ao}k\tau}. \quad (83_1)$$

Резултатот за перформансата на реакторот добиен со двајта модела на струењето за реакција од виор ред случена во PFR е ист! Ист беше резултатот и за реакцијата од прв ред! **Заклучок е дека степенот на сегрегација нема да има влијание врз перформансата на овој тип реактор за кој било ред на реакција!**

Заклучоци:

1) Во идеален CSTR состојбата на флуидот или степенот на сегрегација има влијание врз перформансата на реакторот за секој ред на реакција освен за линеарна кинетика. Според тоа, сè што е потребно за реакциите од прв ред е кинетиката и равенката за дизајн, без разлика на степенот на сегрегација! За реакциите со ред $n \neq 1$ е потребно да се дефинира структурата на струјата (микрофлуид или макрофлуид), а за пресметка на перформансата со сегрегациониот модел покрај кинетиката е потребна и RTD за идеален CSTR. И, како што беше покажано со релациите (80), со сегрегационо струење, за реакциите со $n > 1$ се добива повисок степен на конверзија, додека за реакциите со $n < 1$ понизок степен на конверзија, споредено со степенот на конверзија што се добива кога истите реакции би се случиле во микрофлуид!

2) За идеалниот цевен реактор, PFR, се покажа дека степенот на сегрегација нема влијание врз неговата перформанса без разлика на редот на реакцијата, односно и тогаш кога е $n \neq 1$. Примената на сегрегациониот модел или на материјал-

ниот биланс (равенката за дизајн на PFR) за секој ред на реакција дава иста излезната конверзија, бидејќи клипното течење е тоа кое на секој елемент од реакционата смеса, без разлика дали е макроскопски или микроскопски, му обезбедува исто време на задржување во реакторот.

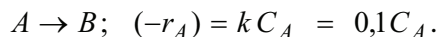
3) Заедничко за двајца типични идеални реактори е дека за реакција од прв ред перформансите пресметана од материјалниот биланс (равенките за дизајн) или со сегрегациониот модел е иста. Перформансата не зависи од тоа дали струењето е на микрофлуид или на сегрегиран (макро)флуид.

4) Од заклучокот 3 произлегува важната консеквенција, а тоа е дека за пресметување на перформансите на реален реактор во кој би се случувала реакција од прв ред првиот модел што би го избрале би бил сегрегациониот модел, бидејќи е наједноставен и сè што е потребно за негова примена е RTD за тој реален реактор и кинетичките параметри за линеарниот брзински израз.

5) За реакции во реален неидеален реактор со $n \neq 1$ примената на сегрегациониот модел е со иста методологија како за идеалните реактори: ќе ги примениме равенките (69) или (70) со позната RTD за тој реактор и познат кинетички израз. Дали сегрегациониот модел ќе одговара на реалноста, тоа е друго прашање. Одговорот ќе мора да се бара во проверка на перформансата со друг модел на протекување и други карактеристики на мешање, при што, да се потсетиме, RTD останува иста!

6.4.3. Пример за пресметка на средната конверзија во неидеален реактор со примена на сегрегациониот модел

Во овој пример треба да се пресмета средна конверзија за реакција од прв ред која се случува во неидеален реактор чија RTD е определена преку мерење на концентрацијата на пулсно додаден трасер (податоците за $E(t)$ да се земат од примерот во поглавјето 2.1.1). Реакцијата се одвива во течна фаза на 320 K, иреверзибилна е и со брзинска константа од $0,1 \text{ min}^{-1}$:



Да се претпостави дека низ реакторот протекува целосно сегрегирани реакциона смеса. Пресметаното средно време на задржување во реакторот е $\tau = 5,18 \text{ min}$ (податокот е од примерот од поглавјето 2.2.2.3).

Иако во примерот во поглавјето 4 излезната конверзија е пресметувана со сегрегациониот модел за реакција од прв ред во неидеален реактор, целта на овој пример е да се покаже како проблемот ќе се реши со примена на солвер за диференцијални равенки наместо со нумеричка интеграција.

Решение:

Согласно со сегрегациониот модел, реакционата смеса низ реакторот протекува со структура на макроеlementи кои дејствуваат како мали шаржни реактори. Равенката за дизајн на шаржен реактор ја применуваме за секој елемент. И бидејќи сакаме проблемот да го решиме со примена на солвер за диференцијални равенки, равенката за дизајн на шаржен реактор ќе ја примениме во диференцијална форма:

$$-\frac{dC_A}{dt} = (-r_A) = k C_A$$

$$\frac{dX}{dt} = k(1 - X) \quad (84)$$

Ако се определиме за пресметка на средна конверзија, тогаш ќе ни треба и диференцијалната форма на равенката (70):

$$\bar{X} = \int_0^{\infty} \underbrace{X(t)}_{\text{шаржен реактор}} \cdot E(t) dt \quad (70)$$

$$\frac{d\bar{X}}{dt} = \underbrace{X(t)}_{\text{шаржен реактор}} \cdot E(t) \quad (85)$$

Во солверот за диференцијални равенки, на пример во софтверскиот пакет POLYMATH, се внесува диференцијалната равенка (85), додека за $X(t)_{\text{шаржен}}$ можеме да ја внесеме експлицитната форма,

$$X(t) = 1 - \exp(-k \cdot t) = 1 - e^{-kt} \quad (71_1)$$

или пак равенката (84).

Ако се определиме за системот од двете диференцијални равенки, следното што е потребно е експлицитен израз за кривата $E(t)$. Податоците од примерот во поглавјето 2.1.1 ги обработуваме со регресиона анализа, исто така од POLYMATH. Кривата $E(t)$ прикажана на графикот 2 во примерот во поглавјето 2.1.1 не одговара ниту на $E(t)$ за идеален CSTR ниту на $E(t)$ за идеален цевен реактор, PFR! Од друга страна, за обработка на табеларните податоци за $E(t)$ ќе биде потребен модел за експлицитен израз. Може да се проба со различни форми. Изразот со кој се добиени добри сложувања на експерименталната и пресметаната крива е:

$$E(t) = a \exp(-((t-b)/c)^2) + d \exp(-((t-e)/f)^2).$$

Коефициентите во изразот се дадени во извештајот од POLYMATH.

Резултатите од примена на регресиона анализа со цел изведба на експлицитен израз за $E(t)$ се следниве:

1) Податоци за $E(t)$:

t (min)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14
$E(t)$ (min ⁻¹)	0	0,02	0,10	0,16	0,20	0,16	0,12	0,08	0,06	0,044	0,03	0,012	0

2) Извештај од регресионата анализа:

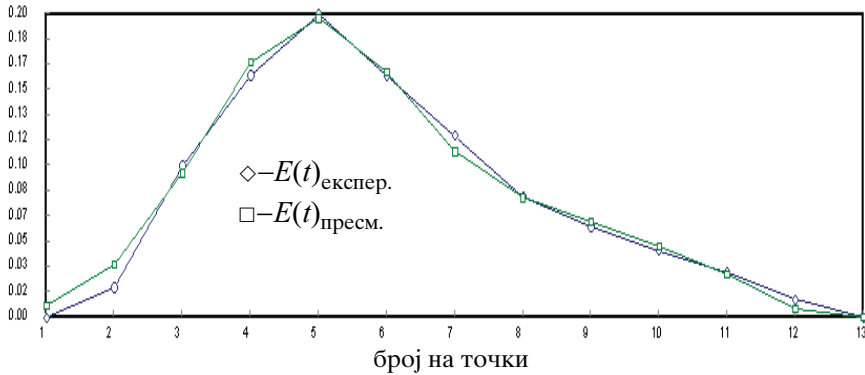
POLYMATH Results

Nonlinear regression (mrqmin)

Model: $E = (a \cdot \exp(-((t-b)/c)^2)) + (d \cdot \exp(-((t-e)/f)^2))$

<u>Variable</u>	<u>Ini guess</u>	<u>Value</u>	<u>95% confidence</u>
a	1	0.1832085	0.0877944
b	1	3.7463854	0.6454157
c	1	-2.1237214	0.5259528
d	1	0.0625934	0.0351545
e	1	7.3902314	3.3071522
f	1	-2.9537629	3.1873235

3) Графичко претставување на експерименталната и пресметаната $E(t)$:



Оваа слика да се спореди со графикот 2 од примерот во поглавјето 2.1.1!

Откако имаме експлицитен израз за $E(t)$, решението на равенките

$$\frac{d\bar{X}}{dt} = X(t)_{\text{шаржен реактор}} \cdot E(t) \quad (85)$$

$$\frac{dX}{dt} = k(1 - X) \quad (84)$$

значи нивно интегрирање, но наместо во границите од 0 до ∞ , како што тоа го бара равенката (70), ќе се интегрира во временски интервал колку што се податоците за $E(t)$. Резултатите од примена на солверот за диференцијални равенки од POLYMATH се следните:

1) Извештај со 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	14	14
X	0	0	0.3784201	0.3784201
x	0	0	0.753403	0.753403
E	0.0082793	4.328E-04	0.1978711	4.328E-04

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

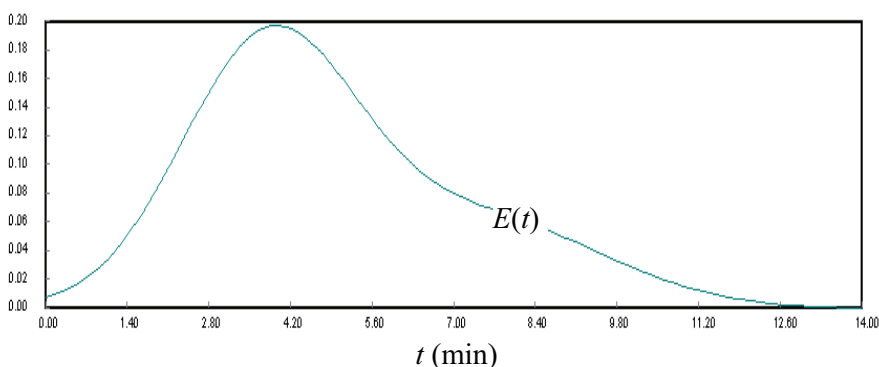
[1] $d(X)/d(t) = x \cdot E$

[2] $d(x)/d(t) = 0.1 \cdot (1-x)$

Explicit equations as entered by the user

[1] $E = 0.1832 \cdot \exp(-((-t+3.7464)/2.1237)^2) + 0.0626 \cdot \exp(-((-t+7.39)/2.9637)^2)$

2) Графичко претставување на пресметаната $E(t)$:



Забелешка: Зависностите $\bar{X}(t)$ и $X(t)$ шаржен реактор не се претставени графички! Ова е така бидејќи не би имале смисла ниту едниот ниту другиот график: временската промена на конверзијата во шаржен реактор тука е само податок за тоа каква конверзија се постигнува во макроеlementите со различна старост, додека временска промена на средната конверзија во излезниот проток нема! Таа е само пресметана како средна вредност од различните конверзии во елементите со различни времиња на задржување што ја сочинуваат излезната струја! Секогаш ќе биде $X(t)_{\text{шаржен реактор}} > \bar{X}(t)$, бидејќи средната конверзија е пресметана од конверзии во шаржни реакторчиња во кои времето на задржување било од 0 до t , односно од 0 до 14 min!

Околу резултатите: Бидејќи реакцијата е од *прв ред*, пресметаната конверзија од $\bar{X} = 0,378$ е точна! Тоа е конверзијата што се постигнува во овој реален реактор во кој струењето се карактеризира со зададената RTD. И овој резултат ќе биде точен без разлика на ограничувањето на моделот за сегреги-

рано струење, односно без разлика на тоа дали навистина протекувала целосно сегрегирана реакциона смеса и какви биле карактеристиките на мешањето. Ова е така затоа што реакцијата е со линеарна кинетика, па за пресметка на перформансата на реакторот со неидеално протекување ќе го избиреме овој модел, бидејќи е наједноставен. Меѓутоа, микромешањето и комплетната сегрегација можат значајно да влијаат на перформансата за реакција од втор ред, или генерално за реакции со ред $n \neq 1$. Во примерот 1 во поглавјето 6.5.1 е прикажана пресметка на излезната конверзија од неидеален реактор со реакција од втор ред.

Ако сега за истата реакција пресметаме каква конверзија се постигнува во идеален цевен реактор (PFR) или во идеален CSTR (сеедно дали со микро- или макромешање, реакцијата е од прв ред!), за исто време на задржување, $\tau = 5,18 \text{ min}$, се добиваат следниве резултати: $X_{\text{PFR}} = 0,404$ и $X_{\text{CSTR}} = 0,342$, што е повеќе односно помалку од пресметаната конверзија со сегрегациониот модел во овој пример. Прашањето е зошто би споредувале кога RTD за реалниот реактор во овој пример очигледно не е ниту пик како за идеален цевен реактор ниту експоненцијална функција како за идеален CSTR! Значи, нема потреба од споредба! Сепак, ако знаеме дека реакторот е од резервоарски тип или е цевен, би споредувале какви се отстапувањата од идеално протекување во таков тип реактор.

6.5. Модел со максимум измешаност (Maximum Mixedness Model, MMM)

Во проточен реактор со макрофлуид (сегрегирано струење) мешањето на молекуларно ниво (микромешање) не се случува во реакторот, туку на неговиот излез. Излезот од реакторот е, се разбира, последната можна точка каде може да се случи мешање, па секој ефект од него е задоцнет бидејќи реакцијата веќе се случила. Значи, имаме сегрегирано струење со најкасно можно микромешање, па за *комплетната сегрегација* може да се каже и дека *е со состојба на минимум измешаност*.

Сега треба да ја замислиме другата екстремна структура на протекување во неидеален реактор, односно другиот екстрем на микромешањето и на историјата на мешањето. Тоа е **комплетно микромешање и најрано можно**, конзистентно на дадена распределба на време на задржување.

Ако се обидеме ваквата состојба на флуидот (реакционата смеса) заедно со карактеристиките на мешањето да ги споредуваме со струењето на микрофлуид во идеален CSTR, бидејќи тој подразбира комплетно микромешање и најрано и во целиот волумен на флуидот во реакторот (сл. 15-а), ќе се судрime со проблемот различни RTD. Зошто за идеален CSTR со микрофлуид би барале нов модел кога имаме модел, тоа е равенката за дизајн на идеален CSTR! Меѓутоа, ако RTD во некој неидеален реактор е иста како таа за идеален CSTR, но со друга структура на протекување на микрофлуидот, тогаш ќе биде потребен нов модел (сл. 15-б). Исто така, за арбитрарна RTD, добиена со микрофлуид со најрано можно микромешање во неидеален реактор, повторно се констатира дека е потребен нов модел кој ќе го опишува протекувањето на микрофлуид со максимална измешаност.

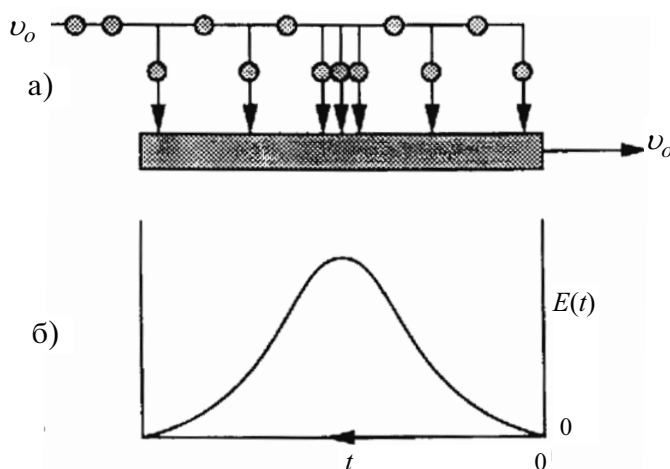
И да не заборавиме: новиот модел не се бара за да може да се пресмета перформанса на неидеален реактор во кој се случува реакција од прв ред! *За линеарната кинетика не е бидина нишју состојбата на флуидот нишју историјата на мешањето – за секоја структура на протекнување се добива ист резултат!* За ваква кинетика без размислување се избира сегрегациониот модел за чија примена се потребни само кинетичките параметри, равенката за дизајн на шаржен реактор и RTD! Новиот модел, исто така, не се бара ниту за протекување со клипно течење без никакво мешање!

Новиот математички модел е **моделот со максимум измешаност**. Ги вклучува следниве претпоставки: (1) состојбата на флуидот е **микрофлуид**; (2) мешањето е на молекуларно ниво, односно микромешање во услови на **комплетна дисперзија**; (3) состојбата на системот е **максимум измешаност**; и (4) од аспект на историјата на мешањето тоа е **најрано можно микромешање**. Бидејќи и овој модел, како и сегрегациониот модел, ги вклучува екстремите на микромешањето и на историјата на мешањето, значи дека тоа е модел со микромешање и го дава

другиот од двата екстрема за перформансата или однесувањето на неидеалните реактори. Очекуваме, но откако ќе го изведеме и ќе знаеме дека и овој модел е без параметри и дека за пресметување на перформансата на реакторите со овој модел сè што ќе биде потребно, исто како кај сегрегациониот модел, се RTD и кинетиката.

За да го изведеме математички моделот со максимум измешаност, ќе избереме модел на протекување претставен со клипно течење и со странични доводи на свежа реакциона смеса – како што е дефинирано со случајот б) на сликата 15! Но во тој случај доводите се така распоредени да ја дадат експоненцијалната RTD за идеален CSTR. Можеме и таа да ја користиме, но сепак ќе се определиме за некоја арбитрарна распределба на време на задржување која и на прв поглед ќе укажува на неидеално протекување – на пример како таа на сликата 16.

На сликата 17 шематски е претставено замислено струење со максимум измешаност во цевен реактор со клипно течење и со доводи распоредени по неговата должина така да ја даваат прикажаната $E(t)$, која е идентична со таа за реалниот неидеален реактор.



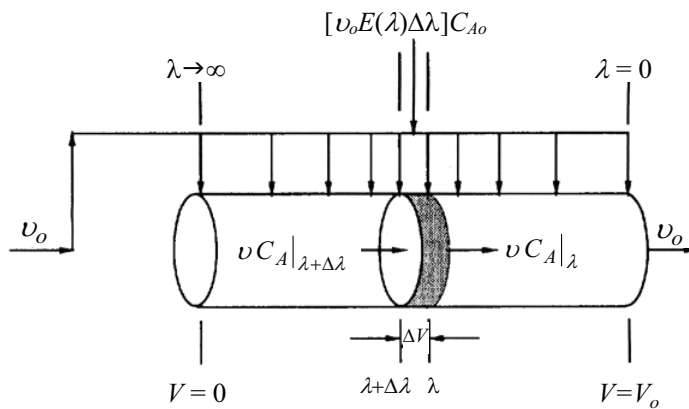
Сл. 17. Струење на микрофлуид со најрано можно мешање:
 а) модел на протекување со максимум измешаност,
 б) распределба на времето на задржување, RTD

Како што се гледа, флуидот влегува само низ доводите и со самото влегување во реакторот веднаш комплетно се меша со веќе присутниот флуид во него, и тоа само во радијална насока. Мешање во лонгитудинална (аксијална) насока нема: усвоивме клипно течење! Заклучокот е дека со изборот на PFR со странични доводи на свежа влезна струја секој дел од реакторот во секој момент ќе претставува максимално мешање на елементи од флуид со старост нула (свежа струја) со елементи од флуид со различна старост, и тоа до старост помалку од времето за кое се стигнува до разгледуваната положба. Притоа состојбата на флуидот е микрофлуид! Ова е сосема спротивно на еднаквото време на елементите од флуидот со кое тие стигнуваат на одредена положба во реакторот при чисто клипно течење (без странични доводи)!

Да ѝ се вратиме на сликата 17: Молекулите на флуидот во елементите кои влегуваат низ доводот на самиот почеток на реакторот (сосема лево на сликата 17) ќе престојуваат најдолго во него. Спротивно на ова, молекулите на флуидот во елементите кои во реакторот влегуваат низ последниот довод (сосема десно) ќе бидат со најкус престој во реакторот (ова е појава на создавање канали низ реакторот). И бидејќи реакционата смеса (свежа) во реакторот влегува во порции, додека излезот од реакторот го напуштаат сите елементи заедно, следува дека волуменскиот проток низ реакторот ќе се зголемува од нула на влезот во реакторот до v_o на излезот од него. Значи, волуменскиот проток ќе биде функција од положбата. Притоа струјата на реакционата смеса во која било положба во реакторот и излезната струја ќе ја сочинуваат молекули со различна старост. Конечно следува дека во реакторот со клипно течење и со странични доводи ќе се случува комплетно микромешање во радијална насока во секоја точка надолж реакторот и најрано што може: во секоја контролирана зафатнина на реакторот, во која било положба каде е доводот за свежа струја, ќе се најдат молекули со старост помеѓу време нула (свежи молекули) и време колку што им било потребно тие да стигнат до таа положба. Во вакви услови ефектот од комплетното и најрано микромешање во реакторот е максимален (најголем што може). Оваа состојба се нарекува **максимум измешаност**. Сега, откако е квалитативно опишана состој-

бата максимум измешаност, да го побараме приодот со кој ќе можеме да ја пресметаме перформансата на реалниот реактор со ваква состојба, односно математички да ја опишаме перформансата на проточен реактор со состојба максимум измешаност. Ова ќе биде **модел со максимум измешаност**, односно **модел МММ**.

За математичко опишување на моделот со максимум мешање ќе ја примениме шемата дадена на сликата 18.



Сл. 18. Моделирање на максимум измешаност преку PFR (цевен реактор со клипно течење) со странични доводи

Бидејќи времето на задржување на елементите на флуидот во реакторот е во границите нула (удел кој веднаш го напушта реакторот) и бесконечно (удел кој влегува на самиот почеток на реакторот) и бидејќи тоа време е во спротивна насока од онаа со која се определува положбата на доводите во однос на влезот во реакторот, ќе дефинираме ново време, λ . Ова е време што му е потребно на флуидот за од одредена положба во реакторот да стигне до неговиот излез. Со други зборови, λ е очекуваниот живот на флуидот во реакторот во дадена точка (некоја и секоја). Движејќи се одлево надесно низ реакторот (сл. 17), λ опаѓа и добива вредност нула на неговиот излез. На левиот крај на реакторот тоа време λ теоретски е бесконечно или, ако е конечно, е максимално. Согласно со новото време, положбата на доводите е функција од λ !

Сега ќе направиме материјален биланс на реактантот A за контролирана зафатнина ΔV на положба дефинирана помеѓу времињата $\lambda + \Delta\lambda$ и λ . Но прво ќе го дефинираме волуменскиот проток низ реакторот како функција од положбата, $v(\lambda)$.

Струјата во реакторот се создава со додавање свежа реакциона смеса низ страничните доводи. Во дадена положба во реакторот, дефинирана преку времето на очекуван живот во интервалот $\lambda + \Delta\lambda$ и λ , волуменскиот проток ќе претставува удел од вкупниот проток v_o конзистентен на RTD. Да се потсетиме, согласно со сликата 17 распределбата на времето на задржување се изразува преку времето на очекуван живот! Според тоа, волуменскиот проток во положбата која одговара на време на очекуван живот помеѓу $\lambda + \Delta\lambda$ и λ ќе биде: $v_o E(\lambda) \Delta\lambda$, каде што $E(\lambda) \Delta\lambda$ е удел на флуидот во излезната струја чие време на престој во реакторот, односно време на живот, било околу времето λ ! Волуменскиот проток во реакторот во положба која одговара на λ ќе се добие со интегрирање на протоците на сите струи кои влегуваат низ страничните доводи од таа положба λ па наназад до левиот крај на реакторот, каде што протокот е нула:

$$v(\lambda) = \int_{\lambda}^{\infty} v_o E(\lambda) d\lambda = v_o [1 - F(\lambda)]. \quad (86)$$

Забелешка: За добивање на изразот (86) е применета релацијата помеѓу кумулативната дистрибуциона функција $F(t)$ и функцијата $E(t)$, дадена со изразот (17).

Пред да го составиме молскиот биланс на реактантот A за диференцијална контролирана зафатнина (како за PFR), поради променливиот волуменски проток внатре во реакторот најнапред треба да ја побараме врската помеѓу контролираната зафатнина ΔV и протокот. Овој диференцијален волумен го лоцираме на позиција која одговара на време на очекуван живот помеѓу λ и $\lambda + \Delta\lambda$ и од врската со волуменскиот проток на таа позиција се добива следново:

$$v(\lambda) = \frac{\Delta V}{\Delta\lambda} \Rightarrow \Delta V = v_o [1 - F(\lambda)] \Delta\lambda. \quad (87)$$

Сега сме подготвени да го изразиме членот од молскиот биланс на реактантот A кој се однесува на потрошената количина A по пат на случена реакција во контролираната зафатнина:

$$(-r_A)\Delta V = (-r_A)v_o[1 - F(\lambda)]\Delta\lambda. \quad (88)$$

Молскиот биланс на реактантот A во контролираната зафатнина ΔV , дефинирана помеѓу положбите λ и $\lambda + \Delta\lambda$, за стационарен режим, изразен со зборови ќе изгледа вака:

$$\left(\begin{array}{c} \text{влез на } A \\ \text{со проток} \\ \text{на } \lambda + \Delta\lambda \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{влез на } A \text{ со} \\ \text{страничен} \\ \text{проток} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{излез на } A \\ \text{со проток} \\ \text{на } \lambda \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{потрошувачка} \\ \text{на } A \text{ со реакција} \\ \text{во } \Delta V \end{array} \right) = 0$$

Сега ги заменуваме соодветните изрази:

$$\begin{aligned} & v_o[1 - F(\lambda)]C_A|_{\lambda + \Delta\lambda} + C_{Ao}v_oE(\lambda)\Delta\lambda - \\ & - v_o[1 - F(\lambda)]C_A|_{\lambda} - (-r_A)v_o[1 - F(\lambda)]\Delta\lambda = 0. \end{aligned} \quad (89)$$

Равенката (89) ја делиме со $(v_o\Delta\lambda)$, применуваме лимес за $\Delta\lambda \rightarrow 0$ и ја добиваме следната диференцијална равенка:

$$\frac{d}{d\lambda} \{ [1 - F(\lambda)]C_A(\lambda) \} + C_{Ao}E(\lambda) - (-r_A)[1 - F(\lambda)] = 0. \quad (90)$$

Или, ако се изврши назначеното диференцирање во равенката (90) и ако го примениме изразот (18), ќе се добие следнава равенка:

$$[1 - F(\lambda)]\frac{dC_A}{d\lambda} - C_AE(\lambda) + C_{Ao}E(\lambda) - (-r_A)[1 - F(\lambda)] = 0 \quad (91)$$

или

$$\frac{dC_A}{d\lambda} = (-r_A) + (C_A - C_{Ao})\frac{E(\lambda)}{[1 - F(\lambda)]}. \quad (92)$$

Равенката (92) изразена преку степенот на конверзија ќе изгледа вака:

$$-C_{Ao} \frac{dX}{d\lambda} = (-r_A) - C_{Ao} X \frac{E(\lambda)}{[1 - F(\lambda)]} \quad (93)$$

или

$$\frac{dX}{d\lambda} = -\frac{(-r_A)}{C_{Ao}} + \frac{E(\lambda)}{[1 - F(\lambda)]} X. \quad (94)$$

Равенките (92) и (94) се молските биланси на реактантот A во неидеален реактор во кој струењето се опишува со состојбата максимум измешаност, т.е. овие равенки **се модел со максимум измешаност**, односно **модел МММ за проточен неидеален реактор**.

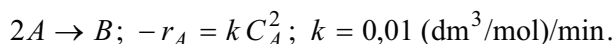
Граничниот услов за решавање на диференцијалните равенки е: за равенката (92) $\lambda \rightarrow \infty$, $C_A = C_{Ao}$, а за равенката (94) $\lambda \rightarrow \infty$, $X = 0$. **Резултатот** од решавањето на равенките **е конценџрацијата или конверзијата на реактантот во излезната струја од реакторот**. Ова значи дека, **ако ги имаме RTD и брзинскиот израз, имаме доволно информации за во околностите на максимум измешаност да ја пресметаме перформансата на реакторот!** Како што може да се заклучи, и овој модел, исто како сегрегациониот модел, нема параметри за нагудување, меѓутоа не е толку едноставен за решавање. Бидејќи ја претставува (опишува) другата екстремна ситуација во неидеалните реактори – микрофлуид со најрано можно микромешање, во таа смисла **моделот МММ и сегрегациониот модел се два модела со микромешање**. Важен аспект на овие модели е дека ги даваат двете граници за перформансата на реакторот, односно максималната и минималната можна конверзија за дадена реакција и дадена RTD во неидеален реактор.

Двете граници за перформансата на неидеален реактор се: 1) за реакции со ред $n > 1$ сегрегациониот модел ја дава горната граница на конверзијата, додека моделот МММ ја дава долната граница; 2) за реакции со ред $n < 1$ моделот МММ ја дава горната граница на конверзијата, додека долната граница се определува со сегрегациониот модел. За реакциите од **прв ред** двата модела даваат ист резултат, па за неидеален реактор со позната RTD ќе биде сеедно кој модел ќе биде избран!

6.5.1. Примери за пресметка на двете граници на излезната конверзија во неидеален реактор со позната RTD

Пример 1

Реакцијата на димеризација на A во течна фаза се одвива на температура од 320 K со кинетика од втор ред:



На влезот во реакторот се додава чист реактант со концентрација $C_{Ao} = 8 \text{ mol/dm}^3$, со волуменски проток $v_o = 25 \text{ dm}^3/\text{min}$. Волуменот на реакторот е 1000 dm^3 . За карактеризација на неидеалното протекување во реакторот е изведен трасер-тест со моментално инјектиран трасер во количина од $m_o = 100 \text{ g}$. Експерименталните податоци за промената на концентрацијата на трасерот во излезната струја се дадени во табелата 1.

Потребно е да се пресметаат излезните конверзии со примена на двата модела со микромешање – беспараметарскиот сегрегационен модел (SFM) и беспараметарскиот модел со максимум измешаност (MMM). Резултатите од примената на овие два модела се двата екстрема на однесување на неидеалните реактори, односно двете гранични ситуации за перформанса на реакторот, во овој пример изразена преку конверзијата на реактантот. RTD во двата модела ќе биде иста, таа што ќе се определи од мерената концентрација на трасерот на излезот од реакторот.

Решение:

1) Пресметка на податоциите потребни за примена на моделиите

Во табелата 1 во овој пример се дадени мерените податоци и пресметаната RTD, односно функцијата $E(t)$. Пресметковната процедура е следната:

Прво се определува вредноста на интегралот согласно со равенката (7):

$$\int_0^{\infty} C(t) dt = \frac{m_o}{v} = \frac{100 \text{ g}}{25 \text{ dm}^3/\text{min}} = 4 \text{ g} \cdot \text{min}/\text{dm}^3 = 4000 \text{ mg} \cdot \text{min}/\text{dm}^3. \quad (1)$$

Потоа со примена на равенката (3) или (9) се пресметуваат вредностите за $E(t)$:

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t) dt} = \frac{C(t) \text{ (mg/dm}^3\text{)}}{4000 \text{ mg} \cdot \text{min/dm}^3} = \frac{C(t)}{4000} \text{ (min}^{-1}\text{)}. \quad (2)$$

На истата табела се дадени и други потребни податоци за примена на моделот МММ: изразот $1-F(t)$ е четвртата колона (пресметуван е согласно со изразот (17)), додека во петтата колона во табелата е даден изразот $E(t)/[1-F(t)]$, потребен во равенката (92) односно (94).

Т а б е л а 1 (Пример 1)

Експериментални податоци од тест со трасер		Пресметани вредности		
t (min)	C (mg/dm ³)	$E(t)$ (min ⁻¹)	$1-F(t)$	$E(t)/[1-F(t)]$ (min ⁻¹)
0	112	0,0280	1,000	0,0280
5	95,8	0,0240	0,871	0,0276
10	82,2	0,0206	0,760	0,0271
15	70,6	0,0177	0,663	0,0267
20	60,9	0,0152	0,584	0,0260
30	45,6	0,0114	0,472	0,0242
40	34,5	0,00863	0,353	0,0244
50	26,3	0,00658	0,278	0,0237
70	15,7	0,00393	0,174	0,0226
100	7,67	0,00192	0,087	0,0221
150	2,55	0,000638	0,024	0,0266
200	0,90	0,000225	0,003	0,0750

Од анализа на податоците за распределба на времето на задржување во анализираниот неидеален реактор се забележува дека $E(t)$ е опаѓачка функција и, веројатно, од експоненцијален тип. Ако се побара математичка форма на оваа функција, ќе се

сфати дека експерименталните податоци можат добро да се корелираат со функција од полиномен тип, но и со некоја форма која вклучува експоненцијална функција, па дури и со $E(t)$ како за идеален CSTR! Ова ќе биде покажано во примерот 2.

2) Пресметка на излезната конверзија

Бидејќи се работи за реален, односно неидеален реактор, за пресметка на излезната конверзија со сегрегациониот модел ќе претпоставиме дека струењето е целосно сегрегиранио и дека микромешањето е најкасно можно (во точката која го претставува излезот од реакторот), додека пак за примена на моделот МММ ќе претпоставиме дека состојбата на реакционата смеса во реакторот е целосна дисперзија, односно максимална измешаност, со најрано можно микромешање.

2а) Пресметка на излезната конверзија со сегрегациониот модел

За да се пресмета излезната конверзија со сегрегациониот модел, прво се изразува нејзината временска промена како во шаржен реактор (со примена на равенката за дизајн на овој тип реактор), а потоа се применува равенката (70).

Временската промена на конверзијата во шаржен реактор за реакција од втор ред се добива како што следи:

$$-\frac{dC_A}{dt} = (-r_A) = k C_A^2 \quad \text{или} \quad \frac{dX}{dt} = \frac{(-r_A)}{C_{Ao}} = k C_{Ao} (1 - X)^2 \quad (3)$$

од каде:

$$\left(\frac{C_A(t)}{C_{Ao}} \right)_{\text{шаржен реактор}} = \frac{1}{1 + k C_{Ao} t} \quad \text{или} \quad (X(t))_{\text{шаржен реактор}} = \frac{k C_{Ao} t}{1 + k C_{Ao} t}. \quad (4)$$

Изразот за $(X(t))_{\text{шаржен реактор}}$ од равенката (4) се заменува во равенката (70):

$$\bar{X} = \int_0^{\infty} (X(t))_{\text{шаржен реактор}} \cdot E(t) dt \quad (70)$$

$$\bar{X} = \int_0^{\infty} \frac{kC_{Ao}t}{1 + kC_{Ao}t} \cdot E(t)dt \quad (5)$$

Равенката (5) ќе ја решиме со примена на интеграционата формула:

$$\int_0^{\infty} \frac{kC_{Ao}t}{1 + kC_{Ao}t} E(t)dt = \sum_{i=1}^{n-1} \left[\left(\frac{kC_{Ao}t_i}{1 + kC_{Ao}t_i} \right) E_i(t) \right]_{\text{средна}} \Delta t_i \quad (6)$$

Процедурата и резултатите се дадени во табелата 2.

Со пресметката се покажува дека, кога струењето во реакторот е целосно сегрегирано, се постигнува излезна конверзија

$$X_{\text{SFM}} = 0,61 = 61\% .$$

Т а б е л а 2 (Пример 1)

i	t (min)	$E(t)$ (min ⁻¹)	$X_i(t)$ шаржен реактор	$[X_i(t)E_i(t)]$ (min ⁻¹)	$[X_i(t)E_i(t)]_{\text{cp}}$ (min ⁻¹)	Δt (min)	$[X_i(t)E_i(t)]_{\text{cp}} \Delta t$
1	0	0,0280	0	0			
2	5	0,0240	0,286	0,00686	0,003430	5	0,017150
3	10	0,0206	0,444	0,00916	0,008010	5	0,040050
4	15	0,0177	0,545	0,00965	0,009405	5	0,047025
5	20	0,0152	0,615	0,00935	0,009500	5	0,047500
6	30	0,0114	0,706	0,00805	0,008700	10	0,087000
7	40	0,00863	0,762	0,00658	0,007315	10	0,073150
8	50	0,00658	0,800	0,00526	0,005920	10	0,059200
9	70	0,00393	0,848	0,00333	0,004295	20	0,085900
10	100	0,00192	0,889	0,00171	0,002520	30	0,075600
11	150	0,000638	0,923	0,000589	0,001149	50	0,057475
12	200	0,000225	0,941	0,000212	0,0004005	50	0,020025

$$\sum [X_i(t) \cdot E_i(t)]_{\text{cp}} \Delta t = \bar{X} = 0,610075 = 0,610$$

26) Пресметка на излезната конверзија со моделот МММ

За пресметка на излезната конверзија со моделот со максимум мешање најчесто се користи Euler-овиот метод за нумеричка интеграција. Исто така може да се примени некој софтверски пакет со солвер за диференцијални равенки.

За примена на нумеричка интеграција за решавање на равенката (94),

$$\frac{dX}{d\lambda} = -\frac{(-r_A)}{C_{Ao}} + \frac{E(\lambda)}{[1 - F(\lambda)]} X, \quad (94)$$

таа, за реакција од втор ред, се претставува во облик со конечни диференции:

$$X_{i+1} = X_i + (\Delta\lambda) \left[\frac{E(\lambda_i)}{1 - F(\lambda_i)} X_i - k C_{Ao} (1 - X_i)^2 \right]. \quad (7)$$

Нумеричката интеграција се извршува нанализ, и тоа почнувајќи од најголемата вредност за λ . Согласно со $E(t)$ тоа е $\lambda = 200$, каде што $X = 0$ и тоа е влезот во реакторот, и завршувајќи на $\lambda = 0$, каде што конверзијата на реактантот е онаа што ја бараме, односно конверзијата во излезната струја од реакторот.

Без да се навлегува во својствата на овој метод од аспект на решенијата што ќе се добијат за секој прираст на очекуваниот живот на елементите, а бидејќи во примерите што ќе следат ќе бидат користени солвери за диференцијални равенки, тука ќе бидат претставени само резултатите (таб. 3).

Забелешка: Во табелата 3 решенијата со $X > 1,0$ се само резултат на методот. Сумарната табела има за цел да ја покаже пресметката во секој чекор. Резултат што го претставува решението на равенката (94) е пресметаната конверзија X во последниот чекор, односно за $\lambda = 0$.

Како што се гледа од табелата 3, ако струењето во реакторот е со целосна дисперзија со најрано можно микромешање, би се постигнала излезна конверзија од

$$X_{\text{МММ}} = 0,564 = 56,4\% .$$

Т а б е л а 3 (Пример 1)

λ (min)	X
200	0
175	2,0
150	1,46
125	0,912
100	0,372
70	1,071
50	0,595
40	0,585
30	0,580
20	0,581
10	0,576
5	0,567
0	0,564

Разликата во пресметаната излезна конверзија со двата модела кои опишуваат две екстремни ситуации на микромешањето и на историјата на мешањето, односно разликата на долната и горната граница за перформансата на разгледуваниот неидеален реактор, е 4,6%. Не е голема, но не е незначајна! Заклучок е дека **за разгледуваната реакција од виор ред (и воопшто за реакции со $n > 1$) комбираната седејација дава повисока конверзија отколку максималната измешаност (микрофлуид со најрано можно микромешање)**. Со овој пример уште еднаш се потврдува дека во реакторите во кои се остварува протекување со извесно мешање кинетиката, RTD и карактеристиките на мешањето се меѓусебно поврзани и сите се важни за определување на перформансата на реакторот.

3) Пресметка на излезна конверзија од идеални реактори со иста големина како разгледуваниот реален реактор

Заради споредба, добро е да се пресмета каква вредност ќе се постигне за излезната конверзија ако истата реакција се одвива во идеален CSTR, или пак во идеален цевен реактор (PFR), за исто време на задржување (ист волумен на реакторот и ист волуменски проток).

Со примена на равенките за дизајн на овие два типа идеални реактори ќе се покаже дека излезната конверзија од PFR би била на ниво 76,2%, додека на излезот од CSTR на ниво од 57,6%. Иако споредбата не е сосема коректна, сепак може да е податлива кога веќе станува збор за истата реакција. Резултатот на споредбата е следниов:

$$X_{\text{PFR}} > X_{\text{SFM}} > X_{\text{CSTR}} > X_{\text{MMM}}.$$

Може да се забележи дека за истата реакција случена под исти услови во реактори со иста големина, пресметаната конверзија со моделите за микрофлуид, идеалниот CSTR и моделот MMM, се разликуваат само за 1%! Ова покажува две работи: едната, се чини дека $E(t)$ е иста како за идеален CSTR и, ако ова е точно, другата работа е дека пресметаната перформанса на идеален CSTR со микрофлуид со моделот MMM и со равенката за дизајн на овој тип идеален реактор ќе биде иста, независно од кинетиката на реакцијата!

Пример 2

Во овој пример пресметката од примерот 1 од ова поглавје ќе биде повторена со примена на солверот за диференцијални равенки од софтверскиот пакет POLYMATH (или некој друг!). Решението се однесува на определување математичка форма на функцијата $E(t)$ и на пресметка на излезната конверзија со сегрегациониот модел и со моделот MMM.

Решение:

1) $E(t)$

За да се определи математичка форма на функцијата $E(t)$, табелираните податоци (табела 1 – пример 1) се обработуваат со задавање моделни експлицитни изрази. За таа цел се користи нелинеарна регресија, на пример од POLYMATH. По повеќе обиди се прави избор во смисла на најдобро сложување на експерименталните вредности за $E(t)$ со пресметаните со избраниот експлицитен израз.

Три експлицитни изрази добро ги корелираат експерименталните резултати. Тие се:

1.1. Две полиномни функции со кои се изразуваат двата различни дела на кривата $E(t)$. Едниот дел се изразува со полином од четврти, а другиот со полином од трети ред:

За $t \leq 70$, $E_1(t)$ ќе се изрази вака:

$$E_1(t) = a_1 t^4 + a_2 t^3 + a_3 t^2 + a_4 t + a_5. \quad (1)$$

За $t \geq 70$, $E_2(t)$ ќе се изрази вака:

$$E_2(t) = b_1 t^3 + b_2 t^2 + b_3 t + b_4. \quad (2)$$

Вредностите на коефициентите во двете полиномни функции се дадени на следнава табела:

a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
4,44658 E ⁻¹⁰	-1,1802 E ⁻⁷	1,35358 E ⁻⁵	-0,00086565	0,028004
b_1	b_2	b_3	b_4	
-2,64 E ⁻⁹	1,3618 E ⁻⁶	-0,00024069	0,015011	

Користејќи го изразот за релацијата помеѓу $E(t)$ и $F(t)$, изразот (16), се добиваат исто така две полиномни зависимости и за функцијата $F(t)$.

1.2. Експоненцијална $E(t)$

Ако за обработка на експерименталните резултати за $E(t)$ се примени нелинеарна регресија со експоненцијална функција:

$$E(t) = (1/a) \exp(-t/b), \quad (3)$$

се добиваат одлични сложувања помеѓу експерименталните резултати и пресметаната $E(t)$ за следниве вредности на a и b :

POLYMATH Results

Nonlinear regression (mrqmin)

Model: $E = (1/a) \cdot \exp(-t/b)$

<u>Variable</u>	<u>Ini guess</u>	<u>Value</u>	<u>95% confidence</u>
a	1	36.07797	0.5248098
b	1	34.286901	1.0746068

Како што се гледа од извештајот од POLYMATH, за процена на вредностите на коефициентите од моделната равенка се користи податокот за 95% доверливост. Пресметаните вредности за коефициентите се сметаат за добри кога овој податок не е повеќе од неколку проценти од нивната вредност, а истовремено сложувањата помеѓу експерименталните и пресметаните податоци за функцијата со тие вредности да се добри. На графикот што следи е прикажана функцијата $E(t)$ пресметана со равенката (3) и со вредности за коефициентите добиени со нелинеарна регресиона анализа.

Забелешка: Времето на задржување на реакционата смеса во реакторот е:

$$\tau = \frac{V}{v_o} = \frac{1000 \text{ dm}^3}{25 \text{ dm}^3 / \text{min}} = 40 \text{ min},$$

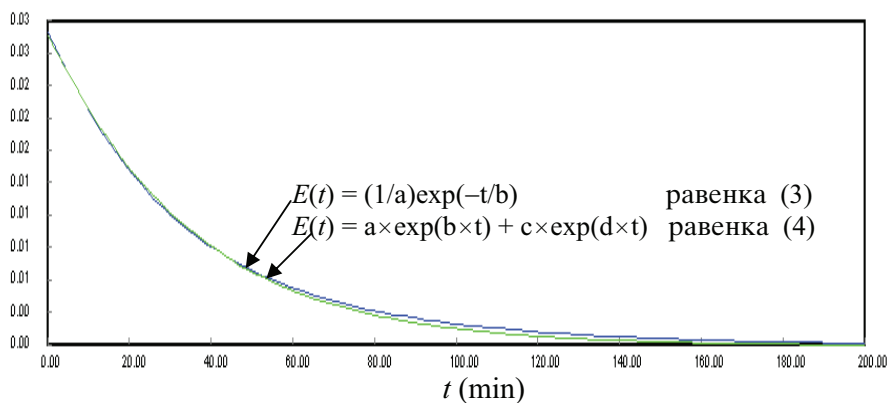
додека експоненцијалната $E(t)$ за идеален CSTR е:

$$E(t) = \frac{1}{\tau} \exp(-t / \tau). \quad (37)$$

Вредностите на коефициентите во експоненцијалната $E(t)$ дадена со равенката (3),

$$E(t) = \frac{1}{36,078} \exp\left(-\frac{t}{34,287}\right), \quad (3)$$

се многу блиску до средното време на задржување! Кога овие коефициенти би биле исти, равенката (3) би била иста со (37)! Веројатно ова е доказ за сосема малата разлика помеѓу X_{CSTR} и $X_{\text{МММ}}$ пресметана во примерот 1!



1.3. $E(t)$ како збир од две експоненцијални функции

Ова е варијантата со повеќе параметри во моделната равенка отколку во случајот 1.2, но многу помалку отколку во случајот 1.1.

Со примена на нелинеарна регресија, со моделна равенка за $E(t)$:

$$E(t) = a \exp(bt) + c \exp(dt), \quad (4)$$

се добиени следниве вредности за четирите коефициенти:

POLYMATH Results**Nonlinear regression (mrqmin)**

Model: $E = a \cdot \exp(b \cdot t) + c \cdot \exp(d \cdot t)$

<u>Variable</u>	<u>Ini guess</u>	<u>Value</u>	<u>95% confidence</u>
a	0.01	0.0169352	0.0029239
b	-0.04	-0.0391547	0.0025795
c	0.01	0.0110858	0.0029397
d	-0.02	-0.0194906	0.0018128

На прикажаниот график е поместена и функцијата $E(t)$ пресметана со равенката (4) и со вредности за коефициентите добиени со нелинеарна регресиона анализа.

За понатамошните пресметки е избрана равенката (4):

$$E(t) = 0,01693 \exp(-0,03916t) + 0,01109 \exp(-0,01949t). \quad (4)$$

2) Пресметка на излезната конверзија со сегрегациониот модел

За пресметка на излезната конверзија од реакторот со примена на сегрегациониот модел и со користење на POLYMATH, треба да составиме систем од две диференцијални равенки: едната равенка ја опишува промената на конверзијата во шаржен реактор, додека другата равенка е сегрегациониот модел.

Диференцијалната форма на равенката за промена на конверзијата во шаржен реактор е слична на равенката (84). За реакција од втор ред равенката ќе изгледа вака:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{(-r_A)}{C_{Ao}}; \quad (-r_A) = k C_{Ao}^2 (1 - X)^2$$

$$\frac{dX}{dt} = k C_{Ao} (1 - X)^2 \quad (5)$$

Сегрегациониот модел во диференцијален облик се добива со диференцирање на равенката (70):

$$\bar{X} = \int_0^{\infty} \underbrace{X(t)}_{\text{шаржен реактор}} \cdot E(t) dt. \quad (70)$$

Се добива равенката (85):

$$\frac{d\bar{X}}{dt} = \underbrace{X(t)}_{\text{шаржен реактор}} \cdot E(t). \quad (85)/(6)$$

Равенките (5) и (6), заедно со зависноста $E(t)$ (изразот (4)), се внесуваат во солвер за диференцијални равенки, на пример од POLYMATH. Равенките се решаваат во временски интервал за кој се дадени податоците за $E(t)$. Извештајот и резултатите од POLYMATH се дадени подолу.

За излезната конверзија е добиена вредноста $X_{\text{SFM}} = 0,604$, наспроти резултатот со нумеричката интеграција од $X_{\text{SFM}} = 0,61$!

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
X	0	0	0.6041912	0.6041912
x	0	0	0.9411765	0.9411765
d	-0.01949	-0.01949	-0.01949	-0.01949
k	0.01	0.01	0.01	0.01
Cao	8	8	8	8
a	0.01693	0.01693	0.01693	0.01693
b	-0.03916	-0.03916	-0.03916	-0.03916
c	0.01109	0.01109	0.01109	0.01109
E	0.02802	2.317E-04	0.02802	2.317E-04

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

- [1] $d(X)/d(t) = x \cdot E$
 [2] $d(x)/d(t) = k \cdot C_{Ao} \cdot ((1-x)^2)$

Explicit equations as entered by the user

- [1] $d = -0.01949$
 [2] $k = 0.01$
 [3] $C_{Ao} = 8$
 [4] $a = 0.01693$
 [5] $b = -0.03916$
 [6] $c = 0.01109$
 [7] $E = (a \cdot \exp(b \cdot t)) + (c \cdot \exp(d \cdot t))$

3) Пресметка на излезната конверзија со моделот MMM

За да се примени моделот MMM за пресметка на излезната конверзија, треба да се спроведе интеграција на изразот (94) во позитивна смисла, и тоа во граници за времето на живот како што се дефинирани со податоците за конструирање на кривата $E(t)$. Значи наназад! Меѓутоа, повеќето софтверски пакети „не сакаат да интегрираат наназад“, како што беше направено со нумеричката интеграција во примерот 1: од $\lambda = 200$, каде што $X = 0$, до $\lambda = 0$ кога X е излезна конверзија од реакторот. Затоа времето на очекуван живот се заменува со нова варијабла, z , која ќе претставува разлика помеѓу најдолгото време за кое е мерена $E(t)$ и λ . Најдолгото време ќе го обележиме со T и, во овој пример, тоа ќе има вредност $T = 200 \text{ min}$:

$$\begin{aligned} z &= T - \lambda = 200 - \lambda \\ \lambda &= T - z = 200 - z \end{aligned} \quad (7)$$

Со диференцирање на равенката (7) се добива: $d\lambda = -dz$, па со овие замени равенката (94),

$$\frac{dX}{d\lambda} = -\frac{(-r_A)}{C_{Ao}} + \frac{E(\lambda)}{[1 - F(\lambda)]} X, \quad (94)$$

ќе изгледа вака:

$$\frac{dX}{dz} = \frac{(-r_A)}{C_{Ao}} - \frac{E(T - z)}{[1 - F(T - z)]} X. \quad (95)$$

Во овој пример равенката (95) ќе се примени со замената (7):

$$\frac{dX}{dz} = \frac{(-r_A)}{C_{Ao}} - \frac{E(200-z)}{[1-F(200-z)]} X. \quad (8)$$

Конечно равенката (8) ќе се решава во границите:

$$z = 0, X = 0; z = 200 (\lambda = 0), X = X_{\text{излез}}. \quad (9)$$

Во солверот за диференцијални равенки во POLYMATH се внесуваат равенката (8), замената (7), брзинскиот израз, зависноста $E(\lambda)$ (равенката (4)) и потребна е уште равенката за $F(\lambda)$. Се добива со интегрирање на равенката (16) применета за овој пример:

$$F(\lambda) = \int_0^\lambda E(\lambda) d\lambda = \int_0^\lambda [a \exp(b\lambda) + c \exp(d\lambda)] d\lambda \quad (10)$$

$$F(\lambda) = \left(\frac{a}{b} \exp(b\lambda) + \frac{c}{d} \exp(d\lambda) \right) - \left(\frac{a}{b} + \frac{c}{d} \right) \quad (11)$$

Забелешка: $E(t)$ и $F(t)$ е исто што и $E(\lambda)$ и $F(\lambda)$! Да не се збуниме: секој од двата начина е соодветен на дефинирање одреден модел. Па така, во сегрегациониот модел се работи со време на задржување, додека во моделот МММ со време на очекуван живот. Затоа секој елемент од реакционата смеса (флуидот) во реакторот, во која било точка, се карактеризира со три времиња: време на задржување t , старост t_a и време на очекуван живот λ . Тие се поврзани помеѓу себе:

$$t = t_a + \lambda. \quad (96)$$

Елемент што влегува во реакторот е со старост $t_a = 0$, но времето на очекуван живот е исто колку и времето потребно да го напушти реакторот, а тоа време е времето на задржување, $t = \lambda$. За елемент од флуидот што ќе се најде на излезот од реакторот, $\lambda = 0$, времето на задржување и староста на елементот се изедначуваат, $t = t_a$. Во некоја точка во реакторот помеѓу влезот и излезот ќе важи релацијата (96) каква што е, т.е. времето на задржување е еднакво на староста во таа точка плус времето

потребно од таа точка да се стигне до излезот од реакторот! Во сегрегациониот модел елементите од флуидот се групирани според староста и не се мешаат помеѓу себе на микроскопско ниво, од што следува дека $t_a \equiv t$. Во моделот МММ, од друга страна, елементите се групираат според очекуваниот живот, така што $\lambda \equiv t$.

Да се вратиме на примерот: откако ја имаме и равенката за $F(\lambda)$, равенката (11), ќе го побараме решението на равенката (8). Се добива следниов резултат:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
z	0	0	200	200
X	0	0	0.6005097	0.5633183
Cao	8	8	8	8
k	0.01	0.01	0.01	0.01
ra	-0.64	-0.64	-0.1021384	-0.1220422
c	0.01109	0.01109	0.01109	0.01109
a	0.01693	0.01693	0.01693	0.01693
b	-0.03916	-0.03916	-0.03916	-0.03916
lam	200	0	200	0
d	-0.01949	-0.01949	-0.01949	-0.01949
E	2.317E-04	2.317E-04	0.02802	0.02802
F	0.9896262	0	0.9896262	0

ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user

[1] $d(X)/d(z) = (-ra/Cao) - (E/(1-F)) * X$

Explicit equations as entered by the user

[1] $Cao = 8$

[2] $k = 0.01$

[3] $ra = -k * (Cao^2) * ((1-X)^2)$

[4] $c = 0.01109$

[5] $a = 0.01693$

[6] $b = -0.03916$

[7] $lam = 200 - z$

[8] $d = -0.01949$

[9] $E = (a * \exp(b * lam)) + (c * \exp(d * lam))$

[10] $F = (((a/b) * \exp(b * lam)) - (a/b)) + (((c/d) * \exp(d * lam)) - (c/d))$

За излезната конверзија е добиена вредноста $X_{\text{МММ}} = 0,5633$, наспроти резултатот со нумеричката интеграција $X_{\text{МММ}} = 0,564$!

Целта на повторената пресметка на примерот 1 е пред сè да се покаже колку побрзо и полесно се доаѓа до решението ако за решавање на диференцијалната равенка на моделот MMM, или диференцијалната форма на сегрегациониот модел, се примени погоден софтверски пакет, во овој случај POLYMATH.

Пример 3

За понатамошно вежбање, со истите податоци од примерите 1 и 2, да се побараат следниве решенија:

1) Претпоставувајќи дека брзинската константа ќе ја задржи својата нумеричка вредност, да се пресметаат излезните конверзии од разгледуваниот неидеален реактор за реакција со понизок ред од $n = 2$ и за влезни концентрации пониски од $C_{Ao} = 8 \text{ mol/dm}^3$, со двата беспараметарски модела, сегрегациониот и моделот со максимум измешаност, како и со равенките за дизајн на идеален CSTR и PFR, заради споредба.

2) Да се докаже дека моделот MMM применет на идеален CSTR ќе дава иста перформанса за реакторот без разлика на кинетиката на реакцијата (или редот на реакцијата).

Решение:

1.1) Сегрегационен модел:

Равенката (6) од примерот 2,

$$\frac{d\bar{X}}{dt} = X(t)_{\text{шаржен реактор}} \cdot E(t),$$

ќе биде решавана за следниве услови:

- $E(t)$, равенката (4) од примерот 2,
- диференцијална равенка за промена на конверзијата во шаржен реактор, равенката (5) од примерот 2:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{(-r_A)}{C_{Ao}},$$

– брзински изрази:

$$n = 1: \quad (-r_A) = k C_{Ao} (1 - X)$$

$$n = 0,5: \quad (-r_A) = k [C_{Ao} (1 - X)]^{0,5},$$

– концентрација на реактантот во реакционата смеса на влезот во реакторот:

$$C_{Ao} = 8 \text{ mol/dm}^3 \text{ и } C_{Ao} = 1 \text{ mol/dm}^3.$$

Добиени се следниве резултати:

$$n = 2,0, \quad C_{Ao} = 8 \text{ mol/dm}^3: \quad X_{\text{SFM}} = 60,42\%$$

$$n = 2,0, \quad C_{Ao} = 1 \text{ mol/dm}^3: \quad X_{\text{SFM}} = 22,86\%$$

$$n = 1,0, \quad C_{Ao} = 8 \text{ mol/dm}^3: \quad X_{\text{SFM}} = 27,92\%$$

$$n = 1,0, \quad C_{Ao} = 1 \text{ mol/dm}^3: \quad X_{\text{SFM}} = 27,92\%$$

$$n = 0,5, \quad C_{Ao} = 8 \text{ mol/dm}^3: \quad X_{\text{SFM}} = 12,31\%$$

$$n = 0,5, \quad C_{Ao} = 1 \text{ mol/dm}^3: \quad X_{\text{SFM}} = 30,30\%$$

1.2) Моделот МММ:

Равенката (8) од примерот 2,

$$\frac{dX}{dz} = \frac{(-r_A)}{C_{Ao}} - \frac{E(200 - z)}{[1 - F(200 - z)]} X,$$

ќе биде решавана за следниве услови:

- $E(t)$, равенката (4) од примерот 2,
- $F(\lambda)$, равенката (11) од примерот 2,
- брзински изрази:

$$n = 1: \quad (-r_A) = k C_{Ao} (1 - X)$$

$$n = 0,5: \quad (-r_A) = k [C_{Ao} (1 - X)]^{0,5},$$

– концентрација на реактантот во реакционата смеса на влезот во реакторот:

$$C_{Ao} = 8 \text{ mol/dm}^3 \text{ и } C_{Ao} = 1 \text{ mol/dm}^3.$$

Добиени се следниве резултати:

$n = 2,0$,	$C_{Ao} = 8 \text{ mol/dm}^3$:	$X_{\text{MMM}} = 56,33\%$
$n = 2,0$,	$C_{Ao} = 1 \text{ mol/dm}^3$:	$X_{\text{MMM}} = 22,86\%$
$n = 1,0$,	$C_{Ao} = 8 \text{ mol/dm}^3$:	$X_{\text{MMM}} = 27,92\%$
$n = 1,0$,	$C_{Ao} = 1 \text{ mol/dm}^3$:	$X_{\text{MMM}} = 27,92\%$
$n = 0,5$,	$C_{Ao} = 8 \text{ mol/dm}^3$:	$X_{\text{MMM}} = 12,95\%$
$n = 0,5$,	$C_{Ao} = 1 \text{ mol/dm}^3$:	$X_{\text{MMM}} = 32,12\%$

1.3) Идеален CSTR:

За излезната конверзија од идеален CSTR со иста големина како разгледуваниот неидеален реактор, за иста реакција и исти услови би се добиле следниве податоци:

$n = 2,0$,	$C_{Ao} = 8 \text{ mol/dm}^3$:	$X_{\text{CSTR}} = 57,58\%$
$n = 2,0$,	$C_{Ao} = 1 \text{ mol/dm}^3$:	$X_{\text{CSTR}} = 23,44\%$
$n = 1,0$,	$C_{Ao} = 8 \text{ mol/dm}^3$:	$X_{\text{CSTR}} = 28,57\%$
$n = 1,0$,	$C_{Ao} = 1 \text{ mol/dm}^3$:	$X_{\text{CSTR}} = 28,57\%$
$n = 0,5$,	$C_{Ao} = 8 \text{ mol/dm}^3$:	$X_{\text{CSTR}} = 13,18\%$
$n = 0,5$,	$C_{Ao} = 1 \text{ mol/dm}^3$:	$X_{\text{CSTR}} = 32,79\%$

1.4) Идеален цевен реактор, PFR:

За излезната конверзија од идеален PFR со иста големина како разгледуваниот неидеален реактор, за иста реакција и исти услови би се добиле следниве податоци:

$n = 2,0$,	$C_{Ao} = 8 \text{ mol/dm}^3$:	$X_{\text{PFR}} = 76,19\%$
$n = 2,0$,	$C_{Ao} = 1 \text{ mol/dm}^3$:	$X_{\text{PFR}} = 28,57\%$
$n = 1,0$,	$C_{Ao} = 8 \text{ mol/dm}^3$:	$X_{\text{PFR}} = 32,97\%$
$n = 1,0$,	$C_{Ao} = 1 \text{ mol/dm}^3$:	$X_{\text{PFR}} = 32,97\%$
$n = 0,5$,	$C_{Ao} = 8 \text{ mol/dm}^3$:	$X_{\text{PFR}} = 13,64\%$
$n = 0,5$,	$C_{Ao} = 1 \text{ mol/dm}^3$:	$X_{\text{PFR}} = 36,0\%$

1.5) Споредба на сите резултати:

Споредбата на резултатите за неидеален реактор, природно, треба да се направи преку излезната конверзија пресметана со сегрегациониот модел и моделот MMM. Но поширока споредба би се однесувала на резултатите од различни реактори и различни модели. Притоа би се разгледувал ист ред на реакција и иста влезна концентрација на реактантот. Збиен резултат е како што следи:

1) За реакција од прв ред, како што се очекуваше, пресметаната излезна конверзија со сегрегациониот модел и со моделот MMM е иста. Резултатот не зависи од влезната концентрација на реактантот! За линеарна кинетика сè што е важно е времето на задржување!

2) Сите резултати добиени со примена на моделот MMM и соодветните резултати добиени за идеален CSTR се речиси исти. Ова може да биде резултат на сличноста на $E(t)$ за разгледуваниот неидеален реактор со таа за идеален CSTR (споредба на моделната равенка (3) од примерот 2 и равенката (37)!). Оттука произлегува важниот заклучок дека моделот MMM применет на идеален CSTR со микрофлуид ќе даде иста перформанса за реакторот.

3) Споредбата врз база на иста кинетика, но различен модел, би ги дала следниве резултати:

$$n = 2,0: \quad X_{\text{PFR}} > X_{\text{SFM}} > X_{\text{CSTR}} > X_{\text{MMM}}$$

$$n = 1,0: \quad X_{\text{PFR}} > X_{\text{CSTR}} > X_{\text{SFM}} = X_{\text{MMM}}$$

$$n = 0,5: \quad X_{\text{PFR}} > X_{\text{CSTR}} > X_{\text{MMM}} > X_{\text{SFM}}$$

Како што се гледа од оваа споредба, за реакциите со ред $n > 1,0$, случени во неидеален реактор, сегрегацијата и најкасно-то можно микромешање даваат повисока конверзија во однос на конверзијата што би се постигнала ако структурата на струјата на реакционата смеса е микрофлуид со максимум измешаност. За реакциите со ред $n < 1,0$ ситуацијата е обратна: подобра перформанса за неидеален реактор се добива кога реакционата смеса е со состојба на микрофлуид и со најрано можно микромешање, односно со максимум измешаност.

4) Разгледувањето на двете варијанти на влезната концентрација на реактантот е со намера да се согледа ефектот од висината на степенот на конверзија. И, независно од редот на реакцијата, се покажува следново:

– Кога излезната конверзија е на ниско ниво, таа не зависи многу од RTD, историјата на мешањето (најраното) или сегрегацијата. Разликата во пресметаните конверзии е минимална.

– При средни конверзии RTD почнува да влијае на степенот на конверзијата, но историјата на мешањето и степенот на сегрегацијата сè уште имаат само мал ефект.

– При високи конверзии овие сите три фактори можат да имаат значително влијание врз излезната конверзија, односно перформансата на реакторот.

Според тоа, за пресметка на излезната конверзија од неидеален реактор, кога таа е на ниско ниво, можеме да ги користиме равенките за дизајн на идеалните реактори и да не се грижime за тоа каков е всушност моделот на протекувањето. За средните конверзии можеме да избираме дали ќе го користиме сегрегациониот модел или моделот MMM, без да ги правиме пресметките и со двата модела. Но кога е тоа ниво високо, тогаш пресметките ќе ги направиме со сите модели и ќе се стремиме во тој реактор да обезбедиме модел на протекување кое би дало највисока конверзија.

2) Идеален CSTR и моделот MMM:

Да се докаже дека моделот MMM применет на идеален CSTR со микрофлуид ќе дава иста перформанса за реакторот без разлика на кинетиката на реакцијата значи равенката (92) или (94) да се решат со замена на $E(\lambda)$ и $F(\lambda)$ како за идеален CSTR, односно со равенките (37) и (41).

Во моделот MMM, согласно со равенката (96), $t = \lambda$, па избирајќи ја равенката (92) за изведба на бараниот доказ, ќе ја препишеме во таа смисла:

$$\frac{dC_A}{dt} = (-r_A) + (C_A - C_{Ao}) \frac{E(t)}{[1 - F(t)]}. \quad (97)$$

Во равенката (97) се внесуваат замените согласно со равенките (37) и (41):

$$\frac{dC_A}{dt} = (-r_A) + (C_A - C_{Ao}) \frac{\frac{1}{\tau} \exp(-\frac{t}{\tau})}{\exp(-\frac{t}{\tau})}$$

$$\frac{dC_A}{dt} = (-r_A) + (C_A - C_{Ao}) \frac{1}{\tau}. \quad (98)$$

Брзинските изрази за различни кинетики се заменуваат во равенката (98) и се извршува интегрирањето. За реакциите со брзински изрази од типот

$$(-r_A) = k C_A^n$$

равенката (98) ќе се решава со раздвојување на променливите и со примена на таблични интегрални.

2.1) Реакција од нулти ред, $n = 0$:

Брзинскиот израз $(-r_A) = k$ се заменува во равенката (98):

$$\frac{dC_A}{dt} = k + (C_A - C_{Ao}) \frac{1}{\tau},$$

се раздвојуваат променливите и се извршува интегрирањето:

$$\frac{dC_A}{C_A - C_{Ao} + k\tau} = \frac{1}{\tau} dt,$$

$$\int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A - C_{Ao} + k\tau} = \frac{1}{\tau} \int_{\infty}^0 dt.$$

Забелешка: Во моделот МММ влезот во реакторот и времето на задржување се поврзани на следниот начин:

$$t \equiv \lambda \rightarrow \infty, C_A = C_{Ao} !$$

Резултатот е: $C_{Ao} - C_A = k \tau$.

Овој резултат, спореден со тоа што ќе се добие со равенката за дизајн на идеален CSTR, изгледа вака:

$$\tau = \frac{C_{Ao} - C_A}{(-r_A)} = \frac{C_{Ao} - C_A}{k} \Rightarrow C_{Ao} - C_A = k \tau.$$

Значи, резултатот е ист!

2.2) Реакција од прв ред, $n = 1,0$:

Брзинскиот израз $(-r_A) = kC_A$ се заменува во равенката (98):

$$\frac{dC_A}{dt} = kC_A + (C_A - C_{Ao})\frac{1}{\tau},$$

се раздвојуваат променливите и се извршува интегрирањето:

$$\frac{dC_A}{C_A(1+k\tau) - C_{Ao}} = \frac{1}{\tau} dt,$$

$$\int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A(1+k\tau) - C_{Ao}} = \frac{1}{\tau} \int_{\infty}^0 dt.$$

Резултатот е: $C_A = \frac{C_{Ao}}{1+k\tau}.$

Овој резултат, спореден со тоа што ќе се добие со равенката за дизајн на идеален CSTR, изгледа вака:

$$\tau = \frac{C_{Ao} - C_A}{(-r_A)} = \frac{C_{Ao} - C_A}{kC_A} \Rightarrow C_A = \frac{C_{Ao}}{1+k\tau}.$$

Повторно резултатот е ист!

На ист начин би се покажало дека моделот МММ, применет на идеален CSTR со макрофлуид, за реакции со различен ред ќе дава исти резултати!

6.6. Заклучно за моделите без параметри

Кога се наоѓаме пред решавање на проблем кој подразбира случување на реакција во континуиран реактор со неидеално протекување, кој во основа може да биде од резервоарски тип со мешање или цевен реактор, тогаш сме во ситуација кога најмалку што дополнително ни треба, покрај кинетиката на реакцијата, е некаков начин за карактеризација на струењето.

Тоа е распределбата на времето на задржување изразена преку функцијата $E(t)$ која се добива со мерење. Таа нема да биде препознатлив пик поставен на положба која одговара на средното (вкупно) време на задржување, но може да биде некоја форма на експоненцијална зависност или да има и други облици. Кога не знаеме ништо друго за протекувањето освен информацијата за RTD, ние сме во позиција да направиме само претпоставки за карактеристиките на мешањето. А тие подразбираат ниво на мешање (микроскопско или макроскопско) и историја на мешање (мешањето се случува порано или подоцна). Со овие претпоставки се дефинирани граничните случаи на математички модели за протекувањето, кои, од друга страна, не се модели за идеалните реактори. Тоа се двата модела без параметри, сегрегациониот и моделот со максимум измешаност. Овие два гранични случаи се базирани на комплетно сегрегирано струење и на струење на комплетна дисперзија со максимално можно и најрано микромешање.

Според тоа, за поставување на моделите без параметри се потребни RTD преку зависноста $E(t)$ и претпоставката за корелацијата помеѓу степенот на сегрегација и историјата на мешањето. За пресметување на конверзијата со овие модели се потребни: за моделот МММ само уште кинетиката на реакцијата што се случува во реалниот реактор, додека за сегрегациониот модел и равенката за дизајн на идеален шаржен реактор. Кој од овие два модела ќе биде избран за реалните реактори најмногу од сè ќе зависи од очекуваното ниво за излезната конверзија. Како што беше покажано низ примерите, двата модела ќе даваат значително различни резултати само за високо ниво на конверзија. Изборот помеѓу двата модела се прави пред сè врз база на типот на реакторот и со споредба на $E(t)$ за неидеален реактор со тие за идеалните реактори.

За реакции со линеарна кинетика во неидеален прошекувачен реактор со позната $E(t)$, изборот на еден од два модела е прашање на вкус.

За реакции со нелинеарна кинетика во неидеален прошекувачен реактор со позната $E(t)$ (која не е како за идеалните реактори) пресметката на излезниот степен на конверзија се изведува со примена на два бепараметарски модела. Со

овие пресметки *се добиваат* рамките во кои може да се најде излезната конверзија, односно *двајта екстрема* за неа, *горната и долната граница*. И тоа, *за реакциите со ред $n > 1$* горната граница, или екстрем, се пресметува со сегрегациониот модел, додека долната граница со моделот МММ. *За реакциите со ред $n < 1$* ситуацијата е обратна. *Реалната конверзија што се постигнува во реактор со неидеално протекнување ќе мора да се најде помеѓу вака пресметаниите два екстрема!*

6.7. RTD и комплексните реакции

Кога во реакциониот систем се случуваат истовремено повеќе реакции, односно кога станува збор за мултиреакционен систем (комплексни или сложени реакции), тогаш е подобро да се работи со молски концентрации, молови или молски протоци отколку со конверзии! Примената на сегрегациониот модел или на моделот со максимум измешаност за сложените реакции ќе значи дека треба моделните равенки да се напишат за секој учесник во реакцијата. За сегрегациониот модел посебно ќе биде потребно и равенката за дизајн на шаржен реактор да се примени за секој учесник во реакцијата. Притоа во сите овие равенки се појавуваат нето-брзини на реакција, исто така во однос на секој учесник! Следува дека, пред да се пристапи кон решавање на равенките, ќе треба да се определат нето-брзините на реакција во однос на секој учесник.

6.7.1. Сегрегационен модел

Во овој модел секој макроеlement/агрегат од реакционата смеса во реакторот се однесува како мал шаржен реактор со свое време на задржување во реакторот и соодветно на тоа своја концентрација во однос на секој учесник во реакцијата. Со други зборови, концентрациите на реактантите и продуктите во агрегатите присутни во реакторот се различни. На излезот од реакторот се случува најкасно можно микромешање, па излезната концентрација на учесниците во реакцијата ќе биде средната

вредност добиена од концентрациите во сите агрегати. Равенката за сегрегациониот модел (69) треба да се напише за сите учесници во сложената реакција:

$$\bar{C}_A = \int_0^{\infty} (C_A(t))_{\text{шаржен реактор}} E(t) dt \quad (99)$$

$$\bar{C}_B = \int_0^{\infty} (C_B(t))_{\text{шаржен реактор}} E(t) dt \quad (100)$$

итн. за секој учесник во реакцијата.

Концентрациите $C_i(t)$ во различните макроеlementи се определуваат со примена на равенката за дизајн на шаржен реактор. Бидејќи се работи за сложена реакција, равенката за дизајн на шаржен реактор со фиксен (константен) волумен, за учесниците A и B и понатаму за сите други, ќе изгледа вака:

$$\frac{dC_A}{dt} = r_A = \sum_j r_{Aj} \quad (101)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = r_B = \sum_j r_{Bj} \quad (102)$$

итн. за секој учесник во реакцијата.

Бројот на моделните равенки (сегрегационен модел) и бројот на диференцијалните равенки за шаржен реактор е еднаков – колку што се учесници во реакцијата. За да можат да се комбинираат, моделните равенки се диференцираат:

$$\frac{d\bar{C}_A}{dt} = (C_A(t))_{\text{шаржен реактор}} E(t) \equiv C_A(t) E(t) \quad (103)$$

$$\frac{d\bar{C}_B}{dt} = (C_B(t))_{\text{шаржен реактор}} E(t) \equiv C_B(t) E(t) \quad (104)$$

итн. за секој учесник во реакцијата.

Значи, се решава систем од $N+N$ диференцијални равенки! Конечното време до кое ќе се извршува интегрирањето ќе биде определено од животот на $E(t)$! Тоа е некое рационално време, не теоретското бесконечно, и изнесува толку колку што со мерењата може да се детектира концентрацијата на трасерот! За решавање на двата сета диференцијални равенки потребна е математичката форма за $E(t)$. Обично се определува со обработка на експериментални податоци со нелинеарна регресија. Вообичаена форма е полиномната или експоненцијалната. Ако со еден полином или една функција не може да се опфати целата RTD, тогаш кривата се дели на неколку области и за секоја се определува посебен експлицитен израз.

Со решавање на ваков систем диференцијални равенки како резултат се добива нумеричка вредност за излезните концентрации $\bar{C}_A$, $\bar{C}_B$ итн.!

6.7.2. Модел со максимум измешаност – модел MMM

Примената на моделот со максимум измешаност за неидеален реактор во кој се одвива комплексна реакција значи дека моделната равенка (92) треба да се напише за секој учесник во реакцијата и дека брзината на реакцијата во однос на учесникот треба да се замени со неговата нето-брзина:

$$\frac{dC_A}{d\lambda} = -\sum_j r_{Aj} + (C_A - C_{Ao}) \frac{E(\lambda)}{[1 - F(\lambda)]} \quad (105)$$

$$\frac{dC_B}{d\lambda} = -\sum_j r_{Bj} + (C_B - C_{Bo}) \frac{E(\lambda)}{[1 - F(\lambda)]} \quad (106)$$

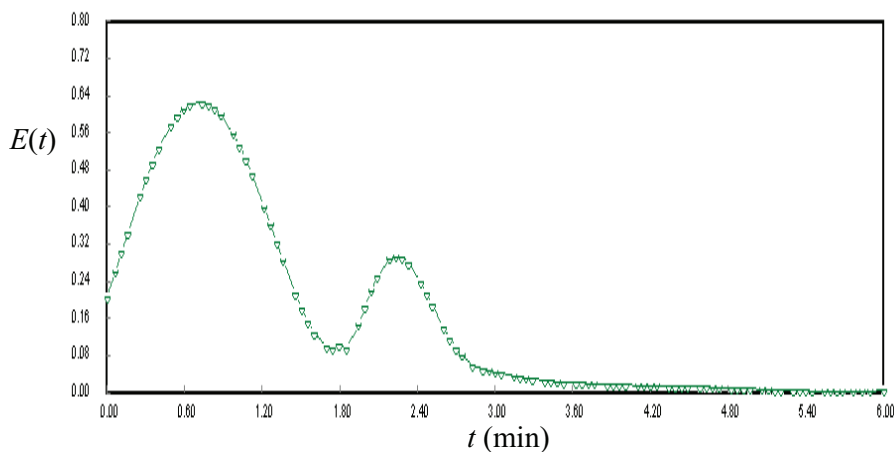
итн. за секој учесник во реакцијата.

За решавање на овој систем диференцијални равенки, времето на очекуван живот во моделот MMM, λ , се заменува со варијаблата z , за да може интегрирањето да се изврши во позитивна смисла (види пример 2, поглавјето 6.5.1). И со овој систем диференцијални равенки како решение се добива единствено нумеричката вредност на излезните концентрации на сите учесници во реакцијата.

6.7.3. Примери за неидеални реактори со комплексни реакции

Пример 1

Сериската реакција $A \rightarrow B \rightarrow C$ се случува во течна фаза во проточен реактор. Средното време на задржување изнесува $\tau = 1,26$ min. Резултатите од мерењата на распределбата на времето на задржување се претставени на следнава слика:



Од податоците на сликата треба да се изведе математичка форма за функцијата $E(t)$.

Да се пресметаат:

а) Излезната конверзија од идеален CSTR и идеален цевен реактор (PFR) со исто време на задржување како во разгледуваниот неидеален реактор.

б) Излезната конверзија од разгледуваниот неидеален реактор со примена на сегрегациониот модел.

в) Излезната конверзија од разгледуваниот неидеален реактор со примена на моделот со максимум измешаност.

Други потребни податоци се:

$$\begin{array}{lll} C_{Ao} = 1 \text{ mol/l} & r_1 \equiv -r_{A1} = k_1 C_A & k_1 = k_2 = 1 \text{ min}^{-1} \\ C_{Bo} = C_{Co} = 0 & r_2 \equiv r_{C2} = k_2 C_B & \nu_o = 10 \text{ l/min} \end{array}$$

Согласно со графикот за експерименталната $E(t)$, времето на живот на дистрибуционата функција е $t = 6 \text{ min}$. Ова ќе биде вредноста до која ќе се извршува интегрирањето при решавање на моделните равенки.

Решение:

За да се определи математичката форма на $E(t)$, од графикот се читаат и табелираат податоците (E, t) . Потоа овие податоци се обработуваат со нелинеарна регресија, на пример од POLYMATH. Како што се гледа од сликата, кривата $E(t)$ е со два максимума и се нарекува *бимодална распределба*. Едно од објаснувањата за бимодална распределба е клипно течење во цевен реактор со слој од цврста фаза низ кој се создаваат канали! Очигледно е дека ваква распределба на времето на задржување не може да се претстави со единствен експлицитен израз. Се определуваме за полиномни зависности и правиме процена на времето (дел од кривата на распределба) до кое ќе се определува секоја полиномна функција. Се внесува моделната равенка, полином од прв, втор, итн. ред, се извршува решавањето и како резултат се добиваат нумерички вредности за коефициентите во полиномот. Оваа постапка се повторува за секој проценет дел од дистрибуционата крива. Конечниот избор на бројот на полиномни функции и временскиот интервал на нивната важност се проценува од податоците за усогласеност на експерименталната $E(t)$ и пресметаната со коефициентите на полиномите.

Математичката обработка на *бимодалната* $E(t)$ покажува дека три полиномни функции даваат добро усогласување на експерименталните резултати. Трите полиноми со нумеричките вредности за коефициентите и временските интервали на кои се однесуваат, се:

- t од 0 до 1,82 min:

$$E_1 = (0,47219t^4) + (-1,30733t^3) + (0,31723t^2) + (0,85688t) + 0,20909$$

- t од 1,82 до 2,8 min:

$$E_2 = (3,8399t^6) + (-58,16185t^5) + (366,2097t^4) + (-1224,66963t^3) + (2289,84857t^2) + (-2265,62125t) + 925,46463$$

- $t > 2,8 \text{ min}$:

$$E_3 = (0,004010t^4) + (-0,07593t^3) + (0,52276t^2) + (-1,59457t) + 1,84445$$

а.1) Излезна конверзија од PFR

За да го добиеме ова решение, треба да составиме систем од три диференцијални равенки кои ќе ги претставуваат молските биланси на трите учесници во реакцијата во овој тип реактор. Овој систем од равенки ќе биде равенката за дизајн на PFR применета на разгледуваната сериска реакција. Можеме да се определиме за молски биланси со молски протоци или со молски концентрации. Бидејќи се работи за едноставен реакционен систем (еднакви стехиометриски коефициенти, линеарни кинетики за двете иреверзибилни реакции во серијата) и константен волуменски проток, изборот е на молските концентрации. Понатаму, A и C се појавуваат само во по една реакција, A е постојано реактант, додека C е само продукт на сериската реакција. B учествува и во двете реакции и има улога и на продукт и на реактант. Во поглед на нето-брзините на реакција во однос на учесниците, ова ќе има смисла само за учесникот B . Затоа нето-брзините нема да ги определуваме во претходна постапка: за оваа сериска реакција тоа е тривијална работа. Системот од трите диференцијални равенки кои ја опишуваат промената на молската концентрација на секој учесник во реакцијата со положбата во реакторот е:

$$\frac{dC_A}{dV} = \frac{r_A}{v_o} = \frac{-k_1 C_A}{v_o} \quad (1)$$

$$\frac{dC_B}{dV} = \frac{r_B}{v_o} = \frac{k_1 C_A - k_2 C_B}{v_o} \quad (2)$$

$$\frac{dC_C}{dV} = \frac{r_C}{v_o} = \frac{k_2 C_B}{v_o} \quad (3)$$

За решавање на равенките (1)–(3) ќе го примениме солверот за диференцијални равенки во POLYMAT. Пишувајќи ја програмата, ќе го додадеме изразот за степенот на конверзија на A за полесна споредба на излезниот ефект со сите решенија што ќе се добијат (со примена на сите модели).

Волуменот на реакторот до кој ќе се извршува интегрирањето е: $V/v_o = \tau = 1,26$ минути, $V = v_o \tau = 12,6$ литри.

Влезниот услов е: $V = 0$, $C_{Ao} = 1,0$ mol/l; $C_{Bo} = C_{Co} = 0$.

Програмата за POLYMATH и резултатите се 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>
V	0	0	12.6	12.6
Ca	1	0.283654	1	0.283654
Cb	0	0	0.3678776	0.3574041
Cc	0	0	0.3589419	0.3589419
k1	1	1	1	1
ra	-1	-1	-0.283654	-0.283654
k2	1	1	1	1
rb	1	-0.07375	1	-0.07375
rc	0	0	0.3678788	0.3574041
vo	10	10	10	10
Cao	1	1	1	1
X	0	0	0.716346	0.716346

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

- [1] $d(Ca)/d(V) = ra/v_o$
- [2] $d(Cb)/d(V) = rb/v_o$
- [3] $d(Cc)/d(V) = rc/v_o$

Explicit equations as entered by the user

- [1] $k1 = 1$
- [2] $ra = -k1 \cdot Ca$
- [3] $k2 = 1$
- [4] $rb = k1 \cdot Ca - k2 \cdot Cb$
- [5] $rc = k2 \cdot Cb$
- [6] $vo = 10$
- [7] $Cao = 1$
- [8] $X = (Cao - Ca)/Cao$

Значи, ако реакцијата се случува во идеален PFR со вкупно време на задржување од 1,26 минути, на излезот од реакторот ќе се постигнат 71,63% конверзија на реактантот A.

а.2) Излезна конверзија од идеален CSTR

За разлика од PFR, системот равенки кои ги претставуваат молските биланси на учесниците во реакцијата во идеален CSTR се алгебарски равенки. Овој систем од три алгебарски равенки е равенката за дизајн на идеален CSTR во кој се случува разгледуваната сериска реакција:

$$C_A = C_{Ao} + r_A \tau ; \quad r_A = -k_1 C_A \quad (4)$$

$$C_B = C_{Bo} + r_B \tau ; \quad r_B = k_1 C_A - k_2 C_B \quad (5)$$

$$C_C = C_{Co} + r_C \tau ; \quad r_C = k_2 C_B \quad (6)$$

Равенките се решаваат со POLYMATH со солверот за нелинеарни алгебарски равенки. Се добива следново решение:

POLYMATH Results**NLES Solution**

Variable	Value	f(x)	Ini Guess
Ca	0.4424779	-4.704E-10	1
Cb	0.2466912	3.531E-10	0
Cc	0.3108309	0	0
Cao	1		
Cbo	0		
Cco	0		
tau	1.26		
k1	1		
ra	-0.4424779		
k2	1		
rb	0.1957867		
rc	0.2466912		
x	0.5575221		

NLES Report (safenewt)**Nonlinear equations**

- [1] $f(Ca) = Ca - Cao - ra * \tau = 0$
 [2] $f(Cb) = Cb - Cbo - rb * \tau = 0$
 [3] $f(Cc) = Cc - Cco - rc * \tau = 0$

Explicit equations

- [1] $Cao = 1$
 [2] $Cbo = 0$
 [3] $Cco = 0$
 [4] $\tau = 1.26$
 [5] $k1 = 1$

- [6] $r_a = -k_1 \cdot C_a$
- [7] $k_2 = 1$
- [8] $r_b = k_1 \cdot C_a - k_2 \cdot C_b$
- [9] $r_c = k_2 \cdot C_b$
- [10] $X = (C_{a0} - C_a) / C_{a0}$

Ако реакцијата се случува во идеален CSTR со средно време на задржување од 1,26 минути, на излезот од реакторот ќе се постигнат 55,75% конверзија на реакцијата А.

Споредбата на резултатите добиени за овие два идеални проточни реактори е очекуваната повисока конверзија на реактантот и поповолната распределба на продуктите (повисока концентрација за В) во реакторот со клипно течење!

б) Излезна конверзија од разгледуваниот неидеален реактор со сегрегациониот модел

За примена на сегрегациониот модел треба да се состават по три диференцијални равенки согласно со равенката за дизајн на шаржен реактор (како равенките (101) и (102)) и согласно со равенката за сегрегациониот модел (како равенките (103) и (104)).

Молските биланси – равенки за дизајн на шаржен реактор, се однесуваат на макроеlementите/агрегатите, и тие, за разгледуваната сериска реакција, се:

$$\frac{dC_A}{dt} = r_{A1} = -k_1 C_A \quad (7)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = r_B = r_{B1} + r_{B2} = k_1 C_A - k_2 C_B \quad (8)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = r_{C2} = k_2 C_B \quad (9)$$

Трите диференцијални равенки за излезни концентрации, согласно со сегрегациониот модел, се:

$$\frac{d\overline{C_A}}{dt} = \overline{C_A(t)} / \text{шаржен реактор} E(t) \equiv C_A E(t) \quad (10)$$

$$\frac{d\overline{C_B}}{dt} = /C_B(t)/_{\text{шаржен реактор}} E(t) \equiv C_B E(t) \quad (11)$$

$$\frac{d\overline{C_C}}{dt} = /C_C(t)/_{\text{шаржен реактор}} E(t) \equiv C_C E(t) \quad (12)$$

Равенките (7)–(9) и (10)–(12) се решаваат со помош на солверот за диференцијални равенки. Во програмата се додава и зависност $E(t)$ претставена со добиените три полиноми, E_1 , E_2 и E_3 . 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	6	6
Ca	1	0.0024788	1	0.0024788
Cb	0	0	0.3677767	0.0148725
Cc	0	0	0.9826487	0.9826487
Cabar	0	0	0.3876527	0.3876527
Cbbar	0	0	0.2778749	0.2778749
Ccbar	0	0	0.3266709	0.3266709
k1	1	1	1	1
ra	-1	-1	-0.0024788	-0.0024788
k2	1	1	1	1
rb	1	-0.1353302	1	-0.0123938
rc	0	0	0.3678742	0.0148725
E1	0.20909	0.0992754	345.96977	345.96977
E2	925.46463	0.0749097	6737.4446	6737.4446
E3	1.84445	0.0061545	1.84445	0.00911
E4	0	0	0	0
E	0.20909	0	0.6294076	0

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

- [1] $d(\text{Ca})/d(t) = \text{ra}$
- [2] $d(\text{Cb})/d(t) = \text{rb}$
- [3] $d(\text{Cc})/d(t) = \text{rc}$
- [4] $d(\text{Cabbar})/d(t) = \text{Ca} * \text{E}$
- [5] $d(\text{Cbbar})/d(t) = \text{Cb} * \text{E}$
- [6] $d(\text{Ccbar})/d(t) = \text{Cc} * \text{E}$

Explicit equations as entered by the user

- [1] $k1 = 1$
- [2] $\text{ra} = -k1 * \text{Ca}$
- [3] $k2 = 1$

```

[4] rb = k1*Ca-k2*Cb
[5] rc = k2*Cb
[6] E1 = 0.4719*t^4-1.30733*t^3+0.31723*t^2+0.85688*t+0.20909
[7] E2 = 3.83999*t^6-58.16185*t^5+366.2097*t^4-1224.66963*t^3+2289.84857*t^2-
      -2265.62125*t+925.46463
[8] E3 = 0.00410*t^4-0.07593*t^3+0.52276*t^2-1.59457*t+1.84445
[9] E4 = 0
[10] E = if(t<=1.82)then(E1)else(if(t<=2.8)then(E2)else(if(t<6)then(E3)else(E4)))

```

Излезната конверзија од разгледуваниот неидеален реактор, пресметана со сегрегациониот модел, е:

$$X_{\text{SEFM}} = \frac{C_{A0} - \bar{C}_A}{C_{A0}} = \frac{1,0 - 0,387653}{1,0} = 0,612347 \equiv 61,23\%.$$

в) Излезна конверзија од разгледуваниот неидеален реактор со моделот со максимум измешаност (модел МММ)

За пресметка на излезната конверзија од разгледуваниот реален реактор со моделот со максимум измешаност треба да се состават диференцијални равенки како равенките (105) и (106), за сите учесници во реакцијата.

За разгледуваната сериска реакција трите равенки се:

$$\begin{aligned} \frac{dC_A}{d\lambda} &= -r_A + (C_A - C_{A0}) \frac{E(\lambda)}{[1 - F(\lambda)]} \\ \frac{dC_A}{d\lambda} &= k_1 C_A + (C_A - C_{A0}) \frac{E(\lambda)}{[1 - F(\lambda)]} \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_B}{d\lambda} &= -r_B + (C_B - C_{B0}) \frac{E(\lambda)}{[1 - F(\lambda)]} \\ \frac{dC_B}{d\lambda} &= -k_1 C_A + k_2 C_B + C_B \frac{E(\lambda)}{[1 - F(\lambda)]} \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_C}{d\lambda} &= -r_C + (C_C - C_{C0}) \frac{E(\lambda)}{[1 - F(\lambda)]} \\ \frac{dC_C}{d\lambda} &= -k_2 C_B + C_C \frac{E(\lambda)}{[1 - F(\lambda)]} \end{aligned} \quad (15)$$

Сега равенките (13)–(15) се препишуваат со нова варијабла за времето на очекуван живот. Согласно со замените (7) од примерот 2 од поглавјето 6.5.1, во овој пример ќе ја имаме врската:

$$\lambda = T - z = 6 - z. \quad (16)$$

Трите диференцијални равенки што треба да се решат се:

$$\frac{dC_A}{dz} = - \left(k_1 C_A + (C_A - C_{Ao}) \frac{E(6-z)}{[1-F(6-z)]} \right) \quad (17)$$

$$\frac{dC_B}{dz} = - \left(-k_1 C_A + k_2 C_B + C_B \frac{E(6-z)}{[1-F(6-z)]} \right) \quad (18)$$

$$\frac{dC_C}{dz} = - \left(-k_2 C_B + C_C \frac{E(6-z)}{[1-F(6-z)]} \right) \quad (19)$$

Во програмата во POLYMATH, покрај трите диференцијални равенки (17), (18) и (19), се додаваат и зависностите за $E(\lambda)$ и $F(\lambda)$. За $F(\lambda)$ можеме, согласно со равенката (16) од поглавјето 2.2.1, да изведеме исто толку полиноми колку за $E(\lambda)$, или пак $F(\lambda)$ да ја изразиме преку нејзината диференцијална форма, преку равенката (18) од поглавјето 2.2.1. Ова второво е попрактично! Еве го извештајот со програмата и резултатите од 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>
z	0	0	6	6
Ca	1	0.3841403	1	0.3868192
Cb	0	0	0.3143616	0.2774121
Cc	0	0	0.3625955	0.3357688
F	0.99	-0.0022249	0.99	-0.0022249
k1	1	1	1	1
ra	-1	-1	-0.3841554	-0.3868192
k2	1	1	1	1
rb	1	0.1094071	1	0.1094071
rc	0	0	0.3143041	0.2774121
lam	6	0	6	0
E1	345.96977	0.0991426	345.96977	0.20909
E2	6737.4446	0.0742204	6737.4446	925.46463
E3	0.00911	0.0061159	1.84445	1.84445
E4	0	0	0	0

Cao	1	1	1	1
E	0.00911	0.0061159	0.6289357	0.20909
EF	0.911	0.2086258	1.8638107	0.2086258

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

- [1] $d(Ca)/d(z) = -(k1*Ca+(Ca-Cao)*EF)$
 [2] $d(Cb)/d(z) = -(-k1*Ca+k2*Cb+Cb*EF)$
 [3] $d(Cc)/d(z) = -(-k2*Cb+Cc*EF)$
 [4] $d(F)/d(z) = -E$

Explicit equations as entered by the user

- [1] $k1 = 1$
 [2] $ra = -k1*Ca$
 [3] $k2 = 1$
 [4] $rb = k1*Ca-k2*Cb$
 [5] $rc = k2*Cb$
 [6] $lam = 6-z$
 [7] $E1 = 0.4719*lam^4-1.30733*lam^3+0.31723*lam^2+0.85688*lam+0.20909$
 [8] $E2 = 3.83999*lam^6-58.16185*lam^5+366.2097*lam^4-1224.66963$
 $*lam^3+2289.84857*lam^2-2265.62125*lam+925.46463$
 [9] $E3 = 0.00410*lam^4-0.07593*lam^3+0.52276*lam^2-1.59457*lam+1.84445$
 [10] $E4 = 0$
 [11] $Cao = 1$
 [12] $E = \text{if}(lam \leq 1.82) \text{then}(E1) \text{else}(\text{if}(lam \leq 2.8) \text{then}(E2) \text{else}(E3))$
 [13] $EF = E/(1-F)$

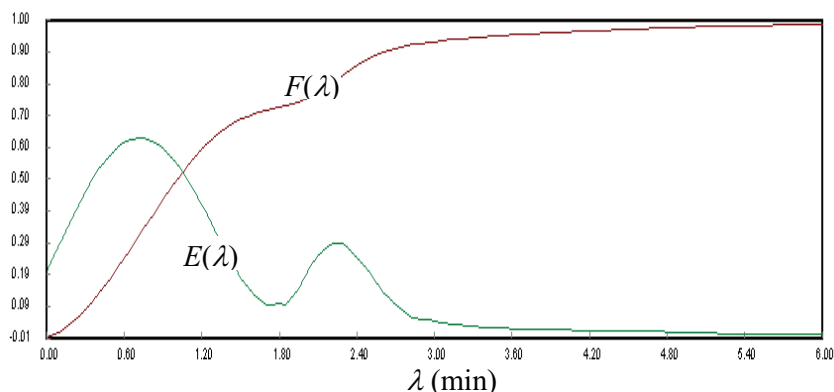
Излезната конверзија од разгледуваниот неидеален реактор, пресметана со моделот со максимум измешаност, е:

$$X_{SFM} = \frac{C_{Ao} - C_A}{C_{Ao}} = \frac{1,0 - 0,3862}{1,0} = 0,6138 \equiv 61,38\%.$$

На следнава табела се дадени сумарните резултати:

	PFR	CSTR	Сегрегационен модел	Модел со максимум измешаност
$X(\%)$	71,63	55,75	61,23	61,38
C_A	0,28365	0,44247	0,38765	0,38682
C_B	0,3574	0,24669	0,27787	0,27741
C_C	0,35894	0,31083	0,32667	0,33576
S_{BC}	0,99	0,79	0,85	0,82
Y_B	0,5	0,44	0,45	0,45

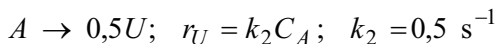
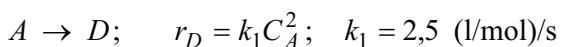
Забелешки: 1) Приносите S_{BC} и Y_B се пресметани согласно со изразите: $S_{BC} = C_B / C_C$ и $Y_B = C_B / (C_{Ao} - C_A)$. 2) За илустрација, на следниов график се претставени $E(\lambda)$ и $F(\lambda)$ пресметани со трите полиномни функции:



Како што се гледа од добиените резултати за разгледуваната сложена реакција со линеарна кинетика изведена под исти услови во реактори од различен тип (идеални и неидеални со различни модели на струење) и со иста големина, најдобра перформанса (споредба врз база на релацијата конверзија на реактантот – приноси) дава реакторот во кој би се обезбедило клипно течење. Кога не се обезбедува ваков начин на протекување во цевен реактор или кога мешањето во реактор од резервоарски тип не е комплетно, што се потврдува со зависноста $E(t)$, и за сложените реакции со *линеарна кинетика* нема да биде битен моделот на струење со кој ќе се пресметува перформансата на реакторот: *сè што е потребно* за реакторот со неидеално протекување се *кинетиката и RTD*! Дали ќе го избереме сегрегациониот модел или моделот MMM е сеедно, бидејќи, како што се гледа, резултатите се исти!

Пример 2

Во овој пример ќе биде разгледувано влијанието на микромешањето, односно двата негови гранични случаја за сложена паралелна реакција со кинетика која не е линеарна. Стехиометријата и брзинските изрази се како што следи:



Реакцијата се одвива во течна фаза, под исти услови, во проточни реактори со иста големина, но со различни модели на струење. Волуменското време, или времето на задржување во реакторите е $\tau = 1 \text{ s}$, а концентрацијата на реактантот на влезот во реакторите е $C_{Ao} = 1,5 \text{ mol/l}$.

Да се определат излезните концентрации на реактантот и саканиот продукт, како и конверзијата на реактантот и приносот и селективноста на саканиот продукт, за следниве модели и карактеристики на струење:

1) идеален CSTR,

2) идеален цевен реактор, PFR,

3) неидеален реактор со сегрегирано струење (моделот SFM), со распределба на време на задржување како во идеален CSTR,

4) неидеален реактор со струење со максимум измешаност (моделот MMM), со распределба на време на задржување како во идеален CSTR.

Решение:

Параметрите, согласно со кои ќе се прави споредба на резултатите, се:

$$\text{– степен на конверзија: } X_A \equiv X = \frac{C_{Ao} - C_A}{C_{Ao}}, \quad (1)$$

$$\text{– принос, } Y_{D/A}: \quad Y_{D/A} = \frac{C_D}{C_{Ao}}, \quad (2)$$

$$\text{– селективност, } S_{D/A}: \quad S_{D/A} = \frac{C_D}{C_{Ao} - C_A}. \quad (3)$$

1) Идеален CSTR

Најнапред ги пишуваме равенките на молските биланси за сите три учесници во паралелната реакција:

$$F_{Ao} - F_A = (-r_A)V \quad (4)$$

$$F_{Do} - F_D = -r_D V \quad (5)$$

$$F_{Uo} - F_U = -r_U V \quad (6)$$

Со примена на релациите:

$$F_i = C_i v, \quad \tau = V / v_o, \quad v = v_o, \quad (7)$$

потоа со примена на условот $F_{Do} = F_{Uo} = 0$ и со изразување на нето-брзината на реактантот и брзините на продуктите:

$$r_i = \sum_j \nu_{i,j} r_{i,j}; \quad \frac{r_{i,j}}{\nu_{i,j}} = \frac{r_{k,j}}{\nu_{k,j}}$$

$$r_A = (-1)r_{A1} + (-1)r_{A2}$$

$$r_{A1} = -r_D = k_1 C_A^2; \quad r_{A2} = [(-1)/(0,5)]r_U = -2r_U = -2k_2 C_A$$

$$(-r_A) = k_1 C_A^2 + k_2 C_A \quad (8)$$

$$r_D = k_1 C_A^2 \quad (9)$$

$$r_U = k_2 C_A \quad (10)$$

равенките (4)–(6) ја добиваат следнава форма:

$$\frac{C_{Ao} - C_A}{\tau} = k_1 C_A^2 + k_2 C_A \quad (11)$$

$$\frac{C_D}{\tau} = k_1 C_A^2 \quad (12)$$

$$\frac{C_U}{\tau} = k_2 C_A \quad (13)$$

За решавање на системот од алгебарските равенки (11)–(13) не е неопходен солвер за нелинеарни равенки! Молскиот биланс на реактантот A е квадратна равенка чие решение е молската концентрација на A на излезот од идеалниот CSTR:

$$C_{A,\text{излез}} \equiv C_A = 0,47 \text{ mol/l}.$$

Излезните концентрации на продуктите се пресметуваат од равенките (12) и (13). Се добива следниов резултат:

$$C_{D,\text{излез}} \equiv C_D = 0,56 \text{ mol/l}$$

$$C_{U,\text{излез}} \equiv C_U = 0,235 \text{ mol/l}$$

За степенот на конверзијата на реактантот и за приносот и селективноста на саканиот продукт, согласно со изразите (1)–(3), се добиваат следниве резултати:

$$X = \frac{1,5 - 0,47}{1,5} = 0,69 ,$$

$$Y_{D/A} = \frac{0,56}{1,5} = 0,37 ,$$

$$S_{D/A} = \frac{0,56}{1,5 - 0,47} = 0,54 .$$

2) Идеален цевен реактор, PFR

Равенките на молските биланси изразени преку молските концентрации во идеален PFR, за сите три учесници во реакцијата, се:

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = (-r_A) = k_1 C_A^2 + 2k_2 C_A \quad (14)$$

$$\frac{dC_D}{d\tau} = r_D = k_1 C_A^2 \quad (15)$$

$$\frac{dC_U}{d\tau} = r_U = k_2 C_A \quad (16)$$

Сетот од диференцијалните равенки (14)–(16) може да се реши аналитички (со определен интеграл) или со примена на солвер за диференцијални равенки. Границите на интегрирањето се:

$$\tau = 0 : C_A = C_{Ao} = 1,5 \text{ mol/l}; C_{Do} = C_{Uo} = 0$$

$$\tau = 1 \text{ s} : C_A = C_{A,\text{излез}}; C_D = C_{D,\text{излез}}; C_U = C_{U,\text{излез}}$$

Се добиваат следниве резултати:

$$C_{A,\text{излез}} \equiv C_A = 0,164 \text{ mol/l}$$

$$C_{D,\text{излез}} \equiv C_D = 0,85 \text{ mol/l}$$

$$C_{U,\text{излез}} \equiv C_U = 0,243 \text{ mol/l}$$

$$X = \frac{1,5 - 0,164}{1,5} = 0,89$$

$$Y_{D/A} = \frac{0,85}{1,5} = 0,57$$

$$S_{D/A} = \frac{0,85}{1,5 - 0,164} = 0,63$$

3) Перформанса на неидеален реактор со моделот SFM

Примената на сегрегациониот модел за пресметка на перформансата на неидеален реактор значи да се состават три диференцијални равенки како равенките (103) и (104):

$$\frac{d\overline{C_A}}{dt} = /C_A(t)/_{\text{шаржен реактор}} E(t) \equiv C_A E(t) \quad (17)$$

$$\frac{d\overline{C_B}}{dt} = /C_B(t)/_{\text{шаржен реактор}} E(t) \equiv C_B E(t) \quad (18)$$

$$\frac{d\overline{C_C}}{dt} = /C_C(t)/_{\text{шаржен реактор}} E(t) \equiv C_C E(t) \quad (19)$$

Потоа да се состават диференцијални равенки – молски биланси за шаржен реактор, како равенките (101) и (102):

$$-\frac{dC_A}{dt} = (-r_A) = k_1 C_A^2 + 2k_2 C_A \quad (20)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = r_D = k_1 C_A^2 \quad (21)$$

$$\frac{dC_U}{dt} = r_U = k_2 C_A \quad (22)$$

Равенките (17)–(19) и (20)–(22) се решаваат со помош на солверот за диференцијални равенки од POLYMATH. Во програмата се додава и функцијата $E(t)$ за идеален CSTR, равенката (37):

$$E(t) = \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (37)$$

каде што за $\tau = 1$ s,

$$E(t) = \exp(-t). \quad (23)$$

Времето за кое ќе се решава системот од диференцијалните равенки се проценува од $E(t)$: за $t = 7\tau$, $E(t) = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$! Се определуваме за $t = 10$ s.

Се добиваат следниве резултати:

$$C_{A,\text{излез}} \equiv C_A = 0,39 \text{ mol/l}$$

$$C_{D,\text{излез}} \equiv C_D = 0,72 \text{ mol/l}$$

$$C_{U,\text{излез}} \equiv C_U = 0,19 \text{ mol/l}$$

$$X = \frac{1,5 - 0,39}{1,5} = 0,74$$

$$Y_{D/A} = \frac{0,72}{1,5} = 0,48$$

$$S_{D/A} = \frac{0,72}{1,5 - 0,39} = 0,65$$

Извештајот со програмата и резултатите од POLYMATH се дадени во продолжение.

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	10	10
Ca	1.5	1.434E-05	1.5	1.434E-05
Cd	0	0	0.8767421	0.8767421
Cu	0	0	0.3116218	0.3116218
Cabar	0	0	0.3894599	0.3894599
Cdbar	0	0	0.7210403	0.7210403
Cubar	0	0	0.1947158	0.1947158
X	1	0.74036	1	0.74036
E	1	4.54E-05	1	4.54E-05

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

- [1] $d(Ca)/d(t) = -2.5*(Ca^2)-Ca$
- [2] $d(Cd)/d(t) = 2.5*(Ca^2)$
- [3] $d(Cu)/d(t) = 0.5*Ca$
- [4] $d(Cabar)/d(t) = Ca*E$
- [5] $d(Cdbar)/d(t) = Cd*E$
- [6] $d(Cubar)/d(t) = Cu*E$

Explicit equations as entered by the user

- [1] $X = (1.5-Cabar)/1.5$
- [2] $E = \exp(-t)$

Забелешка: Не треба да не збунува дека $E(t)$ е земена иста и за неидеалниот реактор и за идеалниот CSTR: веќе знаеме дека струењето во некој посебен реактор се карактеризира со една и само една $E(t)$, но таа не мора да биде резервирана токму за тој случај, можат да ја дадат и други начини на протекување и други карактеристики на мешање.

4) Перформанса на неидеален реактор со моделот MMM

За пресметка на перформансата на неидеален реактор со моделот со максимум измешаност треба да се состават диференцијални равенки како равенките (105) и (106), за сите три учесници во реакцијата. Трите равенки се:

$$\frac{dC_A}{d\lambda} = -r_A + (C_A - C_{Ao}) \frac{E(\lambda)}{[1 - F(\lambda)]} \quad (24)$$

$$\frac{dC_A}{d\lambda} = k_1 C_A^2 + 2k_2 C_A + (C_A - C_{Ao}) \frac{E(\lambda)}{[1 - F(\lambda)]}$$

$$\frac{dC_D}{d\lambda} = -r_D + (C_D - C_{Do}) \frac{E(\lambda)}{[1 - F(\lambda)]} \quad (25)$$

$$\frac{dC_D}{d\lambda} = -k_1 C_A^2 + C_D \frac{E(\lambda)}{[1 - F(\lambda)]}$$

$$\begin{aligned}\frac{dC_U}{d\lambda} &= -r_U + (C_U - C_{Uo}) \frac{E(\lambda)}{[1 - F(\lambda)]} \\ \frac{dC_U}{d\lambda} &= -k_2 C_A + C_U \frac{E(\lambda)}{[1 - F(\lambda)]}\end{aligned}\quad (26)$$

Понатаму равенките (24)–(26) ги препишуваме со нова варијабла за времето на очекуван живот. Нивната врска е:

$$\lambda = T - z = 10 - z. \quad (27)$$

Забелешка: Во овој пример за најдолго време за кое $E(t)$ има смисла е усвоено 10 s (сегрегационен модел). И за моделот МММ за најдолго време се усвојува $T = 10$ s.

Во програмата во POLYMATH, покрај трите диференцијални равенки (24), (25) и (26), се додаваат и зависностите за $E(\lambda)$ и $F(\lambda)$. $F(\lambda)$ ќе ја изразиме преку нејзината диференцијална форма, преку равенката (18) од поглавјето 2.2.1. Еве го извештајот со програмата и резултатите од 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>
z	0	0	10	10
Ca	0	0	0.4687528	0.4687528
Cd	0	0	0.5409517	0.5409517
Cu	0	0	0.2386934	0.2377217
F	0.99	-0.0099546	0.99	-0.0099546
lam	10	0	10	0
E	4.54E-05	4.54E-05	1	1
EF	0.00454	0.00454	0.9901435	0.9901435

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

- [1] $d(\text{Ca})/d(z) = -2.5*(\text{Ca}^2) - \text{Ca} - (\text{Ca} - 1.5)*\text{EF}$
- [2] $d(\text{Cd})/d(z) = 2.5*(\text{Ca}^2) - \text{Cd}*\text{EF}$
- [3] $d(\text{Cu})/d(z) = 0.5*\text{Ca} - \text{Cu}*\text{EF}$
- [4] $d(\text{F})/d(z) = -\text{E}$

Explicit equations as entered by the user

- [1] $\text{lam} = 10 - z$
- [2] $\text{E} = \exp(-\text{lam})$
- [3] $\text{EF} = \text{E}/(1 - \text{F})$

За степенот на конверзија, приносот и селективноста се пресметани следниве вредности:

$$X = \frac{1,5 - 0,47}{1,5} = 0,69$$

$$Y_{D/A} = \frac{0,54}{1,5} = 0,36$$

$$S_{D/A} = \frac{0,54}{1,5 - 0,47} = 0,52$$

Сега ќе ги претставиме сите резултати заедно:

Модел	C_A	C_D	C_U	X	$Y_{D/A}$	$S_{D/A}$
CSTR	0,47	0,56	0,235	0,69	0,37	0,54
PFR	0,164	0,85	0,243	0,89	0,56	0,63
SFM	0,39	0,72	0,19	0,74	0,48	0,65
MMM	0,47	0,54	0,24	0,69	0,36	0,52

Споредбата на сите резултати ги дава следниве заклучоци:

1) Со примена на моделот MMM за пресметка на перформансата на неидеален реактор со $E(t)$ како за идеален CSTR се доби идентична перформанса со онаа за идеален CSTR. Со ова уште еднаш се докажа дека моделот MMM применет на идеален CSTR со микрофлуид ќе дава иста перформанса за реакторот без разлика на кинетиката на реакцијата.

2) Споредбата на перформансите пресметани за идеален CSTR и за цевен реактор со клипно течење, PFR, покажува дека подобри резултати се добиваат со клипно течење. За разгледуваната реакција селективноста расте со порастот на концентрацијата на реактантот, што значи дека треба да се избере реактор во кој концентрацијата на реактантот се одржува на високо ниво. Тоа секако не е CSTR! (Види во петти дел, поглавје 2.)

3) Со сегрегациониот модел е пресметана подобра перформанса во однос на моделот MMM. Бидејќи реакцијата која го дава саканиот продукт е од втор ред, во овој пример на очигледен начин се потврди дека сегрегациониот модел ја дава горната граница на перформансата на реакторот за реакциите со ред $n > 1,0$.

7. МОДЕЛИ СО ЕДЕН ПАРАМЕТАР

Во поглавјето 6 беше покажано дека информацијата за распределба на времето на задржување во неидеален реактор е доволна за определување на неговата перформанса ако во него се случува реакција од прв ред. Исто така беше покажано како со информациите за распределба на времето на задржување и карактеристиките на мешањето (состојба на флуидот, степен на мешање и историја на мешање) се креирани двата модела без параметри со кои се определуваат двете граници за перформанса на неидеален реактор. Тоа се сегрегациониот модел и моделот со максимум измешаност. Тие се базираат на двата екстрема на микромешањето и на историјата на мешањето, односно на комплетно сегрегирано струење и струење со најрано можно микромешање – со максимум измешаност. Но во реакциони системи со добро микромешање (помеѓу двата екстрема!) и со реакции со нелинеарна кинетика, двата модела без параметри се само два одговора за перформансата на таков неидеален реактор. Во вакви околности, покрај RTD, потребно е струењето, односно протекувањето во реакторот да се дефинира поинаку. За да се моделира неидеално протекување, се користат комбинации и/или модификации на проточни идеални реактори. Можат да се изведат многу комбинации, па затоа моделите се класифицираат како модели со еден параметар, модели со два параметра и модели со повеќе параметри. Откако е составена структура на протекување, за да се определат параметрите во моделот со оваа техника, се користи RTD. Не е необично за пресметка на перформансата на даден реален реактор да се применат сите модели за неидеално протекување и потоа резултатите да се споредат. Природно е да се очекува дека реалната перформанса ќе се најде во границите пресметани со сите модели. Креирањето и изборот на модел за неидеално протекување најмногу зависи од процената на оној што ја прави анализата, за што ги користи следниве принципи: 1) моделот да е математички прифатлив,

едноставен; 2) моделот да е реалистичен во физичка, хемиска и математичка смисла; 3) моделот да нема повеќе од два параметра за нагонување.

Со моделите со еден параметар неидеалното протекнување или неговото отстапување од идеално протекнување се претставува само со еден параметар кој се определува од податоци за RTD добиени со примена на трасер-техниката. Примери за еднопараметарски модели за неидеален CSTR се: 1) Поголем дел од волуменот на реакторот претставува идеален CSTR, а дел од тој волумен е мртва зона, V_D . Овој волумен е параметарот во моделот што се нагонува. 2) Дел од протекнувањето се моделира како by-pass. Овој удел е параметарот што се нагонува. Во двата случаја станува збор за волумен или дел од струјата на реакционата смеса каде не се случува реакција. Во реалните цевни реактори отстапувањето од клипно течење е поради извесна аксијална дисперзија и извесна распределба на брзини. Примери за еднопараметарски модели за цевни реактори се: 1) каскадниот модел и 2) дисперзиониот модел.

Во ова поглавје ќе бидат претставени двата модела со еден параметар, каскадниот модел и дисперзиониот модел. За да се развие кој било од овие два модела не е потребно експериментално мерење на распределбата на времето на задржување: 1) со каскадниот модел неидеалното протекнување низ реакторот се претпоставува дека се однесува како протекнување во серија од N идеални CSTR со еднаква големина; 2) со дисперзниот модел неидеалниот реактор се претставува како модификација на реакторот со клипно течење кон кое е додадена аксијална дисперзија. Значи, за да се развијат моделите, не е потребна RTD, но за тие да бидат применливи за пресметка на перформанса на неидеалните цевни реактори, треба да се определат параметрите во нив, а тие пак се определуваат со нагонување преку мерена RTD.

7.1. Каскаден модел

Со **каскадниот модел** неидеалното протекнување низ некој сад, реактор, се претставува како протекнување низ **серија од N еднакви идеални CSTR** (реактори со идеално мешање, со микро-

флуид). *N е параметарот на моделот* и се определува со нагледување преку експериментални податоци за распределба на времето на задржување. Вредноста на овој параметар го опишува степенот на мешање во садот, во реакторот. Колку е поголема неговата вредност, струењето на флуидот е поблиску до клипно течење, и обратно, колку е помала неговата вредност и се доближува до единица, струењето низ реакторот се претвора во протекување со комплетно мешање.

Појдовната точка за изведба на каскадниот модел е математички да се опише што се случува со пулсно инјектираниот трасер на влезот во серија еднакви CSTR, односно на влезот во првиот реактор од серијата. Ова значи да се направи молски биланс за трасерот од кој ќе може да се изрази неговата излезна концентрација од серијата со каков било број CSTR. Имено, ако серијата е составена од три CSTR, равенката треба да ја опишува излезната концентрација на трасерот од третиот CSTR; ако серијата е со десет CSTR, треба да ја опишува излезната концентрација од десеттиот реактор, итн. Всушност, ваков математички опис е математичката форма на распределбата на времето на задржување на елементите што ја сочинуваат излезната струја од неидеален реактор, во кој протекувањето е замислено како протекување низ серија од N идеални CSTR со вкупен волумен колку што е волуменот на неидеалниот реактор! Со други зборови, го бараме бројот на еднакви по волумен идеални CSTR во серија со кои ќе се добие иста RTD како мерената во неидеалниот реактор. Потоа перформансата на неидеалниот реактор се определува со равенките за дизајн на серија идеални CSTR! За почеток ќе ја изведеме равенката за распределба на времето на задржување за серија од три CSTR, а потоа изведбата ќе ја прошириме на општ случај, односно на серија од N идеални реактори. На сликата 19 е претставена серија од 3 идеални CSTR со потребните ознаки за составување на моделот.

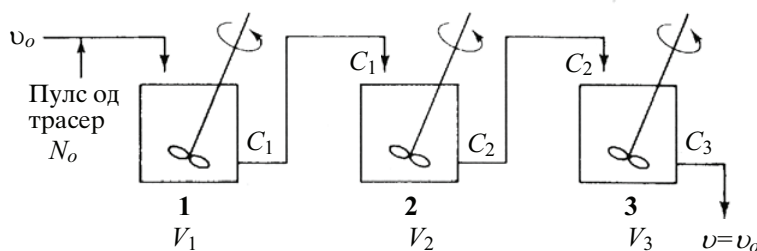
Трасерот се додава пулсно во струјата (реакциона смеса) на влезот во првиот реактор, во количина од N_0 молекули. За распределбата на времето на задржување ова ќе биде време $t = 0$. Тоа што понатаму треба да се прави е да се следи временската промена на концентрацијата на трасерот во излезната струја од третиот реактор, $C_3(t)$. Да се потсетиме, триреакторскиот систем

работи во стационарен режим со константен волуменски проток. Во поглавјето 2.1 беше покажано како се доаѓа до функцијата за распределба на времето на задржување $E(t)$. Сега, за да го дефинираме уделот на трасерот што го напушта триреакторскиот систем, каде имал време на задржување помеѓу t и $t + \Delta t$ (од влезот во првиот реактор до излезот од третиот реактор!), ќе ги комбинираме равенките (2), (3), (4) и (7):

$$E(t)\Delta t = \frac{v C_3(t)}{N_o} \Delta t = \frac{C_3(t)}{\int_0^{\infty} C_3(t) dt} \Delta t ,$$

од што добиваме:

$$E(t) = \frac{C_3(t)}{\int_0^{\infty} C_3(t) dt} . \quad (107)$$



Сл. 19. Серија од три идеални CSTR со еднаква големина

Равенката (107) е бараната математичка форма за распределба на времето на задржување во триреакторската серија. Меѓутоа, равенката (107) нема да биде директно применлива сè додека не се определи математичка форма за зависноста $C_3(t)$ и додека експлицитно не се изрази вредноста за интегралот! Сега ќе се потсетиме на изведбата на функцијата $E(t)$ за идеален CSTR, равенката (37) во поглавјето 3.1. Ако тогаш е направен материјален биланс на трасерот за единствен CSTR, сега ќе

треба да се состават материјални биланси за трасерот во сите три реактори во серијата, почнувајќи од првиот. Постапката е иста, ознаките се исти, сега само треба да се води сметка за релациите помеѓу волуменот на поединечен реактор во серијата и волуменот на сите реактори (еднаков на волуменот на неидеалниот реактор), како и за релацијата на средното време на задржување поединечно и вкупно. За разгледуваната серија од три реактори тие релации се следните:

$$\begin{aligned} v &= v_o = \text{const.} \\ V_1 &= V_2 = V_3 = V_i = \frac{V}{3} \\ \tau_1 &= \tau_2 = \tau_3 = \tau_i = \frac{V_i}{v} = \frac{\tau}{3} \end{aligned} \quad (108)$$

Забелешка: Индексите на волумените и средното време на задржување во равенките (108) се однесуваат на редоследот на реакторите во серијата. На ист начин се обележени и концентрациите на трасерот на влезот и на излезот од секој реактор.

Во првиот реактор трасерот е додаден наеднаш, па материјалниот биланс за трасерот во овој реактор е ист како равенката (33):

$$V_1 \frac{dC_1}{dt} = -v C_1. \quad (109)$$

Равенката (109) се интегрира во границите:

$$t = 0, C_1 = C_o = (N_o / V_1) \text{ и } t = t, C_1 = C_1.$$

За временската промена на излезната концентрација на трасерот од првиот реактор се добива израз аналоген на изразот (34):

$$C_1(t) = C_o \exp\left(-\frac{vt}{V_1}\right) = C_o \exp(-t / \tau_1). \quad (110)$$

Трасерот во вториот реактор ќе влегува со струјата на реакционата смеса сè додека го има во првиот реактор! Според тоа, материјалниот биланс на трасерот во вториот реактор ќе ги има сите членови од равенката за општ биланс:

$$V_2 \frac{dC_2}{dt} = \nu C_1 - \nu C_2. \quad (111)$$

Сега C_1 во равенката (111) се заменува со равенката (110) и се добива диференцијалната равенка:

$$\frac{dC_2}{dt} = -\frac{C_2}{\tau_2} + \frac{C_o}{\tau_2} \exp(-t/\tau_1),$$

за $\tau_1 = \tau_2 = \tau_i$:

$$\frac{dC_2}{dt} = -\frac{C_2}{\tau_i} + \frac{C_o}{\tau_i} \exp(-t/\tau_i). \quad (112)$$

Равенката (112) се решава со почетниот услов $t = 0$, $C_2 = 0$, и за временската промена на излезната концентрација на трасерот од вториот реактор се добива изразот:

$$C_2(t) = \frac{C_o}{\tau_i} t \exp(-t/\tau_i). \quad (113)$$

Во третиот реактор, исто како во вториот реактор, трасерот ќе влегува со струјата на реакционата смеса сè додека го има во вториот реактор! Материјалниот биланс на трасерот во третиот реактор ќе биде со иста форма како за вториот реактор:

$$V_3 \frac{dC_3}{dt} = \nu C_2 - \nu C_3. \quad (114)$$

Во равенката (114) C_2 се заменува со равенката (113) и се добива следнава диференцијална равенка:

$$\frac{dC_3}{dt} = -\frac{C_3}{\tau_i} + \frac{C_o}{\tau_i^2} t \exp(-t/\tau_i), \quad (115)$$

чије решение за почетниот услов $t = 0$, $C_3 = 0$ е:

$$C_3(t) = \frac{C_o t^2}{2\tau_i^2} \exp(-t/\tau_i). \quad (116)$$

До оваа фаза на изведбата на каскадниот модел, за разгледуваната серија од три CSTR, добиена е бараната математичка форма за $C_3(t)$ потребна за равенката (107). Останува да се определи или изрази вредноста на интегралот. Откако ја имаме зависноста $C_3(t)$, можеме да го извршиме назначеното интегрирање:

$$\int_0^{\infty} C_3(t) dt = \int_0^{\infty} \frac{C_o t^2}{2\tau_i^2} \exp(-t/\tau_i) dt$$

$$\int_0^{\infty} C_3(t) dt = C_o \tau_i. \quad (117)$$

Решавањето на интегралот не е никаков проблем, напротив, тоа е добра вежба од математика. Добиениот резултат, претставен со равенката (117), е применлив на серија со каков било број реактори: 1) ако е еден реактор, $N = 1$, изразот (117) е идентичен со изразот (36), односно вредноста на интегралот е $C_o \tau_1$; 2) ако е $N = 2, 3, \dots$, изразот важи како што е добиен:

$$\int_0^{\infty} C_i(t) dt = C_o \tau_i ; \quad i = 1, 2, 3, \dots, i, \dots, N. \quad (118)$$

На крајот, равенката (116) и вредноста за интегралот дадена со изразот (117) ги заменуваме во равенката (107):

$$E(t) = \frac{C_3(t)}{\int_0^{\infty} C_3(t) dt} = \frac{t^2}{2\tau_i^3} \exp(-t/\tau_i). \quad (119)$$

Равенката (119) е математичка форма за распределба на времето на задржување во пиреакторска серија, или функцијата $E(t)$ за $N = 3$. Само кус поглед на равенката и е јасно дека $E(t)$ претставува крива чиј почеток е на $t = 0$, $E(t) = 0$, потоа расте, па опаѓа и завршува на $t \rightarrow \infty$, $E(t) \rightarrow 0$. Тоа што го покажува $E(t)$ во детали е објаснето во поглавјето 2.1, а за идеален CSTR во поглавјето 3.1.

Да претпоставиме дека располагаме со експериментални податоци за распределба на времето на задржување во цевен реален реактор чиј волумен и средно време на задржување се познати. Да претпоставиме, исто така, дека зависноста $E(t)$ ќе биде со почеток и крај со $E(t) = 0$! Ако струењето низ реакторот се однесува како струење низ серија од три идеални CSTR, секој со волумен колку $1/3$ од волуменот на реалниот реактор, тогаш тестирањето на мерената $E(t)$ со моделната равенка (119) ќе треба да даде добра усогласеност на експерименталните и пресметаните вредности за $E(t)$! Значи, претпоставиме вредност за параметарот N , во овој случај $N = 3$, извршивме математичка обработка на експерименталната $E(t)$ и утврдиме дека вредноста на параметарот N е добра! Толку со $E(t)$: перформансата на реалниот цевен реактор понатаму ќе ја пресметуваме како серија од три еднакви по големина CSTR, за што ќе ја примениме равенката за дизајн на овој идеален реактор (види втор дел, поглавје 6.2.3).

Проширување или генерализирање на равенката (119) со цел да важи за серија со кој било број N се прави со натамошно составување молски биланси за трасерот: за четвртиот, потоа петтиот, итн. реактор во серијата кога таа е со $N = 4$, $N = 5$ итн. реактори. Значи, за секој пораст на N се изведува нова равенка како равенката (119). Но оваа постапка е долга и бара многу внимание, а не е ни многу интересна. До равенката за $E(t)$ за серија со N реактори, со многу покомпактна процедура, се доаѓа со примена на Laplace-ова трансформација. Се добива равенката:

$$E(t) = \frac{t^{N-1}}{(N-1)!\tau_i^N} \exp(-t/\tau_i). \quad (120)$$

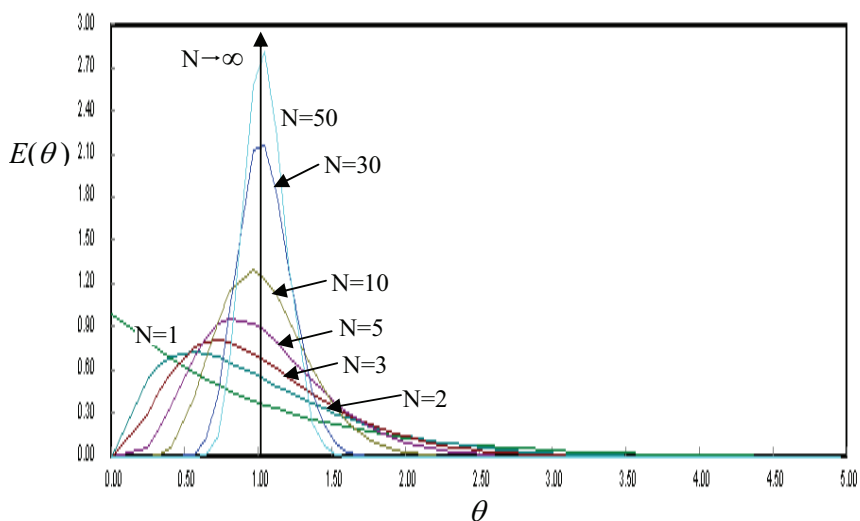
Во равенката (120) средното време на задржување во поединечен реактор во серијата ќе го замениме со средното време на задржување во реален реактор, $V_i = V/N \Rightarrow \tau_i = \tau/N$, потоа односот $t/\tau_i = Nt/\tau$ ќе го замениме со бездимензионално време, $t/\tau = \theta \Rightarrow Nt/\tau = N\theta$, и согласно со равенката (27) ќе ја добиеме

следнава равенка за нормализирана форма на распределбата на времето на задржување во серија од N еднакви CSTR:

$$E(\theta) = \frac{N^N \theta^{N-1}}{(N-1)!} \exp(-N\theta). \quad (121)$$

Равенките (120) и (121) се каскадниот модел (Tanks-in-series Model – моделот TIS).

На сликата 20 се прикажани неколку $E(\theta)$ за неколку вредности на параметарот N .



Сл. 20. Каскаден модел: $E(\theta)$ за неколку вредности на N

Од равенката (121) се изведуваат следниве $E(\theta)$ за неколку вредности на N :

$$N = 1: E(\theta) = \exp(-\theta) \quad (\text{како равенка (39)})$$

$$N = 2: E(\theta) = 4\theta \exp(-2\theta)$$

$$N = 3: E(\theta) = \frac{27}{2} \theta^2 \exp(-3\theta) \quad (\text{како равенка (119)})$$

$$N = 4: E(\theta) = \frac{4^4}{3!} \theta^3 \exp(-4\theta)$$

$$N = 5: E(\theta) = \frac{5^5}{4!} \theta^4 \exp(-5\theta) \quad \text{итн.}$$

Од анализа на равенките (120) или (121) и на тоа што се гледа на сликата 20 се констатира дека вредноста на параметарот N го опишува степенот на мешање во реакторот: со порастот на бројот на реакторите во серијата со која се моделира неидеалното протекување, неговото однесување се приближува до клипно течење. Кога е $N = 1$, протекувањето низ реакторот е како во идеален CSTR, односно со комплетно мешање. Максимумите на $E(\theta)$ се поместуваат надесно кон $E(\theta)$ за PFR, која пак е лоцирана како пик на $\theta = 1,0$. Исто така, со приближување кон клипно течење, расејувањето на распределбата се намалува сè до $N \rightarrow \infty$, кога варијансата добива вредност нула. Не е тешко од равенката (121) да се определи местото на максимумите на кривите $E(\theta)$:

$$\theta_{\max} = \frac{(N-1)}{N}. \quad (122)$$

Со замена на изразот (122) во равенката (121) се добива израз со кој може да се пресмета максимална вредност за $E(\theta)$:

$$E(\theta)_{\max} = \frac{N(N-1)^{N-1}}{(N-1)!} \exp(1-N). \quad (123)$$

Изразите (122) и (123) можат да се проверат преку податоците од сл. 20.

Интересна за каскадниот модел е **варијансајџа**, бидејќи директно се корелира со параметарот N . За да ја добиеме оваа релација, во равенката за нормализирана форма на варијансата (32) се заменува равенката (121), се средува и интегрира:

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma_2}{\tau^2} = \left\{ \left[\int_0^{\infty} \theta^2 E(\theta) d\theta \right] - 1 \right\} \quad (32)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma_2}{\tau^2} &= \left\{ \left[\int_0^{\infty} \theta^2 \frac{N^N \theta^{N-1}}{(N-1)!} \exp(-N\theta) d\theta \right] - 1 \right\} = \\ &= \left\{ \left[\frac{N^N}{(N-1)!} \int_0^{\infty} \theta^{N+1} \exp(-N\theta) d\theta \right] - 1 \right\} \end{aligned}$$

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma_2}{\tau^2} = \frac{1}{N} \quad (124)$$

Како што се гледа од равенката (124), со порастот на бројот на реакторите во серијата варијансата се намалува и за серија со $N \rightarrow \infty$ добива вредност нула, како за цевен реактор со клипно течење (идеално протекување), додека за $N = 1$ варијансата се изедначува со средното време на задржување, а тоа е варијансата за протекување со идеално мешање (идеален CSTR). Равенката (124) упатува на тоа дека, кога имаме експериментална $E(t)$ со облик како некоја од кривите на сликата 20, од тие податоци со примена на некоја интеграциона формула можат да се пресметаат средното време на задржување и варијансата. Од податокот за варијансата потоа се пресметува бројот на идеални CSTR со кој би се моделирало неидеалното протекување. При оваа процедура не треба да се заборави дека $E(t)$ сепак треба да се провери со каскадниот модел, равенката (120) или (121), со вредност за N определена од варијансата!

Не е необично ако со равенката (124) за N се добие **нецел број**! Се поставува прашањето како ќе се пресметува перформансата на неидеален реактор како серија од нецел број реактори! Одговорот е дека бројот на реакторите во серијата мора да е цел број, па од пресметаната вредност за N со равенката (124) се проценува тој цел број!

7.1.1. Пример за примена на каскадниот модел за еволуирање на функцијата $E(t)$

Еспериментални мерења на распределбата на времето на задржување се изведени во цевен реактор со техниката „сигнал–одговор“. Во струјата на влезот во реакторот пулсно се инјектирани $m_0 = 16,0$ mg трасер. Податоците за излезната концентрација на трасерот како функција од времето се поместени во табелата со пресметките. Ако волуменскиот проток низ реакторот бил $v = v_0 = 0,625$ l/s, да се пресметаат средното време на задржување, варијансата и параметарот N . Со вредноста за N што ќе се пресмета со нумеричка интеграција на експерименталните податоци, експерименталната $E(t)$ да се усогласува со $E(t)$ пресметана со каскадниот модел (120).

Решение:

Бидејќи равенките (22) и (23) за средното време на задржување и за варијансата ја вклучуваат функцијата $E(t)$, најнапред таа треба да се пресмета. $E(t)$ е дефинирана со равенката (9):

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^\infty C(t) dt}, \quad (9)/(1)$$

од што произлегува дека прво треба да се пресмета вредноста на интегралот. Вредноста на интегралот е површината под кривата $C(t)$ и ќе ја определиме со примена на некоја формула за нумеричка интеграција. На пример, со формулата (15):

$$\int_0^\infty C(t) dt = \sum_{i=1}^{n-1} C_i(t)_{\text{средна}} \Delta t_i = \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{C_i + C_{i+1}}{2} \right) (t_{i+1} - t_i). \quad (15)/(2)$$

Средното време на задржување се пресметува согласно со равенката (22),

$$\bar{t} = t_m = \int_0^\infty t E(t) dt \equiv \tau, \quad (22)/(3)$$

при што за пресметка на вредноста на интегралот се составува формула слична на формулата (15):

$$\int_0^{\infty} t E(t) dt = \sum_{i=1}^{n-1} (t_i E_i(t))_{\text{средна}} \Delta t_i = \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{t_i E_i + t_{i+1} E_{i+1}}{2} \right) (t_{i+1} - t_i). \quad (4)$$

Откако ќе се пресмета средното време на задржување, варијансата се пресметува со примена на равенката (23):

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 E(t) dt. \quad (23)/(5)$$

Формулата за нумеричка интеграција на варијансата ќе изгледа вака:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 E(t) dt &= \sum_{i=1}^{n-1} ((t_i - \bar{t})^2 E_i(t))_{\text{средна}} \Delta t_i = \\ &= \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{(t_i - \bar{t})^2 E_i + (t_{i+1} - \bar{t})^2 E_{i+1}}{2} \right) (t_{i+1} - t_i), \end{aligned} \quad (6)$$

каде што за средното време на задржување се заменува вредноста што ќе се пресмета со равенката (4).

Во табелата што следи е дадена постапка за пресметување на податоците за $E(t)$, средното време на задржување и варијансата.

За средното време на задржување е добиена вредноста $t_m = 21,77$ s, за варијансата $\sigma^2 = 163,84$ s², додека стандардната девијација изнесува $\sigma = s = \sqrt{\sigma^2} = \sqrt{163,84} = 12,8$ s.

Забелешка: Вредноста на интегралот $\int_0^{\infty} C(t) dt$ може да се

пресмета и од податоците за волуменскиот проток и пулно до-
дадената количина трасер:

$$\int_0^{\infty} C(t) dt = C_o \tau = \frac{m_o}{V} \frac{V}{v_o} = \frac{m_o}{v_o} = \frac{16}{0,625} = 25,6 \text{ mg/(l/s)}$$

и, како што се гледа, пресметаната вредност со нумеричка интеграција е сосема коректна!

Постапка за пресметување на податоциите за $E(t)$,
средното време на задржување и варијансата

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
i	t (s)	$C(t)$ (mg/l)	$C(t)_{cp}$	Δt	$C(t)_{cp} \Delta t$	$E(t)$ (s ⁻¹)	$t E(t)$	$[tE(t)]_{cp}$	$[tE(t)]_{cp} \cdot \Delta t$
1	0	0				0	0		
2	1	0,257	0,1285	1	0,1285	0,01	0,01	0,005	0,005
3	5	0,436	0,3465	4	1,386	0,017	0,085	0,0475	0,19
4	10	0,726	0,581	5	2,905	0,0283	0,283	0,184	0,92
5	15	0,879	0,8025	5	4,0125	0,0342	0,513	0,398	1,99
6	20	0,888	0,8835	5	4,4175	0,0346	0,692	0,6025	3,0125
7	25	0,780	0,834	5	4,17	0,0304	0,76	0,726	3,63
8	30	0,505	0,6425	5	3,2125	0,0196	0,588	0,674	3,37
9	35	0,290	0,3975	5	1,9875	0,0113	0,3955	0,4917	2,4585
10	40	0,152	0,221	5	1,105	0,0059	0,236	0,3157	1,5785
11	50	0,08	0,116	10	1,16	0,0031	0,155	0,1955	1,955
12	60	0,053	0,0665	10	0,665	0,0021	0,126	0,1405	1,405
13	80	0	0,0265	20	0,53	0	0	0,063	1,26
Σ					$\int_0^{\infty} C(t) dt$ = 25,6795				$\bar{t} = t_m = \tau =$ = 21,7745 = 21,77 s

Продолжеток на табелата:

1	2	5	7	11	12	13	14
i	t (s)	Δt	$E(t)$ (s ⁻¹)	$(t-\tau)$	$(t-\tau)^2 \cdot E(t)$	$[(t-\tau)^2 \cdot E(t)]_{cp}$	$[(t-\tau)^2 \cdot E(t)]_{cp} \cdot \Delta t$
1	0		0	-21,77	0		
2	1	1	0,01	-20,77	4,3139	2,1569	2,1569
3	5	4	0,017	-16,77	4,7809	4,5474	18,1896
4	10	5	0,0283	-11,77	3,9205	4,3507	21,7535
5	15	5	0,0342	-6,77	1,5675	2,744	13,72
6	20	5	0,0346	-1,77	0,1084	0,8379	4,1895
7	25	5	0,0304	3,23	0,3172	0,2128	1,064
8	30	5	0,0196	8,23	1,3275	0,8223	4,1115
9	35	5	0,0113	13,23	1,9779	1,6527	8,2635
10	40	5	0,0059	18,23	1,9607	1,9693	9,8465
11	50	10	0,0031	28,23	2,4705	2,2156	22,156
12	60	10	0,0021	38,23	3,0692	2,7698	27,698
13	80	20	0	58,23	0	1,5346	30,692
Σ							$\sigma^2 = 163,841$

Сега ја пресметуваме вредноста на параметарот N со примена на равенката (124):

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\tau^2} = \frac{1}{N}$$

$$N = \frac{\tau^2}{\sigma^2} = \frac{(21,77)^2}{163,84} = 2,89 \quad (7)$$

На крајот треба да се направи обработка на експерименталните податоци за $E(t)$ со пресметаната вредност за параметарот N . Ова значи равенката (120) да се употреби како моделна равенка во нелинеарната регресиона анализа. Бидејќи N не е цел број (иако постојат методи и за проширување на важноста на равенката (120) и за вакви случаи!), ќе се определиме за $N = 3,0$, што е сосема блиску до $N = 2,89$. Впрочем, сакаме само да провериме дали каскадниот модел со серија од три по волумен еднакви CSTR ќе претставува адекватен модел за неидеалното протекување.

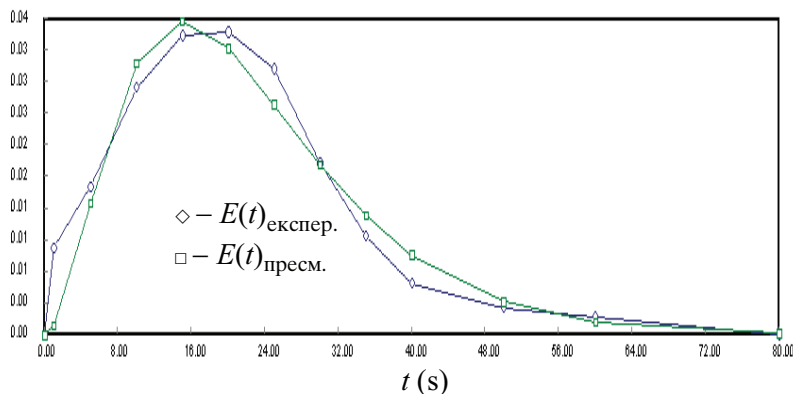
Равенката (120) или равенката (119) ќе ги примениме како модел на следниов начин:

$$E(t) = \frac{t^2}{2\tau_i^3} \exp(-t/\tau_i)$$

$$\tau_i = \tau / N = \tau / 3$$

$$E(t) = \frac{3^3 t^2}{2\tau^3} \exp(-3t/\tau) = \frac{13,5}{(21,77)^3} t^2 \exp(-3t/21,77) \quad (8)$$

Со програма за нелинеарна регресиона анализа, на пример од POLYMATH, со равенката (8) како моделна равенка (значи со $N = 3$) и земајќи го средното време на задржување како параметар за нагодување, се добива усогласување на експерименталните и пресметаните резултати како што е прикажано на графикот подолу. Ова усогласување е добиено со вредност за средното време на задржување од $\tau = 22,52$ s, што не е многу различно од $\tau = 21,77$ s (експериментална вредност!), од што следува дека каскадниот модел со $N = 3$ би можел да се примени за пресметка на перформансата на реакторот чии податоци за $E(t)$ се обработувани во овој пример.



7.2. Пресметка на перформанса на неидеален реактор со каскадниот модел

Може да се констатира дека во поглавјето 7.1 е изведена равенка со која математички се формулира распределба на времето на задржување во серија од N по волумен еднакви CSTR. Оваа $E(t)$ или $E(\theta)$ зависност се применува како моделна равенка за тестирање на мерени податоци за RTD. Кога се покажува дека мерената RTD добро се корелира со моделната равенка (120) или (121) за одреден број N , тогаш се прифаќа дека струењето во реалниот реактор се однесува како струење во серија од N по волумен еднакви CSTR. Понатаму за пресметка на перформансата на реалниот реактор $E(t)$ веќе не е потребна!

Пресметката на перформансата на реактор со неидеално прошекување, чије однесување се претставува со каскадниот модел, се изведува така што равенката за дизајн на идеален CSTR се применува редоследно на сите виртуелни N реактори поврзани во серија со волумен V_i еднаков на волуменот на реалниот реактор V поделен со параметарот N .

Во поглавјето 6.2.3 од вториот дел се дадени сите комбинации за сериско поврзување на идеални CSTR. Тука ќе ја позајиме равенката (106, втор дел) и ќе ја дадеме нов број:

$$\frac{V_i}{v_o} = \tau_i = \frac{C_{A,i-1} - C_{A,i}}{(-r_A)_i}. \quad (125)$$

Равенката (125) е молски биланс на реактантот A во i -тиот реактор во серијата од N идеални CSTR. Се однесува на стационарна работа на реакторите и на систем со константен волуменски проток.

За серија од еднакви по волумен реактори, а во согласност со каскадниот модел, τ_i во равенката (125) ќе означува средно време на задржување во секој реактор во серијата и ќе биде еднакво на

$$\tau_i = \frac{V_i}{v_o} = \frac{V/N}{v_o}. \quad (126)$$

Значи, волуменот на реалниот реактор го знаеме, исто така го знаеме и волуменскиот проток, а што се однесува до параметарот N , тој е определен со тестирање на експерименталните податоци за RTD. Според тоа, ги имаме сите услови за решавање на равенката (125). Колку оваа равенка ќе биде едноставна или комплексна ќе зависи од кинетиката на реакцијата, а дали ќе биде една или повеќе ќе зависи од тоа дали реакцијата е проста или сложена.

За разлика од пресметката на реална серија од идеални CSTR, кога таа завршува на оној реактор со кој се добива, на пример, сакан или проектиран степен на излезна конверзија, користењето на равенката (125) за пресметување на излезна конверзија од реакторот со неидеално протекување ќе значи дека таа ќе се примени точно толку пати колку што е вредноста на параметарот N ! И само излезната конверзија од N -тиот виртуелен CSTR е решението! Во серија од реални реактори секој излез од секој реактор може да биде решение, па со пресметката може да се запре на кој било реактор со кој сакаме да заврши серијата!

Примената на равенката (125) за **реакции од прв ред** ќе резултира во равенка во која ќе фигурираат само влезната и излезната од серијата концентрација на реактантот. Тоа е можно бидејќи времињата на задржување во секој реактор од

серијата се исти, а за изотермни услови исти се и вредностите на брзинската константа. Станува збор за равенката (115) од вториот дел:

$$(-r_A) = k C_A; \tau_i = \frac{V/N}{v_o} = \frac{\tau}{N},$$

$$\frac{C_{A,N}}{C_{Ao}} = \frac{1}{(1 + k \tau_i)^N} = \frac{1}{(1 + k \tau / N)^N}. \quad (127)$$

Значи, со $E(t)$ мерена во неидеален реактор се определува параметарот N , времето на задржување во секој од N -те идеални CSTR во серијата се пресметува од познатиот волумен на реакторот V , брзинската константа и влезната концентрација на реактантот се познати, па со равенката (127) останува да се пресмета концентрацијата на реактантот на излезот од N -тиот виртуелен CSTR. Тоа ќе биде и концентрацијата што се очекува на излезот од неидеалниот реактор во кој струењето на реакционата смеса се претставува со каскадниот модел.

Тука треба да се забележи дека за реакциите со линеарна кинетика со секој од двата беспараметарски модела се доби ист резултат. Тоа значи дека не е потребен ниту втор ниту трет модел, во случајов ниту каскадниот модел! Но, кој модел ќе биде избран за реакциите од прв ред, е прашање на желба или вкус на оној што ги користи моделите. Зошто за реакциите од прв ред, покрај сегрегациониот модел и моделот со максимум измешаност, да не додадеме и трет модел, имено каскадниот модел? На овој начин само се проширува изборот на модели.

Примената на равенката (125) за **реакции од виџор ред** резултира во квадратна равенка како равенката (121) од вториот дел:

$$(-r_A) = k C_A^2; \tau_i = \frac{V/N}{v_o} = \frac{\tau}{N},$$

$$C_{A,i} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4k \tau_i C_{A,i-1}}}{2k \tau_i} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4k(\tau/N) C_{A,i-1}}}{2k(\tau/N)}. \quad (128)$$

Равенката (128) ќе се примени за секој реактор во серијата почнувајќи со првиот:

$$\begin{aligned} C_{A,1} &= \frac{-1 + \sqrt{1 + 4k(\tau/N)C_{Ao}}}{2k(\tau/N)}, \\ &\vdots \\ C_{A,N} &= \frac{-1 + \sqrt{1 + 4k(\tau/N)C_{A,N-1}}}{2k(\tau/N)}. \end{aligned} \quad (129)$$

Резултатот од решавањето на равенките (129) е излезната концентрација на реактантот од реакторот со неидеално протекување моделиран како серија од N по волумен исти CSTR, односно со каскадниот модел.

За **реакции од n -ти ред** останува равенката (125) да се решава сукцесивно почнувајќи од првиот реактор и завршувајќи со N -тиот. За **сложениите реакции** е потребно да се состави систем од равенки на молски биланси за сите учесници во сложената реакција, како равенката (125), но со нето-брзини, и таков систем од равенки да се решава сукцесивно почнувајќи од првиот реактор и завршувајќи со N -тиот.

7.2.1. Примери за пресметка на перформансата на неидеален реактор со примена на каскадниот модел

Пример 1

Иреверзибилна реакција од втор ред, $A \rightarrow \text{продукти}$, се изведува во течна фаза во реактор со волумен $V = 15 \text{ m}^3$. Струењето во реакторот може да се претстави со каскадниот модел со $N = 5$. Влезниот проток и концентрацијата на реактантот се:

$$\nu_o = 0,5 \text{ m}^3/\text{min}, \quad C_{Ao} = 3000 \text{ mol/m}^3.$$

Брзинската константа има вредност:

$$k = 5 \cdot 10^{-5} (\text{m}^3/\text{mol})/\text{min}.$$

Да се пресмета излезната конверзија од реакторот.

Решение:

Да се пресмета излезната конверзија од реакторот со неидеално протекување претставено со каскадниот модел значи да се пресмета излезната конверзија од серија со три идеални CSTR, секој со волумен $V_i = V/5$. За пресметка на конверзијата ќе треба да се решат равенките (129) до $N = 5$. Времето на задржување во реалниот реактор е:

$$\tau = V / v_o = 15 / 0,5 = 30 \text{ min},$$

додека комбинациите од брзинската константа, времето на задржување и параметарот N во равенката (129) изразени со нумерички вредности се:

$$4k\tau / N = 4 \cdot 5 \cdot 10^{-5} \cdot 30 / 5 = 0,0012$$

$$2k\tau / N = 2 \cdot 5 \cdot 10^{-5} \cdot 30 / 5 = 0,0006$$

Равенките што треба да се решат sukcesивно се:

$$C_{A,1} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4k(\tau / N)C_{Ao}}}{2k(\tau / N)} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 0,0012C_{Ao}}}{0,0006}$$

$$C_{A,2} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4k(\tau / N)C_{A1}}}{2k(\tau / N)} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 0,0012C_{A1}}}{0,0006}$$

$$C_{A,3} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4k(\tau / N)C_{A2}}}{2k(\tau / N)} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 0,0012C_{A2}}}{0,0006}$$

$$C_{A,4} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4k(\tau / N)C_{A3}}}{2k(\tau / N)} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 0,0012C_{A3}}}{0,0006}$$

$$C_{A,5} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4k(\tau / N)C_{A4}}}{2k(\tau / N)} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 0,0012C_{A4}}}{0,0006}$$

Се добиваат следниве резултати:

i	1	2	3	4	5
$C_{A,i}(\text{mol/m}^3)$	1908	1365	1035	828	687

Решението што го баравме е: $C_{A,\text{излез}} = C_{A,5} = 687 \text{ mol/m}^3$.

Изразено како излезна конверзија на реактантот:

$$X_{\text{излез}} = \frac{C_{A0} - C_{A,5}}{C_{A0}} = \frac{3000 - 687}{3000} = 0,771.$$

Како варијанта на решавање на овој проблем ќе пробаме да ја пресметаме излезната конверзија на реактантот со примена на *сегрегациониот модел*. Равенките што треба да се решат, заедно со почетните услови, се:

1) Молскиот биланс на реактантот A во шаржен реактор:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k C_A^2; \quad t = 0, C_A = C_{A0}.$$

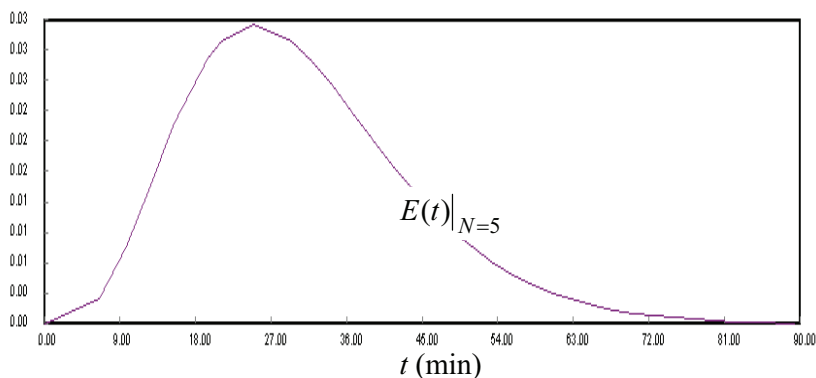
2) Равенката за C_A согласно со сегрегациониот модел:

$$\frac{d\bar{C}_A}{dt} = (C_A)_{\text{шаржен реактор}} E(t); \quad t = 0, \bar{C}_A = 0.$$

Овие две диференцијални равенки ќе се решат со функција за распределба на времето на задржување во реакторот согласно со каскадниот модел за $N = 5$. Во равенката (120) N се заменува со 5, а времето на задржување τ_i со $\tau/5$. Равенката што ќе се додаде во солверот за диференцијални равенки ќе гласи:

$$E(t) = \frac{t^{N-1}}{(N-1)!\tau_i^N} \exp(-t/\tau_i) = \frac{5^5 t^4}{4! \tau^5} \exp(-5t/\tau); \quad \tau = 30.$$

Останува уште да се определи времето до кое ќе се изврши интегрирањето на диференцијалните равенки. Ако времето на задржување во реакторот е $\tau = 30 \text{ min}$, околу која вредност распределбата е најгуста, нормално е времето за интеграција да биде она време кога $E(t) \rightarrow 0$. Да претпоставиме дека тоа ќе се случува во време $t = 3\tau = 3 \cdot 30 = 90 \text{ min}$. Оваа претпоставка се проверува низ решавањето на равенките. Со примена на солверот за диференцијални равенки од POLYMATH за $E(t)$ се добива следна зависност:



Од графикот јасно се гледа дека времето за интеграција од $t = 90 \text{ min}$ е доволно!

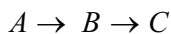
Се добива следниов резултат за излезната концентрација и конверзија на реактантот:

$$C_{A,\text{излез}} = 623 \text{ mol/m}^3 \quad \text{и} \quad X_{\text{излез}} = 0,792.$$

Како што се гледа, со сегрегациониот модел се пресмета повисока излезна конверзија отколку со каскадниот модел! Но тоа се очекуваше, бидејќи, да се потсетиме, сегрегациониот модел за реакции со ред $n > 1$ ја дава горната граница на конверзијата!

Пример 2

Во овој пример ќе ѝ се вратиме на сериската реакција од прв ред:



и ќе претпоставиме дека се случува во реактор со неидеално протекување кое се опишува со каскадниот модел со $N = 3$. Волуменот на реакторот е $V = 100$ литри. Кинетичките параметри, влезните и операционите услови се следниве:

$$k_1 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}; \quad k_2 = 4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}; \\ T = 300 \text{ K}; \quad C_{Ao} = 1,5 \text{ mol/l}; \quad \nu_o = 2 \text{ l/min}.$$

Да се пресмета составот на излезната струја од реакторот.

Решение:

Бидејќи во овој пример станува збор за сложена реакција, потребно е да се состави систем од равенки на молски биланси за идеален CSTR за сите учесници во реакцијата, како што е равенката (125), но со нето-брзини. Потоа таков систем од равенки ќе се решава sukcesивно почнувајќи од првиот реактор и завршувајќи со N -тиот, во овој случај со третиот реактор.

Молските биланси, со вклучени нето-брзини, се:

1) За реактантот A :

$$\begin{aligned} C_{A,i-1} - C_{A,i} &= (-r_A)_i \tau_i \\ (-r_A) &= k_1 C_A \\ C_{A,i-1} - C_{A,i} &= k_1 C_{A,i} \tau_i \end{aligned} \quad (1)$$

Како што се гледа од равенката (1), непозната е само концентрацијата на реактантот, C_A , така што може да се примени равенката (127).

За $\tau_i = \tau / N = \tau / 3$ равенката (127) ќе гласи вака:

$$\frac{C_{A,N}}{C_{Ao}} = \frac{1}{(1 + k_1 \tau / 3)^N}. \quad (2)$$

Оваа равенка може да се решава независно од равенките на молските биланси на B и C . Затоа најнапред ќе ги пресметаме концентрациите на реактантот на излезот од серија со 1, 2 и 3 реактори. Претходно ќе го пресметаме времето на задржување во реакторот:

$$\tau = V / v_o = 100 / 2 = 50 \text{ min} = 3000 \text{ s}$$

$$k_1 \tau / 3 = 2 \cdot 10^{-4} \cdot 3000 / 3 = 0,2$$

Сега ги пресметуваме концентрациите:

$$C_{A,1} = C_{Ao} \frac{1}{(1 + 0,2)^1} = 1,5 / 1,2 = 1,25 \text{ mol/l}$$

$$C_{A,2} = C_{Ao} \frac{1}{(1+0,2)^2} = 1,5 \cdot 0,6946 = 1,0417 \text{ mol/l}$$

$$C_{A,3} = C_{Ao} \frac{1}{(1+0,2)^3} = 1,5 \cdot 0,5787 = 0,868 \text{ mol/l}$$

Резултатот од решавањето на равенката (2) е дека концентрацијата на реактантот во излезната струја од разгледуваниот неидеален реактор е $C_{A,\text{излез}} = 0,868 \text{ mol/l}$. Вредностите за концентрациите $C_{A,1}$ и $C_{A,2}$ не се решени, тие само ќе бидат потребни за решавање на билансната равенка на B !

2) За учесникот во сериската реакција B :

$$C_{B,i-1} - C_{B,i} + (r_B)_i \tau_i = 0$$

$$r_B = k_1 C_A - k_2 C_B$$

$$C_{B,i-1} - C_{B,i} = (-k_1 C_{A,i} + k_2 C_{B,i}) \tau_i$$

$$C_{B,i} = \frac{C_{B,i-1} + k_1 C_{A,i} \tau_i}{1 + k_2 \tau_i} \quad (3)$$

Сукцесивното решавање на равенката (3) за следниве нумерички вредности за производите на брзинските константи и времето на задржување во секој реактор од серијата,

$$k_1 \tau_i = k_1 \tau / 3 = 2 \cdot 10^{-4} \cdot 3000 / 3 = 0,2 ,$$

$$k_2 \tau_i = k_2 \tau / 3 = 4 \cdot 10^{-4} \cdot 3000 / 3 = 0,4 ,$$

ги дава следниве резултати:

$$C_{B,1} = \frac{C_{B,0} + k_1 C_{A,1} \tau_i}{1 + k_2 \tau_i} = \frac{0 + 0,2 \cdot 1,25}{1 + 0,4} = 0,1786 \text{ mol/l}$$

$$C_{B,2} = \frac{C_{B,1} + k_1 C_{A,2} \tau_i}{1 + k_2 \tau_i} = \frac{0,1786 + 0,2 \cdot 1,0417}{1 + 0,4} = 0,2764 \text{ mol/l}$$

$$C_{B,3} = \frac{C_{B,2} + k_1 C_{A,3} \tau_i}{1 + k_2 \tau_i} = \frac{0,2764 + 0,2 \cdot 0,868}{1 + 0,4} = 0,3214 \text{ mol/l}$$

Резултатот од решавањето на равенката (3) е дека излезната концентрација на B е $C_{B,\text{излез}} = 0,3214 \text{ mol/l}$.

3) За продуктот C :

$$C_{C,i-1} - C_{C,i} + (r_C)_i \tau_i = 0$$

$$r_C = k_2 C_B$$

$$C_{C,i-1} - C_{C,i} + k_2 C_{B,i} \tau_i \Rightarrow C_{C,i} = C_{C,i-1} + k_2 \tau_i C_{B,i} \quad (4)$$

Со сукцесивно решавање на равенката (4), за $k_2 \tau_i = 0,4$ се добиваат следниве резултати:

$$C_{C,1} = C_{C,0} + k_2 \tau_i C_{B,1} = 0 + 0,4 \cdot 0,1786 = 0,07144 \text{ mol/l}$$

$$C_{C,2} = C_{C,1} + k_2 \tau_i C_{B,2} = 0,07144 + 0,4 \cdot 0,2764 = 0,182 \text{ mol/l}$$

$$C_{C,3} = C_{C,2} + k_2 \tau_i C_{B,3} = 0,182 + 0,4 \cdot 0,3214 = 0,31056 \text{ mol/l}$$

Резултатот од решавањето на равенката (4) е дека излезната концентрација на C е $C_{C,\text{излез}} = 0,31056 \text{ mol/l}$.

Излезната конверзија на реактантот е:

$$X = (1,5 - 0,868)/1,5 = 0,4216,$$

со приближно еднаква распределба на двата продукта!

На крајот, се поставува прашањето зошто овој проблем го решававме со каскадниот модел, кога за кинетика од прв ред може да се употреби кој било модел? Одговорот е: затоа што сакавме да видиме како се применува каскадниот модел за сложените реакции. За да покажеме дека навистина е сеедно со кој од досега претставените три модели ќе се решава проблемот, ќе побараме решение и со сегрегациониот модел.

Примената на *сегрегациониот модел* во овој пример значи да се реши систем од два пати по три диференцијални равенки: равенките на молските биланси во шаржен реактор и равенките согласно со сегрегациониот модел. Повеќе детали се дадени во поглавјето 6.7.3 во примерот 1.

Системот од диференцијални равенки, заедно со почетните удлови, е:

1) Молски биланси во шаржен реактор:

$$\begin{aligned}\frac{dC_A}{dt} &= -k_1 C_A; & t = 0, C_A &= C_{Ao} \\ \frac{dC_B}{dt} &= k_1 C_A - k_2 C_B; & t = 0, C_B &= C_{Bo} = 0 \\ \frac{dC_C}{dt} &= k_2 C_B; & t = 0, C_C &= C_{Co} = 0\end{aligned}\quad (5)$$

2) Равенките за C_A , C_B и C_C согласно со сегрегациониот модел:

$$\begin{aligned}\frac{d\bar{C}_A}{dt} &= /C_A(t)/_{\text{шаржен реактор}} E(t); & t = 0, \bar{C}_A &= 0 \\ \frac{d\bar{C}_B}{dt} &= /C_B(t)/_{\text{шаржен реактор}} E(t); & t = 0, \bar{C}_B &= 0 \\ \frac{d\bar{C}_C}{dt} &= /C_C(t)/_{\text{шаржен реактор}} E(t); & t = 0, \bar{C}_C &= 0\end{aligned}\quad (6)$$

Тоа што е уште потребно за да се решат системите од диференцијални равенки (5) и (6) е функцијата за распределба на времето на задржување во реакторот. Бидејќи е земено дека струењето во реакторот може да се претстави со каскадниот модел со $N = 3$, тоа значи равенката (120) да ја примениме за оваа вредност на параметарот. Со замена на $N = 3$ и со замена на времето на задржување τ_i со $\tau/3$, равенката што ќе ја претставува $E(t)$ во овој пример е:

$$E(t) = \frac{t^{N-1}}{(N-1)!\tau_i^N} \exp(-t/\tau_i) = \frac{3^3 t^2}{2! \tau^3} \exp(-3t/\tau); \tau = 3000. \quad (7)$$

Времето до кое ќе се изврши интегрирањето на диференцијалните равенки (5) и (6) се проценува од времето на задржување во реакторот. Ако е $\tau = 3000$ s, време за интеграција од $t = 3\tau = 3 \cdot 3000 = 9000$ s ќе биде доволно. Со POLYMATH се добијаат 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	10000	10000
Ca	1.5	0.2030029	1.5	0.2030029
Cb	0	0	0.3749995	0.1755295
Cc	0	0	1.1214676	1.1214676
Cabar	0	0	0.8676022	0.8676022
Cbbar	0	0	0.3210063	0.3210063
Ccbar	0	0	0.3072374	0.3072374
k1	2.0E-04	2.0E-04	2.0E-04	2.0E-04
k2	4.0E-04	4.0E-04	4.0E-04	4.0E-04
tau	3000	3000	3000	3000
E	0	0	2.707E-04	2.27E-06
X	1	0.4215985	1	0.4215985

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

- [1] $d(Ca)/dt = -k1 \cdot Ca$
- [2] $d(Cb)/dt = k1 \cdot Ca - k2 \cdot Cb$
- [3] $d(Cc)/dt = k2 \cdot Cb$
- [4] $d(Cabar)/dt = Ca \cdot E$
- [5] $d(Cbbar)/dt = E \cdot Cb$
- [6] $d(Ccbar)/dt = Cc \cdot E$

Explicit equations as entered by the user

- [1] $k1 = 2 \cdot (10^{-4})$
- [2] $k2 = 4 \cdot (10^{-4})$
- [3] $\tau = 3000$
- [4] $E = 13.5 \cdot (t^2) \cdot \exp(-3 \cdot t/\tau) / (\tau^3)$
- [5] $X = (1.5 - Cabar) / 1.5$

Како што и очекувавме: *за кинетиката од прв ред се доби исти резултати со двајца модела (каскадниот и сејрежациониот)*. Значи, реакторот може да биде со неидеално протекување, но за линеарна кинетика изборот на модел е без ограничувања.

7.3. Дисперзионен модел

За да се опише овој модел на протекување и потоа математички да се формулира, ќе биде корисно да се потсетиме на тоа што го знаеме за клипното течење: кога во цевните реактори се остварува клипно течење, преносот на количество движење, маса и енергија е само со конвективен механизам (со струењето). Ова значи дека сите елементи на флуидот (реакционата смеса) по напречен пресек на која било аксијална позиција во насока на течењето ќе имаат иста концентрација, температура и брзина. Сега треба да замислиме дека ова идеално протекување се нарушува поради повратно мешање во флуидот како резултат на локални промени. За моделот што сакаме да го произведеме аксијалната брзина ќе биде средната брзина (иста по напречен пресек и во аксијален правец), но не и концентрациите. Кон конвективниот пренос на маса во аксијален правец сега се додава и преносот на маса со молекуларен механизам, односно преносот на маса со дифузија. Молекуларната дифузија, покрај во аксијален правец, може да биде значителна и во радијален правец. Во натамошното развивање на моделот ќе биде разгледувана само дифузијата во аксијален правец. За аксијалната дифузија ќе го користиме широко прифатениот термин **аксијална дисперзија**, и бидејќи се случува во флуидот со клипно течење, за протекувањето ќе го користиме терминот **клипно течење со дисперзија** (Dispersed Plug Flow, DPF).

За математичко опишување на тоа што се случува со секоја компонента во струјата на флуидот (реакционата смеса) со аксијална дисперзија, се составува *материјален биланс во однос на секоја компонента* (учесник во реакција). Бидејќи целта е да се изведе зависноста $E(t)$ за ваков начин на струење, користењето на техниката „сигнал–одговор“ со моментален импулс на инертен трасер ќе значи дека материјален биланс може да се состави и за трасерот.

Во материјалните биланси членовите што се однесуваат на преносот на маса се опишуваат со двата механизма, бидејќи секоја компонента низ напречен пресек на реакторот се пренесува со конвекција и со молекуларна дифузија. Според тоа, вкупниот молски проток на која било компонента во струјата на

флуидот (реакционата смеса), вклучувајќи го и трасерот, ќе претставува збир од нејзиниот конвективен и дифузивен проток. Како се изразува конвективниот проток веќе знаеме (добро познатите молски протоци F_i). На пример, *конвективниот проток* на трасерот ќе го обележиме со $F_{b,T}$ и тој ќе претставува производ од волуменскиот проток на флуидот (реакционата смеса) и концентрацијата на трасерот (C_T) или производ од напречниот пресек на реакторот (A_C), аксијалната брзина (w) и концентрацијата на трасерот:

$$F_{b,T} = v C_T = w A_C C_T. \quad (130)$$

Дифузивниот проток се изразува по аналогича со првиот Fick-ов закон, каде коефициентот на дифузија се заменува со **коефициент на аксијална дисперзија**, D_a (m²/s). Дифузивниот проток на трасерот (молскиот проток на трасерот со аксијална дисперзија), $F_{a,T}$, во аксијален правец, z , е:

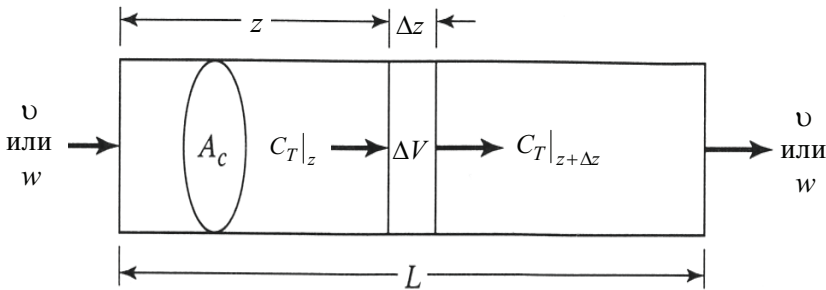
$$F_{a,T} = -D_a A_C \frac{dC_T(z,t)}{dz}. \quad (131)$$

Молскиот проток на трасерот, F_T , со конвекција и аксијална дисперзија е збирот од равенките (130) и (131):

$$F_T = -D_a A_C \frac{dC_T}{dz} + w A_C C_T. \quad (132)$$

Равенки како равенката (132) се составуваат за сите компоненти во струјата на флуидот. За реакционите системи флуидот е реакционата смеса, додека компоненти се учесниците во реакцијата. Како резултат на составување материјални биланси се добива *моделот со аксијална дисперзија*, односно *дисперзивниот модел за неидеално протекнување*. Тој претставува *модел со еден параметар*. Тоа е коефициентот на аксијална дисперзија или негов еквивалент како бездимензионална група. Овој модел понатаму ќе го развиваме преку материјалниот биланс на трасерот.

На сликата 21 е претставена контролирана зафатнина за составување молски биланс на трасерот со моделот со аксијална дисперзија. Волуменскиот проток на флуидот (реакционата смеша) низ реакторот е константен, но не е константен молскиот проток на трасерот. Трасерот не учествува во реакцијата, па во неговиот молски биланс нема да се појави таков член.



Сл. 21. Контролирана зафатнина: молски биланс на трасер со моделот со аксијална дисперзија

Молскиот биланс на трасерот со зборови ќе гласи вака:

$$\left(\begin{array}{l} \text{Проток} \\ \text{на трасер} \\ \text{со конвекција} \\ \text{на влезот} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{Проток} \\ \text{на трасер} \\ \text{со дисперзија} \\ \text{на влезот} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{Проток} \\ \text{на трасер} \\ \text{со конвекција} \\ \text{на излезот} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{Проток} \\ \text{на трасер} \\ \text{со дисперзија} \\ \text{на излезот} \end{array} \right) =$$

$$= \left(\begin{array}{l} \text{Брзина на акумулација} \\ \text{на трасер во контролирана} \\ \text{зафатнина } \Delta V = A_c \Delta z \end{array} \right).$$

Земајќи дека аксијалната (средна) брзина, коефициентот на аксијална дисперзија и напречниот пресек се константни, додека концентрацијата на трасерот е $C_T(z,t)$, од билансот со зборови произлегува следниов биланс:

$$wA_c C_T|_z + \left(-D_a A_c \frac{\partial C_T}{\partial z} \right) \Big|_z - wA_c C_T|_{z+\Delta z} - \left(-D_a A_c \frac{\partial C_T}{\partial z} \right) \Big|_{z+\Delta z} =$$

$$= \frac{\partial (C_T A_c \Delta z)}{\partial t}. \quad (133)$$

Равенката (133) се дели со напречниот пресек и со должината на контролираната зафатнина, $A_C \Delta z$. Потоа се зема лимес за $\Delta z \rightarrow 0$, се применува дефиницијата за извод и се добива следнава парцијална диференцијална равенка од втор ред:

$$D_a \frac{\partial^2 C_T}{\partial z^2} - w \frac{\partial C_T}{\partial z} = \frac{\partial C_T}{\partial t}. \quad (134)$$

Равенката (134) е моделот со аксијална дисперзија, односно дисперзиониот модел за неидеално протекнување. Иако равенката е изведена со вклучување само на аксијалната дисперзија, таа може да се прошири така да ги вклучува и ефектите од радијална дисперзија и да се однесува на брзински профили кои не се клипно течење. Тука овие ефекти нема да бидат разгледувани.

7.3.1. Решавање на равенката (134)

Како се решава равенката (134) и што е резултат на нејзиното решавање? Одговорот на првиот дел од прашањето е дека се решава со нумеричка интеграција со почетни и гранични услови кои се дефинираат на посебен начин. Одговорот на вториот дел од прашањето е дека се добива зависноста $C_T(z, t)$. На излезот од реакторот, $z = L$, оваа зависност е само временска функција, $C_T(t)|_{z=L}$!

Целта на изведба на дисперзиониот модел, исто како на каскадниот модел, е да се добие математичка форма за опис на неидеално протекување којашто ќе може да се примени за обработка на експериментални податоци за распределба на времето на задржување. За овој модел тоа значи мерените податоци за $E(t)$ да се обработуваат со решенија на равенката (134) добиени со различни вредности за коефициентот на аксијална дисперзија. Онаа вредност на коефициентот на аксијална дисперзија за која мерените податоци и пресметаните вредности за $E(t)$ ќе се усогласат, е вредноста на овој параметар во дисперзиониот модел. Потоа перформансата на реакторот се пресметува од молските биланси на учесниците во реакција во тој неидеален реактор.

Тоа ќе бидат равенки како равенката (134) во која ќе биде вклучен и член што се однесува на реакцијата. Овие равенки на молски биланси ќе бидат изведени во поглавјето 7.4.

На прв поглед можеби се чини дека равенката (134) е едноставен модел чие решавање не е посебен проблем. Но не е токму така. Најнапред, како што најчесто се практикува, равенката (134) се препишува во бездимензионална форма со цел да се појават групи од променливи познати како бездимензионални групи или броеви. Аксијалната координата и времето се заменуваат со:

$$Z = \frac{z}{L}; \quad \theta = \frac{t}{(L/w)} = \frac{t}{\tau}, \quad (135)$$

додека бездимензионалната група, wL/D_a , со:

$$\text{Pe}_L \equiv \text{Pe}_R = \frac{wL}{D_a}. \quad (136)$$

Изразот (136) се нарекува **бројот на Peclet** и претставува само една негова форма. Имено, овој број дефиниран со изразот (136) се нарекува **број на Peclet за реактор** затоа што е базиран на карактеристична должина дефинирана со **должината на реакторот**. Во другите форми на овој број се користат други карактеристични должини (дијаметар на реактор, дијаметар на честица и сл.). Во натамошната изведба ќе се користи бројот на Peclet за реактор. Како што се гледа од изразот (136), ако коефициентот на аксијална дисперзија е параметарот на дисперзионот модел, за еквивалентен параметар на овој модел најчесто се користи бројот на Peclet.

Физичкото значење на бројот на Peclet е дека тој го претставува односот на брзините на преносот со конвективен и дифузионен механизам:

$$\text{Pe}_L = \frac{wL}{D_a} \equiv \frac{wC_T}{D_a(C_T/L)} \equiv \frac{\text{конвективен флукс}}{\text{дифузивен флукс}}$$

Двете гранични вредности за Pe_L се: 1) $D_a \rightarrow 0$; $\text{Pe}_L \rightarrow \infty$; ова значи дека протекувањето е со незначителна дисперзија или

дека се стреми кон клипно течење; 2) $D_a \rightarrow \infty$; $Pe_L \rightarrow 0$; ова значи дека протекувањето е со многу голема дисперзија, односно повратното мешање е големо, па тоа се стреми кон протекување со комплетно мешање.

Со замените (135) во равенката (134) се добива нејзината бездимензионална форма, односно **дисперзионниот модел во бездимензионална форма**:

$$\frac{1}{Pe_L} \frac{\partial^2 C_T}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_T}{\partial Z} = \frac{\partial C_T}{\partial \theta}. \quad (137)$$

Забелешка: Молската концентрацијата на трасерот не е заменета со бездимензионална концентрација од причина што равенката (137) и нејзиното решение веднаш можат да се трансформираат во функцијата за распределба на времето на задржување. Знаеме дека е

$$E(t) = C_T(t) / \int_0^{\infty} C_T(t) dt = C_T(t) / (C_{T0} \tau)$$

и дека бездимензионалната форма на овој израз е:

$$E(\theta) = \tau E(t) = \tau C_T(t) / (C_{T0} \tau) = C_T(t) / C_{T0} \equiv C(\theta). \quad (138)$$

Според тоа, C_T во равенката (137) може да се замени со $E(\theta) \equiv C(\theta)$ (ова е нормализиран одговор на излезот од реакторот, $z = L$, $Z = 1,0$, за пулно инјектиран трасер); притоа равенката нема да го промени обликот затоа што факторот за нормализација, во случајов C_{T0} , ќе се појави на ист начин во секој член и ќе се скрати! И, бидејќи $C(\theta)$ на $z = L$, $Z = 1,0$ истовремено ќе претставува и $E(\theta)$, секое решение на равенката (137) ќе генерира функции $E(\theta)$ за тој реактор.

За решавање на равенката (137) е потребно да се постават гранични услови. Постојат повеќе случаи на гранични услови и за секој од нив решението на равенката (137) е различно. Тука ќе бидат претставени два случаја кои се во врска со дефиницијата за „зайворен“ и „ојворен“ сад: 1) гранични услови „зайворен-зайворен“ сад и 2) гранични услови „ојворен-ојворен“ сад.

„Затворен“ сад означува дека протекувањето на флуидот до и од садот е клипно течење, независно од начинот на протекувањето внатре во садот. „Отворен“ сад означува дека протекувањето на флуидот на влезот и излезот од садот е со одреден степен на повратно мешање. Во случај на гранични услови „затворен-затворен“ сад се претпоставува дека нема дисперзија на концентрацијата ниту пред (пред влезот) ниту позади (позади излезот) реакционата зона: реакторот како да е изолиран од доводната и одводната цевка. Трасерот што се инјектира на влезот во услови на „затворен“ сад не се појавува наназад во доводната цевка, туку продолжува да се движи со струјата внатре во реакторот распределувајќи се истовремено. Ако во реакторот повратното мешање е идеално, во излезната цевка веднаш ќе се измери највисока концентрација, односно ќе се добие $E(t)$ како за идеален CSTR. Кога дисперзијата во реакторот е незначителна (практички клипно течење), инјектираниот трасер ќе се детектира на излезот од реакторот по време колку што е времето на задржување и ќе се добие $E(t)$ со облик на бесконечен пик како за идеален цевен реактор. Кога пак висината на аксијална дисперзија во реакторот е помеѓу овие два случаја, распределбата на трасерот започнува внатре во реакторот, а на неговиот излез се добива распределба $E(t)$ чиј облик ќе зависи од висината на дисперзијата. Во случај на гранични услови „отворен-отворен“ сад се претпоставува дека одреден степен на дисперзија се случува и во доводната и во одводната цевка од реакторот, како и во самиот реактор. Ова значи дека пулсно додадениот трасер во влезната цевка на самиот влез во реакторот ќе се појави наназад во влезната цевка. Пред да бидат прикажани решенијата на равенката (137) за овие два случаја на гранични услови, претходно ќе биде дадено нејзиното решение за услови на низок степен на аксијална дисперзија.

7.3.1.1. Решение на равенката (137) за случај на низок степен на аксијална дисперзија

Кога аксијалната дисперзија во струјата на реакционата смеса во цевен неидеален реактор не е многу голема (или кога бројот на Peclet е релативно голем), таа ќе предизвика моди-

фикација на кривата на распределба на пулсно додадениот тра-сер (бесконечен пик), така што пикот ќе се шири како што се движи низ реакторот, а кривата на распределба ќе биде симетрична во секоја точка. На излезот од реакторот мерената $C_T(t)$ исто така ќе претставува симетрична крива, а согласно со равенката (138) симетрична ќе биде и $E(t)$. Ова е случај на „нормална“, Гаусова, распределба (Gaussian distribution), кога решението на равенката (137) нема да зависи од начинот на струењето на влезот и излезот од реакторот (во смисла на отворен или затворен сад). Решението за **симетрична $C_T(t)$ на излезот од реакторот** е следното:

$$C(\theta)|_{z=L} \equiv E(\theta) = \left(\frac{1}{2} \sqrt{\text{Pe}_L / \pi} \right) \exp \left(- \frac{\text{Pe}_L (1 - \theta)^2}{4} \right) \quad (139)$$

Со равенката (139), за различни вредности на Pe_L , се произведува фамилија од криви со Гаусова распределба. Притоа, колку е поголема вредноста на овој број, Гаусовата распределба се претвора во пик (клипно течење), и обратно, колку е помала вредноста на Pe_L , распределбата се претвора во протекување со комплетно мешање. Ова значи дека со намалување на вредноста на Pe_L симетричната крива на распределба се губи, а претпоставката дека аксијалната дисперзија не е многу голема престанува да важи кога Pe_L ја постигнува вредноста 78,125. За вредности на $\text{Pe}_L < 78,125$ решавањето на равенката (137) мора да се изведува со примена на граничните услови „отворен-отворен“ сад или „затворен-затворен“ сад.

Во равенката (139) вредноста на множителот пред експоненцијалниот дел е најголемата висина на распределбата (висината на раширениот пик),

$$E(\theta)_{\max} = \frac{1}{2} \sqrt{\text{Pe}_L / \pi} . \quad (140)$$

Со замена на изразот (140) во равенката (139) се добива препознатливата форма за Гаусова распределба:

$$E(\theta) = E(\theta)_{\max} \exp \left(- \frac{\text{Pe}_L (1 - \theta)^2}{4} \right) . \quad (141)$$

Симетрична експериментална крива за распределба на времето на задржување добиена за реален цевен реактор, која тестирана со равенката (141) ќе даде добри усогласувања со нагледаната вредност за бројот на Pe_L , значи дека протекувањето во реакторот може да се моделира како клипно течење со аксијална дисперзија која не е многу голема!

Моментите на Гаусовата распределба дадена со равенката (141) се:

1) Средното време на задржување се пресметува со примена на нумеричка интеграција на мерените резултати за временската промена на излезната концентрација на пулсно додаден трасер, $C_{T,излез}(t)$, согласно со равенката (19) или (31),

$$\begin{aligned}\bar{t} = t_m &= \int_0^{\infty} tE(t)dt ; \quad \bar{\theta} = \int_0^{\infty} \theta E(\theta)d\theta \\ \bar{t} = t_m = \tau ; \quad \bar{\theta} &= 1,0\end{aligned}\tag{142}$$

2) Варијансата се пресметува со нумеричка интеграција согласно со равенките (23) или (31) и со примена на податокот за средно време на задржување пресметано од експерименталните резултати за мерената $C_{T,излез}(t)$. Со примена на равенката (141) во равенките (23) или (32) за варијансата се изведува изразот:

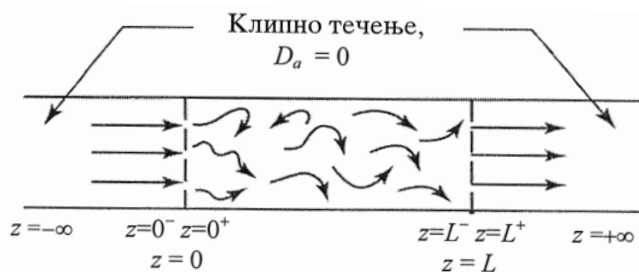
$$\begin{aligned}\sigma_{\theta}^2 &= \frac{\sigma^2}{\tau^2} = \int_0^{\infty} (\theta - 1)^2 E(\theta)d\theta = \\ &= \int_0^{\infty} (\theta - 1)^2 E(\theta)_{\max} \exp\left(-\frac{Pe_L(1-\theta)^2}{4}\right)d\theta \\ \sigma_{\theta}^2 &= \frac{\sigma^2}{\tau^2} = \frac{2}{Pe_L}\end{aligned}\tag{143}$$

Кога вредностите на варијансата пресметани со нумеричка интеграција и со изразот (143), на кој му претходело тестирање на експерименталните $E(t)$ со равенката (141), се исти, тоа повторно значи дека моделот на протекувањето во цевниот

реактор е клипно течење со низок степен на аксијална дисперзија. Според тоа, равенката (141) и изразот (143) се два начина на кои се определува вредноста на бројот Pe_L , односно на коефициентот на аксијална дисперзија D_a , за случај на клипно течење со низок степен на аксијална дисперзија или за случај на симетрична крива на распределба на времето на задржување.

7.3.1.2. Решение на равенката (137) со гранични услови „затворен-затворен“ сад

Кога висината на аксијална дисперзија се карактеризира со вредности за бројот на Pe_L помали од $Pe_L = 78,125$ или со реципрочни вредности $D_a / wL = 0,0128$ и поголеми, станува збор за распределба на времето на задржување кое не е симетрична крива, па решавањето на равенката (137) се изведува со примена на гранични услови кои зависат од начинот на струење на влезот и излезот од реакционата зона (реакторот). На сликата 22 се претставени шематски граничните услови за случајот „затворен-затворен“ сад. Сосема непосредно на влезот и лево од влезот во реакторот, $z < 0 \Rightarrow z = 0^-$, струењето е со клипно течење, што значи дека нема аксијална дисперзија на концентрацијата, односно дека $D_a = 0 \Rightarrow Pe_L = \infty$. Бидејќи внатре во садот (во реакторот) струењето е со аксијална дисперзија, а трасерот се додава пулсно на влезот, се појавува дисконтинуитет на C_T низ влезот. Сосема непосредно на излезот и десно од излезот од садот (реакторот), $z > L \Rightarrow z = L^+$, струењето е со клипно течење, но постои континуитет на концентрацијата на трасерот низ излезот.



Сл. 22. Гранични услови за случајот „затворен-затворен“ сад

Соодветните гранични услови за овој случај се:

1) *Влез во реакторот*, $z = 0$. Протокот на трасерот на $z = 0^-$ е неговиот моментален импулс кој во реакторот влегува со клипно течење (само конвективен проток на трасерот). Непосредно по влезот во реакторот, на $z = 0^+$, протокот на трасерот претставува збир од неговиот конвективен и дифузивен проток. Ова е материјален биланс на трасерот околу влезот во реакторот, па следува дека неговите протоци на $z = 0^-$ и $z = 0^+$ мора да се еднакви. Со примена на изразите за конвективен и дифузивен проток, (130) и (131), материјалниот биланс на трасерот на $z = 0$ ќе изгледа вака:

$$z = 0: \quad F_T(0^-, t) = F_T(0^+, t) \quad (144)$$

$$F_T(0^-, t) = wA_C C_T(0^-, t)$$

$$F_T(0^+, t) = -D_a A_C \left(\frac{\partial C_T}{\partial z} \right)_{z=0^+} + wA_C C_T(0^+, t)$$

$$wA_C C_T(0^-, t) = -D_a A_C \left(\frac{\partial C_T}{\partial z} \right)_{z=0^+} + wA_C C_T(0^+, t) \quad (145)$$

Во граничниот услов дефиниран со равенката (145) концентрацијата на импулсот од трасерот $C_T(0^-, t) = C_{To}$, па со оваа замена конечната форма на условот е:

$$z = 0: \quad C_{To} = \frac{-D_a}{w} \left(\frac{\partial C_T}{\partial z} \right)_{z=0^+} + C_T(0^+, t). \quad (146)$$

2) *Излез од реакторот*, $z = L$. На излезот од реакторот, согласно со концептот за „затворен“ сад, течењето е клипно, од што следува дека нема дисперзија на излезот, односно дека концентрацијата на трасерот има континуитет. Овој услов се искажува со еднаквоста:

$$z = L: \quad C_T(L^-, t) = C_T(L^+, t),$$

или:

$$z = L: \quad \frac{\partial C_T}{\partial z} = 0. \quad (147)$$

Граничните услови дефинирани со равенките (146) и (147) се познати како *Danckwerts-ови услови*.

Равенката (137) е парцијална диференцијална равенка со $C_T(z,t)$ и затоа е потребно да се дефинира и еден *почетен услов*. Тоа е условот:

$$t = 0, z > 0: C_T(0^+, 0) = 0. \quad (148)$$

Бидејќи равенката (137) е во бездимензионална форма, во таква форма треба да се препишат и условите (146), (147) и (148):

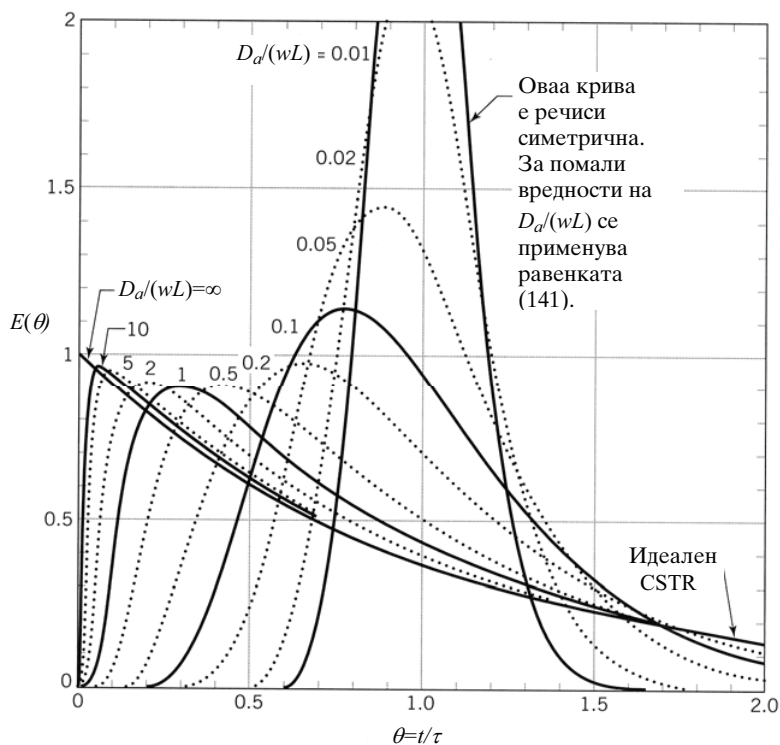
$$z = 0, Z = 0: C_{To} = -\frac{1}{Pe_L} \left(\frac{\partial C_T}{\partial Z} \right) + C_T \quad (146_z)$$

$$z = L, Z = 1, 0: \frac{\partial C_T}{\partial Z} = 0 \quad (147_z)$$

$$t = 0, \theta = 0; z > 0, Z > 0: C_T(0^+, 0) = 0; C(\theta) = 0 \quad (148_z)$$

Равенката (137) со условите (146)–(148), за пулно инјектиран трасер, се решава нумерички за различни вредности на Pe_L . Се пресметуваат всушност кривите на одговор на трасерот, $C(\theta)$ на $z = L, Z = 1, 0$. Согласно со релацијата (138) ова значи дека тие се истовремено и криви $E(\theta)$. Така секое решение на равенката (137) ќе генерира фамилија од криви за распределба на времето на задржување, односно функции $E(\theta)$ за тој реактор. Решенијата на равенката (137) како зависности $E(\theta)$ се претставени графички на сликата 23. Како што се гледа од сликата, симетричноста на кривите сосема се губи за големи вредности на коефициентот на аксијална дисперзија (големи отстапувања од клипно течење, голема дисперзија), додека тие се претвораат во пик за мали вредности на коефициентот.

Аналитичко решение на равенката (137) со граничните услови (146), (147) и (148), во форма на $C(\theta)$, може да се најде. Но решенијата се комплексни и нема да бидат дадени тука. Меѓутоа, изразите за моментите на распределбата за случајот „затворени“ садови се релативно едноставни и тие се користат за пресметување на параметарот во моделот со аксијална дисперзија, Pe_L . Се подразбира дека и овие моменти на распределбата претходно се определуваат од мерени податоци за RTD.



Сл. 23. Зависности $E(\theta)$ пресметани со дисперзиониот модел со гранични услови за случајот „затворен-затворен“ сад

Моментите на распределба за случајот „затворени“ садови се:

1) Средно време на задржување:

$$\bar{t} = t_m = \int_0^{\infty} tE(t)dt ; \quad \bar{\theta} = \int_0^{\infty} \theta E(\theta)d\theta \quad (142)$$

$$\bar{t} = t_m = \tau ; \quad \bar{\theta} = 1,0$$

2) Варијанса:

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\tau^2} = \int_0^{\infty} (\theta - 1)^2 E(\theta)d\theta$$

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\tau^2} = \frac{2}{\text{Pe}_L} \left(1 - \frac{1}{\text{Pe}_L} (1 - \exp(-\text{Pe}_L)) \right) \quad (149)$$

Изразот за варијанса (149) се разликува од изразот за варијанса на симетрична распределба (143)! Станува збор за изрази добиени со решенијата на равенката (137) за различни гранични услови. Оттука обликот на кривите за распределба на времето на задржување еволуирани со дисперзионит модел многу ќе зависи од тоа кои гранични услови се применети, односно какво е струењето на влезот и излезот од реакторот. И вредностите на варијансата ќе бидат различни, па последично и на параметарот на моделот – коефициентот на аксијална дисперзија.

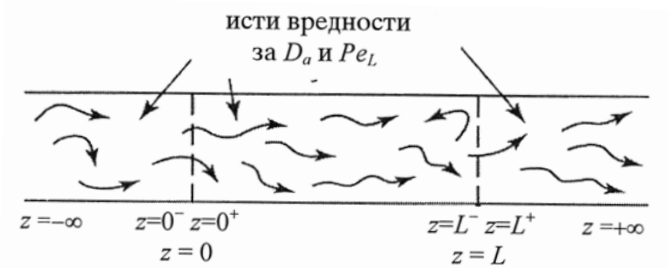
7.3.1.3. Решение на равенката (137) со гранични услови „отворен-отворен“ сад

И ова решение на равенката (137) се однесува на струење со аксијална дисперзија која се карактеризира со вредности за $\text{Pe}_L = 78,125$ или помали, или со вредности за $D_a / wL = 0,0128$ или поголеми. Кривите за распределба на времето на задржување не се симетрични, а математичката изведба на нивната форма за гранични услови „отворен-отворен“ сад е следната:

1) Се претпоставува дека степенот на дисперзија која се случува пред влезот во реакционата зона и по неа, е ист како и во самиот реактор. Ова значи дека пулсно додадениот трасер ќе се појави наназад од местото каде е инјектиран (влезот во реакторот), но неговата концентрација околу тоа место ќе биде иста. Слично, и на излезот од реакционата зона (реакторот) концентрацијата на трасерот околу тоа место ќе биде иста.

2) На сликата 24 шематски се претставени граничните услови за случајот „отворен-отворен“ сад. Влезот во реакторот е дефиниран со положба $z = 0$, додека излезот со $z = L$. Позициите пред влезот се претставени со $z < 0$, додека тие на излезот од реакторот со $z > L$. Согласно со претпоставката за иста висина на дисперзија пред, во и на излезот од реакторот, постои континуитет на концентрацијата на трасерот. Овие гранични услови се остваруваат во долги цевки во кои местото каде се инјектира

трасерот и местото каде се мери неговата излезна концентрација се всушност позиции во истата цевка! Затоа оваа физичка ситуација многу често се користи како експериментална техника за мерење на RTD, а особено поради тоа што е единствена ситуација кога аналитичкото решение за $C(\theta)$ не е многу комплексно.



Сл. 24. Гранични услови за случајот „отворен-отворен“ сад

3) Граничните услови и почетниот услов се:

– Влез во реакторот, $z = 0$. Материјалниот биланс на трасерот околу влезот во реакторот, на $z = 0^-$ и $z = 0^+$, се претставува со еднакви протоци:

$$z = 0: \quad F_T(0^-, t) = F_T(0^+, t) \quad (144)$$

Под претпоставка дека коефициентот на аксијална дисперзија е еднаков пред и по влезот во реакционата зона, со примена на изразите (130) и (131) се добива условот:

$$-D_a A_C \left(\frac{\partial C_T}{\partial z} \right)_{z=0^-} + w A_C C_T(0^-, t) = -D_a A_C \left(\frac{\partial C_T}{\partial z} \right)_{z=0^+} + w A_C C_T(0^+, t)$$

$$z = 0: \quad \frac{\partial C_T}{\partial z} = 0 \quad \text{или} \quad C_T(0^-, t) = C_T(0^+, t) \quad (150)$$

– Излез од реакторот, $z = L$. Граничниот услов на влезот во реакторот, равенката (150), директно се пресликува на излезот од реакторот, бидејќи начините на струење се исти, односно концентрацијата на трасерот има континуитет:

$$-D_a A_C \left(\frac{\partial C_T}{\partial z} \right)_{z=L^-} + w A_C C_T(L^-, t) = -D_a A_C \left(\frac{\partial C_T}{\partial z} \right)_{z=L^+} + w A_C C_T(L^+, t)$$

$$z = L: \quad \frac{\partial C_T}{\partial z} = 0 \quad \text{или} \quad C_T(L^-, t) = C_T(L^+, t) \quad (151)$$

Бездимензионалната форма на граничните услови (150) и (151) е:

$$z = 0, Z = 0: \quad \frac{\partial C_T}{\partial Z} = 0 \quad (150_Z)$$

$$z = L, Z = 1, 0: \quad \frac{\partial C_T}{\partial Z} = 0 \quad (151_Z)$$

– *Почейен услов* (парцијална диференцијална равенка со $C_T(z, t)$) се дефинира на следниов начин:

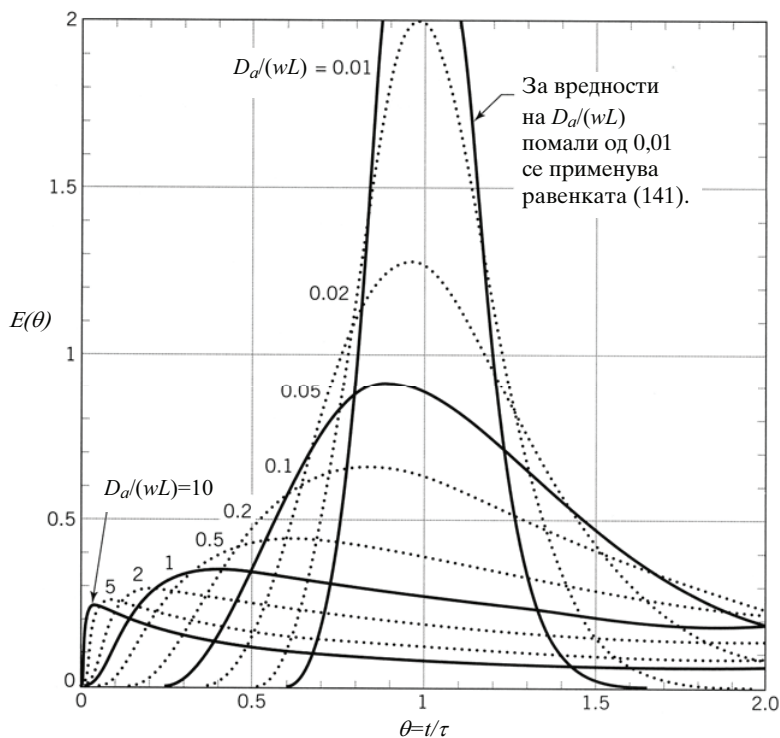
$$t = 0; \quad z > 0: \quad C_T(0^+, 0) = 0$$

$$t = 0, \theta = 0; \quad z > 0, Z > 0: \quad C_T(0^+, 0) = 0; \quad C(\theta) = 0. \quad (152)$$

Равенката (137) со условите (150) – (152) за пулсно инјектиран трасер се решава аналитички за различни вредности на Pe_L . За кривите на одговор на трасерот, $C(\theta)$ на $z = L, Z = 1, 0$, кои согласно со релацијата (138) се истовремено и криви $E(\theta)$, се добива следнава равенка:

$$C_T(1, \theta) \equiv C(\theta) \equiv E(\theta) = \frac{C_T(L, \theta)}{C_{T0}} = \frac{1}{2} \left(\frac{Pe_L}{\pi \theta} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{Pe_L}{4\theta} (1 - \theta)^2 \right). \quad (153)$$

Со равенката (153) се генерира фамилија криви за распределба на времето на задржување, односно функции $E(\theta)$ за тој реактор, за различни вредности на Pe_L . Кривите $E(\theta)$ за гранични услови „отворен-отворен“ сад се претставени графички на сликата 25. Ако се споредат кривите од сликите 23 и 25 за исти вредности на Pe_L , ќе се констатира дека се различни, што значи дека начинот на струењето на влезот и излезот од реакторот има значајно влијание. Симетричност на кривите се постигнува за вредности на $D_a / wL = 0,0128$ и помали, односно за низок степен на дисперзија. Затоа не е сеедно како се мери RTD, односно со кои гранични услови се решава равенката (137).



Сл. 25. Зависности $E(\theta)$ пресметани со дисперзионит модел со гранични услови за случајот „отворен-отворен“ сад

Моментите на распределбата дадена со равенката (153) се:

1) Средното време на задржување се добива со примена на аналитичко интегрирање согласно со равенката (19) или (31),

$$\bar{t} = t_m = \int_0^{\infty} tE(t)dt ; \quad \bar{\theta} = \int_0^{\infty} \theta E(\theta)d\theta$$

$$\bar{t} = t_m = \left(1 + \frac{2}{\text{Pe}_L}\right)\tau \quad \text{или} \quad \bar{\theta} = \left(1 + \frac{2}{\text{Pe}_L}\right) \quad (154)$$

Како што се гледа од изразот (154), средното време на задржување за случајот со отворени садови е поголемо од средно-

то време на задржување за случајот со затворени садови. Ова е резултат на дисперзијата на влезот во реакторот. Волуменското време τ е базирано на волуменот на реакторот ($\tau = V/v_o$).

2) За изведба на изразот за *варијансата* се користат равенките (23) или (31) заедно со равенката (153). Се добива следниов израз:

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{t_m^2} = \frac{2}{\text{Pe}_L} \left(1 + \frac{4}{\text{Pe}_L} \right). \quad (155)$$

Изразот за варијансата (155) се разликува од изразот за варијансата на симетрична распределба (143) и од изразот за варијансата за случајот со затворени садови!

Кога за пресметка на параметарот Pe_L се користат експериментални податоци за RTD, постапката е следнава: 1) средното време на задржување се пресметува со нумеричка интеграција на равенката (19); 2) варијансата се пресметува со нумеричка интеграција на равенката (23) со податокот за средното време на задржување добиен под 1; 3) со изразот (155) се пресметува Pe_L ; 4) со изразот (154) се пресметува или проверува волуменското време.

7.3.2. Споредба на решенијата на равенката (137)

Се чини дека најдобар начин за споредба на решенијата на равенката (137) е да се пресметаат варијансите за иста вредност на параметарот Pe_L . Прегледот е даден во табелата што следи.

Како што се гледа од податоците за варијансата, за големи вредности на Pe_L или за мали вредности на коефициентот на аксијална дисперзија D_a тие не се разликуваат: таа граница е некаде околу вредноста за $\text{Pe}_L = 78,125$ или поголема, што одговара на реципрочни вредности од $1/\text{Pe}_L = D_a / wL = 0,0128$ или помали. Тоа се случаи на клипно течење со низок степен на аксијална дисперзија, кога се добива симетрична крива за распределба на времето на задржување. Ова значи дека ќе се примени дисперзиониот модел даден со равенката (141).

Табеларен преглед за варијансата пресметана со различни решенија на равенката (137)

Pe_L	σ_θ^2		
	Гаусова распределба, равенка (143)	Затворени садови, равенка (149)	Отворени садови, равенка (155)
$Pe_L \rightarrow \infty$ (клипно течење)	0	0	0
„голем“	$2/Pe_L$	$2/Pe_L$	$2/Pe_L$
500	0,004	0,00399	0,00403
78,125	0,0256	0,0253	0,0269
40	0,05	0,04875	0,05188
5	0,4	0,3205	0,72
2	1	0,5677	3
1	2	0,736	10
„мал“	$2/Pe_L$	1	$8/(Pe_L)^2$
$Pe_L \rightarrow 0$ (протекнување со комплетно мешање)	∞	1	∞

Обратно, за мали вредности на Pe_L податоците за варијансата, пресметани со различни гранични услови, добиваат многу различни вредности. Дури некои вредности се доведуваат и под знак на прашање! Имено, кога е $Pe_L = 0$, тоа значи дека протекнувањето е со комплетно мешање или дека реакторот се однесува како идеален CSTR. Кај идеалниот CSTR варијансата σ_θ^2 е еднаква на единица (равенката (44)), што со дисперзиониот модел се добива само со гранични услови на затворени садови! Слична е ситуацијата и за $Pe_L =$ „мал“, односно $Pe_L < 1,0$, кога единствено разумно решение за варијансата е приближувањето кон вредноста 1,0. Оваа вредност не може да се добие со решенијата за симетрична RTD или со граничните услови на отворени садови ($2/Pe_L \gg 1,0$ или $8/Pe_L^2 \gg 1,0$). Веројатно $Pe_L > 1,0$ би била разумна граница до која би се применувал дисперзиониот модел.

Иако преку вредностите за варијансата како функција од степенот на аксијална дисперзија (вредноста на Pe_L) и граничните услови се поставија границите во кои ќе се користи дисперзиониот модел, сепак треба да се направи процена дали воопшто да биде избран овој модел. Процената се прави според обликот на експерименталната RTD: се испитува дали е симетрична или пак наликува на кривите од сликите 23 и 25. Потоа се тестира некое од решенијата на равенката (137) или пак директно се користат изразите за варијансата. Во оваа процедура мора особено да се внимава на граничните услови. На крајот се утврдува вредноста за единствениот параметар на моделот, бројот Pe_L или коефициентот на аксијална дисперзија D_a . Со овие вредности се решаваат равенките на молските биланси на учесниците во реакцијата која се случува во цевен реактор со струење со аксијална дисперзија.

Во литературата ќе се најдат решенија на равенката (137) и за гранични услови „затворен-отворен“ и „отворен-затворен“ сад. Исто така, во литературата се наоѓаат и готови дијаграми (карти) на кои се претставени корелации за аксијална дисперзија за протекување низ цевки (хомогени цевни реактори) и низ фиксен слој од цврста фаза (каталитички реактори со фиксен слој катализатор). Од овие карти може да се проценат вредностите за бројот Pe како функција од Reynolds-овиот и Schmidt-овиот број за гасни и за течни системи.

7.3.3. Пример за споредба на каскадниот и дисперзиониот модел

Користејќи ги податоците за средното време на задржување и за варијансата пресметани во примерот од поглавјето 7.1.1, во овој пример ќе се пресметаат нумеричките вредности на Pe_L и ќе се направи споредба помеѓу каскадниот и дисперзиониот модел.

Бидејќи во примерот во поглавјето 7.1.1 не е наведено какво било струењето на влезот и излезот од реакторот, каде што се изведени мерењата за RTD, пресметката на параметарот на дифузиониот модел Pe_L ќе ја направиме за сите три случаи на гранични услови: симетрична $E(t)$ и $E(t)$ еволуирани со граничните услови за затворени и отворени садови.

За средното време на задржување и за варијансата во примерот во поглавјето 7.1.1 се добиени следниве вредности:

$$t_m = 21,77 \text{ s} \text{ и } \sigma^2 = 163,84 \text{ s}^2.$$

Во изразите за варијансата (143), (149) и (155) треба да се замени нејзината бездимензионална вредност:

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} = \frac{\sigma^2}{t_m^2} = \frac{163,84}{21,77^2} = 0,3457.$$

Следува да се решат три нелинеарни алгебарски равенки:

1) Гаусова распределба:

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\tau^2} = \frac{2}{\text{Pe}_L} \quad (143)$$

$$0,3457 = \frac{2}{\text{Pe}_L} \Rightarrow \text{Pe}_L = 5,785$$

2) Распределба со гранични услови затворени садови:

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\tau^2} = \frac{2}{\text{Pe}_L} \left(1 - \frac{1}{\text{Pe}_L} (1 - \exp(-\text{Pe}_L)) \right) \quad (149)$$

$$0,3457 = \frac{2}{\text{Pe}_L} \left(1 - \frac{1}{\text{Pe}_L} (1 - \exp(-\text{Pe}_L)) \right) \Rightarrow \text{Pe}_L = 4,52$$

3) Распределба со гранични услови отворени садови:

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{t_m^2} = \frac{2}{\text{Pe}_L} \left(1 + \frac{4}{\text{Pe}_L} \right) \quad (155)$$

$$0,3457 = \frac{2}{\text{Pe}_L} \left(1 + \frac{4}{\text{Pe}_L} \right) \Rightarrow \text{Pe}_L = 8,506$$

Како што се гледа, пресметаните вредности за параметарот Pe_L се многу различни! Ова значи дека степенот на аксијална дисперзија во струјата на флуидот (реакционата смеса) е значителен и дека решавањето на равенката со дифузионниот модел и пресметката на параметарот многу зависат од типот на граничните услови. Ова може да се констатира и од анализата на пода-

тоците во табелата во поглавјето 7.3.2: најголеми разлики во пресметаната варијанса со различните гранични услови се појавуваат токму за вредности на Re_L , кои не се големи, но не се ни мали! Според тоа, не ќе можеме да го утврдиме типот на граничните услови ако не го знаеме! Но можеме да се обидеме да ја пресметаме $E(t)$ со сите три случаи за гранични услови и од степенот на усогласеност со мерената $E(t)$ да судиме за тоа какво било струењето на влезот и излезот од реакторот. Ако пак за Re_L пресметавме „мали“ вредности, $Re_L < 1,0$, тоа ќе значеше дека дифузиониот модел не е погоден за моделирање на неидеалното протекување, додека ако пресметавме „големи“ вредности, односно $Re_L > 78$, тогаш тоа ќе значеше дека граничните услови немаат влијание на решението на равенката (137) или дека може да се примени кое било нејзино решение!

Во примерот во поглавјето 7.1.1 мерените податоци за $E(t)$ беа тестирани со каскадниот модел. Од вредноста на варијансата, со изразот (124) се пресмета дека серија од $N = 2,89$ идеални и со еднаков волумен CSTR би можела да го претставува тоа разгледувано неидеално протекување. Со нелинеарна регресија се покажа дека се добри усогласувањата помеѓу мерената и со равенката (120) пресметаната крива $E(t)$. Заклучокот е дека каскадниот модел со $N = 3$ е прифатливо решение за моделирање на тоа протекување. На ова место, од друга страна, може да се констатира дека каскадниот модел, во споредба со дисперзиониот модел, е математички едноставен и лесен за примена. Комплексноста на дифузиониот модел и различните решенија за различни гранични услови во подрачјето на голема аксијална дисперзија му даваат предност на каскадниот модел. Сега се прашуваме кога двата еднопараметарски модела се еквивалентни ако вредноста на параметрите N или Re_L се пресметува од вредноста за варијансата определена од мерената $E(t)$?

Вредноста на варијансата σ_θ^2 се корелира со параметарот на моделите преку изразите:

– каскаден модел:

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{\tau^2} = \frac{1}{N}, \quad (124)$$

– дисперзионен модел – Гаусова распределба:

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\tau^2} = \frac{2}{\text{Pe}_L}, \quad (143)$$

– дисперзионен модел – затворени садови:

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\tau^2} = \frac{2}{\text{Pe}_L} \left(1 - \frac{1}{\text{Pe}_L} (1 - \exp(-\text{Pe}_L)) \right), \quad (149)$$

– дисперзионен модел – отворени садови:

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{t_m^2} = \frac{2}{\text{Pe}_L} \left(1 + \frac{4}{\text{Pe}_L} \right). \quad (155)$$

Бидејќи *секое протекнување се карактеризира со единствена $E(t)$* , тоа значи дека и пресметаната варијанса ќе биде единствена! Според тоа, варијансата пресметана од мерени $E(t)$ за некое разгледувано протекување можеме да ја анализираме во контекст на моделите со кои тоа би се претставувало! На ова место вредноста за варијансата ќе ја употребиме како база за споредба на двата еднопараметарски модела со кои би се опишувало некое неидеално протекување. Ова значи десната страна од равенката (124) да се изедначи со десната страна од равенките (143), (149) и (155). Се добива следново заедничко решение:

$$N = \frac{\text{Pe}_L}{2} \left(\frac{1}{1 + Y / \text{Pe}_L} \right), \quad (156)$$

каде што е: $Y = 0$; $Y = 4$; $Y = -1 + \exp(-\text{Pe}_L)$ соодветно за Гаусова распределба, распределба во отворени и распределба во затворени садови.

За големи вредности на Pe_L , за сите Y , врската помеѓу параметрите согласно со равенката (156) ќе биде иста:

$$\text{Pe}_L \rightarrow \text{голема вредност: } N = \frac{\text{Pe}_L}{2}. \quad (157)$$

За мали вредности на Pe_L или за струења со значителна аксијална дисперзија, од варијансата ќе се пресметаат многу различни вредности за Pe_L (како што видовме во табелата во

поглавјето 7.3.2 и во овој пример!). Затоа равенката (156) ќе треба да се решава со оној Y за кој е пресметан Pe_L . На овој начин ќе се пресметува еквивалентната вредност на параметарот N (ќе се добиваат исти вредности за N !).

Во овој пример врската помеѓу двата параметра се наоѓа со примена на равенката (156) за секој случај на гранични услови:

1) Гаусова распределба:

$$N = \frac{Pe_L}{2} \left(\frac{1}{1 + 0/Pe_L} \right) = \frac{Pe_L}{2} = \frac{5,785}{2} = 2,892.$$

2) Дисперзионен модел – отворени садови:

$$N = \frac{Pe_L}{2} \left(\frac{1}{1 + 4/Pe_L} \right) = \frac{8,506}{2} \left(\frac{1}{1 + 4/8,506} \right) = 2,892.$$

3) Дисперзионен модел – затворени садови:

$$\begin{aligned} N &= \frac{Pe_L}{2} \left(\frac{1}{1 + (1/Pe_L)(-1 + \exp(-Pe_L))} \right) = \\ &= \frac{4,52}{2} \left(\frac{1}{1 + (1/4,52)(-1 + \exp(-4,52))} \right) = 2,892. \end{aligned}$$

Заклучок: Двата еднопараметарски модела даваат криви на распределба на времето на задржување (без екстремните вредности) кои се карактеризираат со максимум и кои за мал степен на мешање (повратно мешање, аксијална дисперзија) клонат кон симетричност. Бидејќи од мерените податоци на $E(t)$ се пресметува единствена вредност за варијансата, кој од моделите ќе биде соодветен ќе се открие со усогласување на мерените податоци со пресметаните со секој модел. Во овој пример тоа значи мерените $E(t)$ да се усогласуваат со: 1) каскадниот модел, равенката (120) или (121) со $N = 2,892$; 2) дисперзионитот модел – Гаусова распределба, равенката (141) со $Pe_L = 5,785$; 3) дисперзионитот модел – отворени садови, равенката (153) со $Pe_L = 8,506$; 4) дисперзионитот модел – затворени садови, нумеричка инте-

графика на равенката (137) со граничните услови (146) и (147) со $Pe_L = 4,52$. Од графикот за $E(t)$ во примерот во поглавјето 7.1.1 се гледа дека распределбата се карактеризира со максимум, но е со долга „опашка“! Ова веднаш го исклучува дисперзиониот модел со Гаусова распределба. Ако пак се направи споредба на графикот од примерот од поглавјето 7.1.1 со графикот на сликата 23 (за $1/Pe_L = 1/4,52 = 0,22$) и графикот на сликата 25 (за $1/Pe_L = 1/8,502 = 0,117$), ќе се констатира дека сите три криви се со максимум некаде помеѓу $\theta = 0,7$ и $0,8$ и дека $E(t)$ со каскадниот модел е повеќе слична со $E(t)$ со дисперзиониот модел со затворени садови! Веројатно, мерените податоци во овој пример биле со струење на влезот и на излезот од реакторот како затворени садови.

7.4. Пресметка на перформанса на неидеален реактор со дисперзиониот модел

Откако во поглавјето 7.3 е покажано како се определува параметарот во дисперзиониот модел, бројот Pe_L или *коэффициентот на аксијална дисперзија* D_a , во ова поглавје ќе биде покажано како ќе се определи перформансата на цевен реактор со неидеално протекување кое се претставува со дисперзиониот модел, односно како аксијалната дисперзија влијае на перформансата на реакторот. За таа цел е потребно да се состави материјален биланс на учесник во реакција со кој се опишува неговиот концентрациски профил надолж реакторот со протекување со аксијална дисперзија. Бидејќи станува збор за цевни реактори, земањето дека реакторот работи во стационарен режим е природно. За првата примена на дисперзиониот модел за неидеално протекување упатно е да се усвои изотермен процес и константен волуменски проток.

Следејќи ја процедурата на составување материјален биланс за трасерот, равенките (133) – (137), молскиот биланс на учесник во реакцијата исто така ќе се состави согласно со контролираната зафатнина прикажана на сликата 21, а во равенката (133) ќе се додаде член што ја дефинира количината создадени

молови на тој учесник во контролираната зафатнина во единица време поради случување на реакцијата, додека членот што ја дефинира акумулацијата ќе се поништи. Еквивалентна равенка за молскиот биланс, на пример на учесникот A , на равенката (133) ќе биде равенката:

$$\begin{aligned} wA_C C_A|_z + \left(-D_a A_C \frac{dC_A}{dz} \right) \Big|_z - \\ - wA_C C_A|_{z+\Delta z} - \left(-D_a A_C \frac{dC_A}{dz} \right) \Big|_{z+\Delta z} + r_A A_C \Delta z = 0. \end{aligned} \quad (158)$$

Равенката (158) се дели со напречниот пресек и со должината на контролираната зафатнина, $A_C \Delta z$. Потоа се зема лимес за $\Delta z \rightarrow 0$, се применува дефиницијата за извод и се добива следнава диференцијална равенка од втор ред:

$$D_a \frac{d^2 C_A}{dz^2} - w \frac{dC_A}{dz} + r_A = 0. \quad (159)$$

Равенката (159) е молски биланс на учесникот во реакцијата A и во исто време е равенка за дизајн на цевен реактор со проишекување со аксијална дисперзија. Тоа го покажува првиот член од левата страна на равенката. Кога коефициентот на аксијална дисперзија $D_a \rightarrow 0$, равенката (159) се претвора во равенката за дизајн на идеален цевен реактор, односно реактор со клипно течење (PFR)!

Решението на равенката (159) зависи од брзинскиот израз: 1) тоа ќе биде нелинеарна диференцијална равенка од втор ред и ќе се решава нумерички кога брзината на реакцијата се карактеризира со вкупен ред $n \neq 0, n \neq 1, 0$, и 2) кога реакцијата е од нулти или прв ред, $n = 0, n = 1, 0$, равенката (159) е линеарна диференцијална равенка од втор ред за која постои аналитичко решение.

Парцијално бездимензионална форма на равенката (159) се добива со замена на аксијалната координата со

$$Z = \frac{z}{L} \quad (135)$$

и со воведување на бројот Pe_L преку бездимензионалната група wL/D_a ,

$$Pe_L = \frac{wL}{D_a}. \quad (136)$$

Со замена за $L/w = \tau$ и со изразите (135) и (136) равенката (159) ја добива формата:

$$\frac{1}{Pe_L} \frac{d^2 C_A}{dZ^2} - \frac{\partial C_A}{\partial Z} + \tau r_A = 0. \quad (160)$$

Аналитичкото решение на равенката (160) е можно за реакција од прв ред и за гранични услови „затворен-затворен“ сад. Ако избраниот учесник A за кој се изведени равенките (159) и (160) е реактант, тогаш за брзината на реакција го заменуваме изразот $(-r_A) = kC_A$ и равенката што треба да се реши ќе изгледа вака:

$$\frac{d^2 C_A}{dZ^2} - Pe_L \frac{dC_A}{dZ} - (\tau Pe_L k) C_A = 0. \quad (161)$$

Граничните услови со кои ќе се решава равенката (161) се условите за затворени садови, или *Danckwerts-ови услови*, дадени со равенките (146) и (147). И во услови на случување на реакција тие ќе останат исти, со разликата дека реакторот работи во стационарен режим. Ќе гласат вака:

$$z = 0, Z = 0: \quad C_{Ao} - C_A + \frac{1}{Pe_L} \left(\frac{dC_A}{dZ} \right) = 0 \quad (162)$$

$$z = L, Z = 1, 0: \quad \frac{dC_A}{dZ} = 0 \quad (163)$$

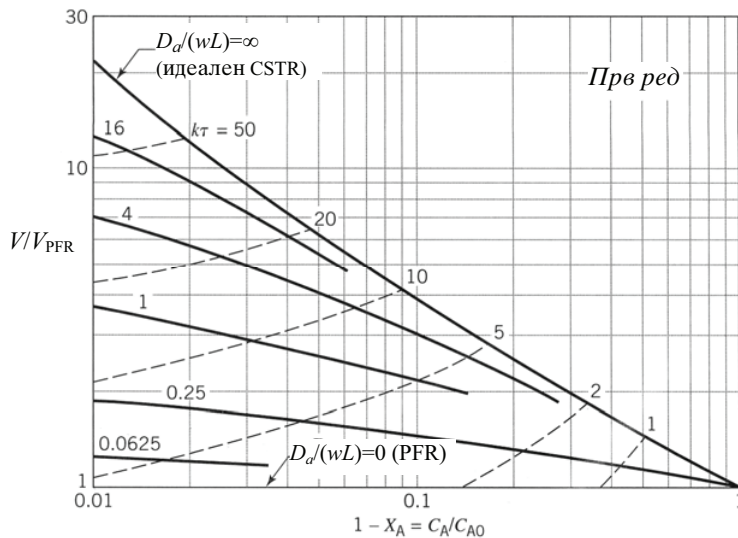
Граничниот услов (162) е добиен со биланс на A околу влезот во реакторот: флуksот на $z = 0^-$ со конвекција е еднаков на флуksот на $z = 0^+$ со конвекција и дифузија. C_{Ao} е влезната концентрација на реактантот. Овој биланс имплицира дисконтинуирано смалување на C_A низ напречниот пресек на реакторот на $z = 0$ (сл. 22).

Решението на равенката (161) со граничните услови (162) и (163) е решение на линеарна диференцијална равенка од втор ред со константни коефициенти во форма на експоненцијална функција. Решението е следното:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = 1 - X = \frac{4\beta \exp(\text{Pe}_L / 2)}{(1 + \beta)^2 \exp(\beta \text{Pe}_L / 2) - (1 - \beta)^2 \exp(-\beta \text{Pe}_L / 2)} \quad (164)$$

каде што $\beta = \sqrt{1 + 4k\tau / \text{Pe}_L}$.

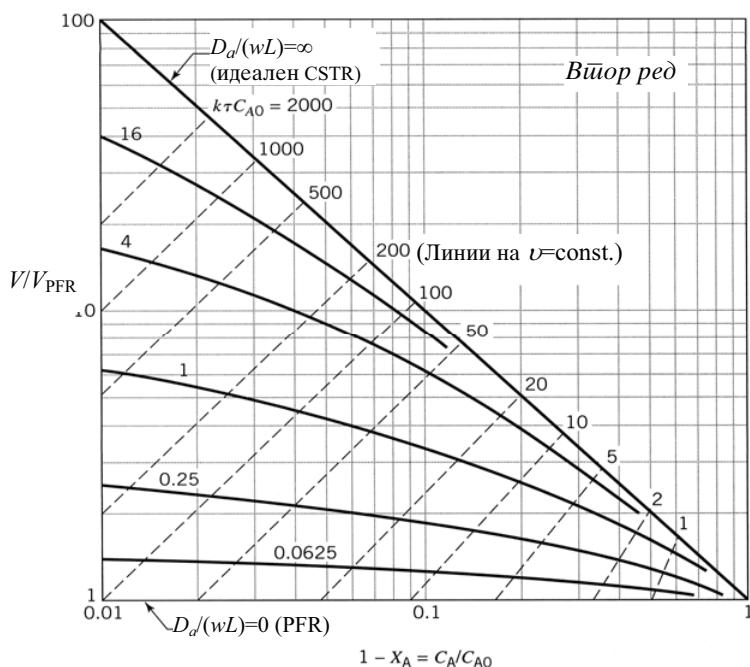
Решението покажано со равенката (164) вклучува три величини поврзани со реакторот, кинетиката и дисперзијата: $L/w = \tau$, брзинската константа и коефициентот на аксијална дисперзија преку бројот Pe_L . Сите тие можат да се менуваат поединечно или како група. На овој начин се изведени многу решенија на равенката (164) и тие се претставени графички на сликата 26.



Сл. 26. Споредба на реактори со клипно течење и со неидеално протекување со аксијална дисперзија, за реакција од *прв ред*

Користењето на податоците од оваа слика е едноставно: за реакција чија кинетика е дадена, за коефициент на аксијална дисперзија (Pe_L) пресметан од податоци за варијансата и за реактор со познат волумен на апсцисата директно се чита вредноста C_A/C_{A0} . Исто така, на ординатата се чита податокот V/V_{PFR} , односно за колку волуменот на реакторот со неидеално протекување со аксијална дисперзија треба да биде поголем од реакторот со клипно течење за да се постигне ист излезен ефект.

На сликата 27 графички е претставено решението на равенката (159) за различни вредности на коефициентот на аксијална дисперзија, волуменското време и брзинската константа за реакција од вториот ред и за гранични услови „затворен-затворен“ сад.



Сл. 27. Споредба на реактори со клипно течење и со неидеално протекување со аксијална дисперзија, за реакција од вториот ред

За реакции со кинетика од n -ти ред или, генерално, за реакции со нелинеарна кинетика, ќе биде потребно нумеричко решавање на равенката (159) без да се тежнее кон збирно решение како што се прикажаните на сликите 26 и 27. Сепак, екстраполација и интерполација помеѓу сликите 26 и 27 е можна, но конкретно решение би било посигурно.

7.4.1. Примери за пресметка на неидеални реактори со дисперзиониот модел

Пример 1

Реакција со кинетика од прв ред се изведува во цевен реактор со дијаметар од 10 cm и должина од 6,36 m. Константата на брзина на реакција е $0,25 \text{ min}^{-1}$. Резултатите од мерењето на излезната концентрација на пулсно додаден трасер на влезот во реакторот се следниве:

$t \text{ (min)}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14
$C_T \text{ (mg/l)}$	0	1	5	8	10	8	6	4	3	2,2	1,5	0,6	0

Мерените податоци за RTD очигледно покажуваат дека протекувањето во реакторот не е идеално, не е клипно течење: временската распределба на концентрацијата на трасерот на излезот од реакторот претставува крива со максимум што не е бесконечен пик карактеристичен за идеален цевен реактор!

Да се пресмета излезната конверзија од реакторот претпоставувајќи дека неидеалното протекување може да се претстави со: **а)** дисперзиониот модел со гранични услови затворени садови и **б)** каскадниот модел.

Исто така, заради споредба, излезната конверзија да се пресмета со сегрегациониот модел и да се пресмета каква конверзија би се постигнала во идеален цевен реактор и во идеален CSTR со иста големина како разгледуваниот реактор со неидеално протекување.

Решение:**а) Пресметка на излезната конверзија со дисперзионниот модел**

Реакцијата што се одвива во реакторот со неидеално протекување е од прв ред, а решението на равенката на дисперзионниот модел (161), за гранични услови затворени садови, е дадено со равенката (164):

$$\frac{C_A}{C_{Ao}} = 1 - X = \frac{4\beta \exp(\text{Pe}_L / 2)}{(1 + \beta)^2 \exp(\beta \text{Pe}_L / 2) - (1 - \beta)^2 \exp(-\beta \text{Pe}_L / 2)}, \quad (164)$$

каде што $\beta = \sqrt{1 + 4k\tau / \text{Pe}_L}$.

Како што се гледа, за да се реши оваа равенка потребно е да се знае волуменското време и вредноста на бројот Pe_L . Волуменот на реакторот е познат, но не е познат волуменскиот проток. Според тоа, пресметката на волуменското време може да се направи само со обработка на мерените податоци за излезната концентрација на трасерот, односно на податоците за RTD. Тоа е равенката (19):

$$\bar{t} = \tau = \int_0^{\infty} t E(t) dt = \frac{V}{v}. \quad (19)$$

За пресметка на Pe_L ќе се примени равенката за варијансата за случајот со гранични услови затворени садови,

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\tau^2} = \frac{2}{\text{Pe}_L} \left(1 - \frac{1}{\text{Pe}_L} (1 - \exp(-\text{Pe}_L)) \right). \quad (149)$$

Претходно варијансата ќе се пресмета од мерените податоци за RTD согласно со равенката (23):

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - \tau)^2 E(t) dt = \int_0^{\infty} t^2 E(t) dt - \tau^2. \quad (23)$$

За обработка на мерените податоци за RTD може да се користи некоја формула за нумеричка интеграција или пак да се

примени соодветен софтвер (POLYMATH, E-Z Solve и сл.). На следнава табела се дадени неопходните колони за решенијата со нумеричка интеграција:

	t (min)	$C(t)$ (mg/l)	$E(t)$ (min ⁻¹)	$tE(t)$	$t^2E(t)$	$\left(\frac{C_A}{C_{Ao}}\right)_{\text{шаржен реактор}}$	$\left(\frac{C_A}{C_{Ao}}\right)_{\text{шаржен реактор}} \cdot E(t)$
1	0	0	0	0	0	1	0
2	1	1	0,02	0,02	0,02	0,778	0,0156
3	2	5	0,1	0,2	0,4	0,606	0,0606
4	3	8	0,16	0,48	1,44	0,472	0,0755
5	4	10	0,2	0,8	3,2	0,368	0,0736
6	5	8	0,16	0,8	4,0	0,286	0,0458
7	6	6	0,12	0,72	4,32	0,223	0,0267
8	7	4	0,08	0,56	3,92	0,174	0,0139
9	8	3	0,06	0,48	3,84	0,135	0,0081
10	9	2,2	0,044	0,4	3,6	0,105	0,0046
11	10	1,5	0,03	0,3	3,0	0,082	0,00246
12	12	0,6	0,012	0,14	1,68	0,049	0,0006
13	14	0	0	0	0	0,031	0

$E(t)$ се пресметани согласно со равенката (9), со претходна пресметка на вредноста на интегралот,

$$\int_0^{\infty} C(t) dt = 50 \text{ (mg/l) min}$$

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t) dt} \quad (9)$$

Понатаму, користејќи ги податоците од табелата, за средното време на задржување и за варијансата се пресметани следниве вредности:

$$\bar{t} = \tau = 5,15 \text{ min}$$

$$\sigma^2 = 6,10 \text{ min}^2$$

Следниот чекор е да се пресмета вредноста на Pe_L со примена на равенката (149). Се добива вредноста,

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\tau^2} = \frac{6,1}{5,15^2} = 0,23 = \frac{2}{Pe_L} \left(1 - \frac{1}{Pe_L} (1 - \exp(-Pe_L)) \right)$$

$$Pe_L = 7,5 .$$

Сега се пресметува вредноста на β :

$$\beta = \sqrt{1 + 4k\tau / Pe_L} = \sqrt{1 + 4 \cdot 0,25 \cdot 5,15 / 7,5} = 1,3 .$$

На крајот, со равенката (164) се пресметува излезната конверзија на реактантот:

$$\frac{C_A}{C_{Ao}} = 1 - X = \frac{4 \cdot 1,3 \exp(7,5/2)}{(1 + 1,3)^2 \exp(1,3 \cdot 7,5/2) - (1 - 1,3)^2 \exp(-1,3 \cdot 7,5/2)}$$

$$\frac{C_A}{C_{Ao}} = 1 - X = 0,324 \Rightarrow X = 0,676 \equiv 67,6\% .$$

Значи, кога протекувањето во цевниот реактор е со клипно течење со аксијална дисперзија, излезната конверзија достигнува вредност $X_{\text{акс.дисп.}} = 67,6\%$.

б) Пресметка на излезната конверзија со каскадниот модел

Пресметката на излезната конверзија со каскадниот модел значи неидеалното протекување низ реакторот да се претстави како протекување низ серија по волумен еднакви идеални CSTR, чиј вкупен волумен е колку што е волуменот на разгледуваниот реален реактор. Ова значи дека најнапред од мерените податоци за RTD треба да се пресмета параметарот N . Пресметката можеме да ја направиме така што мерената $E(t)$ ќе се усогласува со равенката (120):

$$E(t) = \frac{t^{N-1}}{(N-1)! \tau_i^N} \exp(-t / \tau_i) \quad (120)$$

или пак N да се пресмета од податокот за варијансата согласно со равенката (124):

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\tau^2} = \frac{1}{N}. \quad (124)$$

Ќе се определиме за равенката (124):

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\tau^2} = \frac{6,1}{5,15^2} = \frac{1}{N} \Rightarrow N = 4,35.$$

Кога вредноста на параметарот N е нецел број, тоа значи дека не може да се конфигурира реална серија од нецел број реактори! Меѓутоа, станува збор за модел на протекување, и бидејќи реакцијата е од прв ред, можеме равенката (127) да ја решиме и за нецел број! Само излезната конверзија од таква виртуелна серија е решението на каскадниот модел! Се добива следниов резултат:

$$(-r_A) = k C_A; \quad \tau_i = \frac{V/N}{\nu_o} = \frac{\tau}{N} = \frac{5,15}{4,35} = 1,184,$$

$$\frac{C_{A,N}}{C_{Ao}} = \frac{1}{(1 + k \tau_i)^N} = \frac{1}{(1 + 0,25 \cdot 1,184)^{4,35}}, \quad (127)$$

$$\frac{C_{A,\text{излез}}}{C_{Ao}} = 0,323 = 1 - X \Rightarrow X = 0,677 \equiv 67,7\%.$$

Кога ефектот од повратното мешање во реакционата смеша во цевниот реактор се претставува со серија идеални CSTR, излезната конверзија достигнува вредност $X_{\text{каскад.}} = 67,7\%$, што е речиси исто со резултатот добиен со дисперзионит модел! И не може да се очекува поинаков резултат со оглед на тоа дека кинетиката на реакцијата е линеарна! Пресметката со овој модел е токму поради тоа: да се покаже и овој пат дека за линеарна кинетика во реактор со неидеално протекување изборот на моделот е без ограничувања. Затоа излезната конверзија од реалниот реактор ќе ја пресметаме и со *сегрегациониот модел*.

Во последните две колони во табелата се дадени податоци за нумеричка интеграција согласно со сегрегациониот модел:

$$\frac{\bar{C}_A}{C_{Ao}} = 1 - \bar{X} = \int_0^{\infty} \left(\frac{C_A(t)}{C_{Ao}} \right)_{\text{шаржен реактор}} \cdot E(t) dt. \quad (69)$$

Временската промена на концентрацијата на реактантот како во шаржен реактор, $\left(\frac{C_A}{C_{Ao}} \right)_{\text{шаржен реактор}}$, се определува од равенката за дизајн на овој тип реактор:

$$-\frac{dC_A}{dt} = (-r_A) = k C_A \Rightarrow \left(\frac{C_A}{C_{Ao}} \right)_{\text{шаржен реактор}} = \exp(-k t).$$

Податоците за $\left(\frac{C_A}{C_{Ao}} \right)_{\text{шаржен реактор}}$ и $\left(\frac{C_A}{C_{Ao}} \right)_{\text{шаржен реактор}} \cdot E(t)$, потребни за нумеричка интеграција, се дадени во табелата. Се пресметува следнава вредност за $\frac{\bar{C}_A}{C_{Ao}}$:

$$\frac{\bar{C}_A}{C_{Ao}} = 1 - \bar{X} = 0,323 \Rightarrow \bar{X} = 0,677 \equiv 67,7\%.$$

И со овој резултат се потврди уникатната карактеристика на линеарните процеси!

За пресметка на излезната конверзија од идеален цевен реактор (со клипно течење) се применува равенката за дизајн на PFR:

$$\begin{aligned} \frac{dF_A}{dV} &= r_A; \quad v = \text{const.} : \frac{dC_A}{dV} = \frac{r_A}{v} \\ -\frac{dC_A}{dV} &= \frac{k C_A}{v} \Rightarrow \frac{C_A}{C_{Ao}} = \exp(-k \tau) = \exp(-0,25 \cdot 5,15) = 0,275 \\ \frac{C_A}{C_{Ao}} &= 1 - X = 0,275 \Rightarrow X_{\text{PFR}} = 0,725 \equiv 72,5\%. \end{aligned}$$

За пресметка на излезната конверзија од идеален CSTR (протекување со комплетно мешање) се применува равенката за дизајн на идеален CSTR:

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X}{(-r_A)}; \quad X = \frac{C_{Ao} - C_A}{C_{Ao}}; \quad \tau = \frac{V}{v_o} = \frac{V C_{Ao}}{F_{Ao}}$$

$$\frac{C_A}{C_{Ao}} = \frac{1}{1 + k \tau} = \frac{1}{1 + 0,25 \cdot 5,15} = 0,437$$

$$\frac{C_A}{C_{Ao}} = 0,437 = 1 - X \Rightarrow X_{\text{CSTR}} = 0,563 \equiv 56,3\%.$$

На крајот, резултатот добиен со моделот со аксијална дисперзија ќе го провериме со податоците од сликата 26:

Се бара пресекот помеѓу линијата $k \tau = 0,25 \cdot 5,15 = 1,29$ и линијата $1/\text{Pe}_L = D_a / wL = 1/7,5 = 0,133$. Бидејќи овие вредности не се совпаѓаат со претставените на сликата, со интерполација помеѓу $k \tau = 1$ и $k \tau = 2$ и $1/\text{Pe}_L = 0,0625$ и $1/\text{Pe}_L = 0,25$ се добива следниов резултат:

$$1 - X_A = \frac{C_A}{C_{Ao}} = 0,32 \Rightarrow X = 0,68 \equiv 68\%.$$

Од графикот на сликата 26 се чита и вредноста на односот на волумените на реалниот и идеалниот цевен реактор за постигнување иста излезна конверзија,

$$\frac{V}{V_{\text{PFR}}} = 1,13.$$

Значи, за излезната конверзија од 68% волуменот на PFR ќе биде 1,13 пати помал од волуменот на реалниот реактор:

$$\frac{C_A}{C_{Ao}} = \exp(-k \tau) = 0,32 \Rightarrow \tau_{\text{PFR}} = 4,55$$

$$\frac{\tau}{\tau_{\text{PFR}}} = \frac{5,15}{4,55} = 1,13!$$

Сумарно за резултатите:

Идеален цевен реактор, PFR:	$X = 72,5\%$
Сегрегационен модел:	$X = 67,7\%$
Каскаден модел:	$X = 67,7\%$
Дисперзионен модел:	$X = 67,6\%$
Идеален CSTR:	$X = 56,3\%$

Со сите модели за неидеално протекување е добиен ист резултат! Секако, кинетиката е линеарна, па изборот на моделот не е ограничен. Кој модел би бил избран, сепак ќе зависи од тоа кој ќе го користи. По правило тоа е секогаш моделот што е математички наједноставен. Но не беше целта на овој пример да се избира модел, туку да се покаже влијанието на очигледното (обликот на кривата $E(t)$!) повратно мешање во струјата на реакционата смеса во реалниот реактор.

Коректно би било да не се споредуваат резултатите добиени за реален реактор со резултатите за идеални реактори со ист волумен, бидејќи станува збор за различни структури на протекување. Сепак, споредбата со идеален цевен реактор е корисна, бидејќи се работи за ист тип реактори – цевни! Како што се гледа од резултатите, разликата во излезните конверзии е речиси 5%, повратното мешање или дисперзијата се значителни, и тој ефект мора да се земе предвид без разлика кој модел ќе се користи!

Пример 2

Во овој пример пресметките од примерот 1 од поглавјето 7.2.1 треба да се прошират со примена на дисперзионот модел (гранични услови за затворени садови) и моделот со максимум измешаност. Исто така треба да се пресмета излезната конверзија и од идеален цевен реактор. На крајот треба да се анализираат резултатите добиени за различните модели на протекување во истиот цевен реактор (со ист волумен).

Забелешка: За определување на параметарот во дисперзионот модел да се користи релацијата помеѓу параметрите на овој и каскадниот модел.

Потребни податоци од примерот 1, поглавјето 7.2.1: реакцијата е иреверзибилна од втор ред и се изведува во течна фаза во реактор со волумен $V = 15 \text{ m}^3$. Распределбата на времето на задржување во реакторот може да се претстави со каскадниот модел со $N = 5$. Влезниот проток и концентрацијата на реактантот се: $\nu_o = 0,5 \text{ m}^3/\text{min}$ и $C_{Ao} = 3000 \text{ mol/m}^3$. Брзинската константа има вредност $k = 5 \cdot 10^{-5} (\text{m}^3/\text{mol})/\text{min}$.

Решение:

Најнапред ќе ги препишеме резултатите добиени во примерот 1 во поглавјето 7.2.1:

1) Каскаден модел:

$$C_{A,\text{излез}} = 687 \text{ mol/m}^3; X_{\text{излез}} = 0,771.$$

2) Сегрегационен модел:

$$C_{A,\text{излез}} = 623 \text{ mol/m}^3; X_{\text{излез}} = 0,792.$$

3) Пресметка на излезната конверзија од идеален цевен реактор, PFR:

За пресметка на излезната конверзија од идеален цевен реактор ќе ја примениме равенката за дизајн на PFR изразена преку молска концентрација:

$$-\frac{dC_A}{dV} = \frac{(-r_A)}{\nu}; \frac{V}{\nu} = \tau \Rightarrow \frac{dC_A}{d\tau} = -k C_A^2.$$

Се раздвојуваат променливите и равенката се решава во границите:

$$V = 0: \quad \nu_o = 0,5 \text{ m}^3/\text{min}, C_A = C_{Ao}$$

$$V = 15 \text{ m}^3: \tau = 15/0,5 = 30 \text{ min}, C_A = C_{A,\text{излез}}$$

Се добива следниов резултат:

$$C_{A,\text{излез}} = 545 \text{ mol/m}^3; X_{\text{излез}} = 0,819.$$

4) Пресметка на излезната конверзија со дисперзиониот модел:

За да се примени дисперзиониот модел за пресметка на перформанса на цевен реактор во кој се претпоставува дека клипното течење е со извесен степен на аксијална дисперзија, потребно е претходно да се пресмета параметарот на моделот, односно бројот Pe_L . За ова пак е потребна функцијата за распределба на времето на задржување. Во примерот 1 во поглавјето 7.2.1. протекувањето низ реакторот беше замислено како протекување низ серија од 5 идеални CSTR. Функционалната форма за $E(t)$ е позната: тоа е равенката (120) применета за $N = 5$. Помеѓу каскадниот и дифузиониот модел постои еквивалентност која се изразува преку параметрите на моделите (види ја равенката (156)). Според тоа, параметарот на дифузиониот модел, односно бројот Pe_L , ќе го пресметаме со гранични услови за случајот „затворен-затворен“ сад, согласно со равенките (149) и (156):

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{1}{N} = \frac{2}{Pe_L} \left(1 - \frac{1}{Pe_L} (1 - \exp(-Pe_L)) \right)$$

$$N = 5 \quad \Rightarrow \quad Pe_L = 8,8743.$$

Податокот за излезната конверзија ќе го прочитаме на графикот на сликата 27. Тоа треба да е пресекот помеѓу линиите $k\tau C_{Ao} = 0,00005 \cdot 30 \cdot 3000 = 4,5$ и $1/Pe_L = D_a / wL = 1/8,873 = 0,1127$. Бидејќи овие вредности не се совпаѓаат со претставените на сликата, се прави интерполација помеѓу $k\tau C_{Ao} = 2$ и $k\tau C_{Ao} = 5$ и $1/Pe_L = 0,0625$ и $1/Pe_L = 0,25$. Се добива следниов резултат:

$$1 - X_A = \frac{C_A}{C_{Ao}} = 0,225$$

$$C_{A, \text{излез}} = 675 \text{ mol/m}^3; \quad X_{\text{излез}} = 0,775.$$

Од графикот на сликата 27 се чита и вредноста на односот на волумените на реален и идеален цевен реактор за постигнување иста излезна конверзија,

$$V / V_{\text{PFR}} = 1,32.$$

Значи, за излезната конверзија од 77,5% волуменот на PFR ќе биде 1,32 пати помал од волуменот на реалниот реактор. Овој податок ќе го провериме на следниов начин: равенката

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -k C_A^2$$

се решава во границите:

$$V = 0: \tau = 0, \quad C_A = C_{Ao}$$

$$V = ? : \tau = ? \quad C_A = C_{A, \text{излез}} = 675$$

и се добива следниов резултат:

$$\tau_{\text{PFR}}|_{X=0,775} = 22,96 \text{ min.}$$

Односот на волумените или волуменските времиња е:

$$\frac{V}{V_{\text{PFR}}} = \frac{\tau}{\tau_{\text{PFR}}} = \frac{30}{22,96} = 1,31.$$

5) Пресметка на излезната конверзија со моделот MMM:

Излезната конверзија од разгледуваниот реактор ќе ја пресметаме и со моделот со максимум измешаност, со цел да се утврдат најниската и највисоката пресметана вредност.

Моделот со максимум измешаност преку молски концентрации се претставува со диференцијалната равенка (92).

За разгледуваната реакција од втор ред таа равенка ќе гласи вака:

$$\frac{dC_A}{d\lambda} = -r_A + (C_A - C_{Ao}) \frac{E(\lambda)}{[1 - F(\lambda)]}$$

$$\frac{dC_A}{d\lambda} = k C_A^2 + (C_A - C_{Ao}) \frac{E(\lambda)}{[1 - F(\lambda)]}$$

Сега оваа равенка треба да се препише со нова варијабла за времето на очекуван живот. Согласно со замените (7) во примерот 2, поглавјето 6.5.1, во овој пример за T ќе ја усвоиме вредноста $T = 4 \cdot \tau = 4 \cdot 30 = 120 \text{ min}$:

$$\lambda = T - z = 120 - z$$

$$\frac{dC_A}{dz} = - \left(k_1 C_A^2 + (C_A - C_{Ao}) \frac{E(120 - z)}{[1 - F(120 - z)]} \right).$$

Пред да го употребиме солверот за диференцијални равенки од POLYMATH, покрај диференцијалната равенка за C_A треба да се додадат и равенките за зависностите $E(\lambda)$ и $F(\lambda)$. За $E(t)$, согласно со равенката (120), се добива:

$$E(t) = \frac{t^{N-1}}{(N-1)! \tau_i^N} \exp(-t / \tau_i)$$

$$N = 5: E(t) = \frac{5^5 t^4}{4! \tau^5} \exp(-5t / \tau)$$

$$\tau = V / v_o = 15 / 0,5 = 30 \text{ min}$$

За $F(\lambda)$ ќе ја употребиме нејзината диференцијална форма дадена со равенката (18). Се добиваат следниве резултати:

$$C_{A,\text{излез}} = 716 \text{ mol/m}^3; X_{\text{излез}} = 0,761.$$

Сумарно за резултатите:

Идеален цевен реактор, PFR:	$X = 81,8\%$
Сегрегационен модел:	$X = 79,2\%$
Каскаден модел:	$X = 77,1\%$
Дисперзионен модел:	$X = 77,5\%$
Модел MMM:	$X = 76,1\%$

Ако се споредат резултатите добиени со сите модели на протекување со резултатот за клипно течење, разликата во пресметаната конверзија е околу 5%; ако се споредат резултатите добиени со двата беспараметарски модела (сегрегациониот и моделот MMM), разликата е околу 3%; ако се споредат резултатите добиени со еднопараметарските модели (каскаден и дисперзионен модел), тие се слични; и ако се споредат резултатите добиени со еднопараметарските модели со резултатот добиен со

моделот МММ, разликата е само 1%. Заклучокот е дека во разгледуваниот реактор, со $E(t)$ -крива со очигледна дисперзија на времето на задржување, ефектите од повратното мешање се значителни и тие мора да се земат предвид при определување на неговата перформанса. Ова значи дека земањето претпоставка за клипно течење би дало погрешен резултат! Со сегрегациониот модел е добиена горната граница за конверзијата, додека со моделот МММ е добиена долната граница. Ако треба да се избира модел, тогаш тоа би бил некој од еднопараметарските модели, веројатно каскадниот, бидејќи е математички поедноставен.

7.5. Заклучок за моделите

Во ова поглавје беа поставени, анализирани и применети низ примери двата еднопараметарски модела – каскадниот модел и моделот со аксијална дисперзија. Овие модели се корисни за опишување на неидеално протекување во цевни реактори. Но не се само овие два модела со еден параметар: за реакторите од резервоарски тип може да се креираат модели за протекување преку комбинација на идеални CSTR или и идеален PFR. Всушност, бројот на реакторите во комбинацијата го диктира и бројот на параметрите. Овој тип модели за протекување не е опфатен во ова поглавје, бидејќи тие се решаваат како идеални реактори во креирана моделна комбинација. Но за примена на сите модели е потребно да се познати, односно мерени, податоците за распределба на времето на задржување. Кај моделите со еден параметар (и за моделите со повеќе параметри) податоците за RTD се користат за пресметка на параметрите во моделот, додека во моделите без параметри, како што веќе знаеме, тие податоци се дел од моделите.

Кога реакцијата што се случува во реакторот со неидеално протекување е со линеарна кинетика, податоците за RTD се доволни за пресметка на перформансата на реакторот! Ова значи дека за овие реакции нема потреба од примена на модели со параметри (како што видовме низ примерот 1, поглавјето 7.4.1).

Кога пак реакцијата што се случува во реакторот со неидеално протекување е со кинетика која не е линеарна, податоците за RTD се доволни само за определување на горната и долната граница за перформансата. Оваа анализа се прави со примена на беспараметарските модели, односно моделите со микромешање, односно со сегрегациониот модел и со моделот со максимум измешаност. Но кога за пресметка на перформансата на реакторот е потребно посигурно решение отколку што се границите што ги даваат двата беспараметарски модела, потребно е да се претпостави модел на протекувањето, односно реакторот. Моделот треба да биде така креиран да ги поседува важните карактеристики на реалниот, неидеален, реактор.

За цевните реактори се користат моделите со еден параметар што беа прикажани во ова поглавје, каскадниот и дисперзиониот модел. Откако параметрите на моделите ќе се пресметаат од мерени податоци за RTD, со истиот модел се пресметува и перформансата на реакторот. Кога се користи каскадниот модел, се решаваат алгебарски равенки; кога се користи дисперзиониот модел, се решава диференцијална равенка од втор ред, со некој нумерички метод. Аналитичко решение постои за реакција од прв ред, но, како што знаеме, за ваква кинетика не е потребно да се креира модел за протекувањето кога се располага со податоци за RTD (ќе го примениме сегрегациониот модел!). Од математичка гледна точка каскадниот модел е поедноставен, но има ситуации кога дисперзиониот модел е посоодветен. На пример, за реакторите со фиксен слој цврста раздробена фаза дисперзиониот модел е речиси единствен што се користи (види каталитички реактори, четврти дел). Но вреди да се забележи дека за коефициентот на аксијална дисперзија во овој тип реактори постојат готови корелации, така што користењето на дисперзиониот модел нема да бара мерење на распределбата на времето на задржување. Ќе биде потребен само како модел за реакторот.

ЛИТЕРАТУРА КОН ШЕСТИОТ 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. Smith, J. M., *Chemical Engineering Kinetics*, 3rd ed., McGraw-Hill, New York, 1981.
5. Coker, A. Kayode, *Modeling of Chemical Kinetics and Reactor Design*, Gulf Professional Publishing, Houston, Texas, 2001.
6. Nauman, E. Bruce, *Chemical Reactor Design*, John Wiley&Sons, New York, 1987.
7. Metcalfe Ian S., *Chemical Reaction Engineering – A First Course*, Oxford Science Publications, Oxford, 1997.
8. Wen, C. Y. and Fan, L. T., *Models for Flow Systems and Chemical Reactors*, Marsel Dekker, Inc., new York, 1975.
9. Nauman, E. B., and B. A. Buffham, *Mixing in Continuous Flow Systems*, John Wiley&Sons, New York, 1981.
10. Froment, G. F. and K. B. Bischoff, *Chemical Reactor Analysis and Design*, John Wiley&Sons, New York, 1979 (Paperback, Jan. 16, 1990).
11. Holland, C. D. and R. G. Anthony, *Fundamentals of Chemical Reaction Engineering*, 2nd ed., Prentice-Hall Inc., N. J., 1989.
12. Aris Rutherford, *Elementary Chemical Reactor Analysis*, Dover Publications Inc., Mineola, New York, 1999.
13. Nauman, E. Bruce, *Chemical Reactor Design, Optimization and Scaleup*, McGraw-Hill, New York, 2002.
14. Vivek, V. R., *Computational Flow Modeling for Chemical Reactor Engineering*, Academic Press, San Diego, 2002.

15. Schmidt, L. D., *The Engineering of Chemical Reactions*, 2nd ed., Oxford University Press, 2005.

Седми дел

Биохемиски реакциони системи

СОДРЖИНА

1. ВОВЕД	811
2. ЕНЗИМСКИ РЕАКЦИИ И ЕНЗИМСКИ РЕАКТОРИ	815
2.1. Ензимска катализа	815
2.2. Модел за ензимска кинетика	819
2.2.1. Модел на Michaelis-Menten	821
2.2.2. Модел на Briggs-Haldane	826
2.2.3. Определување на K_m и V_{max} во равенката М-М	829
2.3. Инхибиција и активација на ензимски реакции	833
2.3.1. Супстратни ефекти. Супстратна инхибиција	834
2.3.2. Надворешни инхибитори: Механизам и кинетика на конкурентна и неконкурентна инхибиција	838
2.3.3. Ензимска реакција со активација	845
2.4. Ензимски реактори – дизајн и анализа	849
2.4.1. Шаржен реактор со ензимска реакција (кинетика М-М)	850
2.4.2. PFR со ензимска реакција (кинетика М-М)	852
2.4.3. CSTR со ензимска реакција (кинетика М-М)	853
2.4.4. PBR со ензимска реакција	854
2.5. Примери за ензимски реакции и ензимски реактори	855
3. МИКРОБНА ФЕРМЕНТАЦИЈА И ФЕРМЕНТОРИ	877
3.1. Микроорганизми и ферментација	878
3.2. Кинетика на микробна ферментација	882
3.2.1. Растење на клетките во шаржен биореактор	882
3.2.2. Брзински изрази за четирите фази на микробна ферментација во шаржен реактор. Брзина на растење и брзина на изумирање на клетките	885

3.2.2.1. Брзина на растење на клетките (експоненцијална фаза)	885
3.2.2.2. Брзина на растење на клетките во стационарната фаза	889
3.2.2.3. Брзина на изумирање на клетките	889
3.2.3. Брзински изрази и стехиометрија	889
3.2.3.1. Стехиометрија. Фактори на приносот	890
3.2.3.2. Брзина на потрошувачка на супстрат	894
3.2.3.3. Брзина на формирање продукт	895
3.2.3.4. Конечни релации помеѓу брзината на вкупна потрошувачка на супстрат и брзините на растење на клетки и формирање на продукт	897
3.3. Дизајн и анализа на ферментори	900
3.3.1. Шаржен ферментор	902
3.3.1.1. Математички модел за идеален шаржен ферментор	902
3.3.1.2. Скратени постапки за дизајн на шаржен ферментор	907
3.3.2. Проточен ферментор од типот на CSTR	909
3.3.2.1. Математички модел за идеален ферментор од типот на CSTR во стационарен режим на работа	911
3.3.2.2. Математички модел за идеален ферментор од типот на CSTR во нестационарен период на работа	920
3.3.2.3. Математички модел за полушаржен ферментор (fed-batch fermentor)	923
3.3.2.4. Математички модел за идеален цевен ферментор	925
3.4. Примери за микробна ферментација и ферментори	929
ЛИТЕРАТУРА КОН СЕДМИОТ ДЕЛ	961

1. ВОВЕД

Вклучувањето на текстот за биохемиски реакциони системи како посебен дел од книгава е со цел да се покаже примената на хемиското реакционо инженерство на системи со реакции кои се од поинаков тип од хемиските реакции. Тоа се *биохемиски реакции* кои се одвиваат во присуство на биолошки агенси какви што се малите живи креатури – микроорганизмите или компонентите произведени од тие организми. Зависно од типот на биолошкиот агенс, процесите со биохемиски реакции се групираат како *процеси со живи клетки и ензимски процеси*. Главните разлики помеѓу биохемиските и хемиските реакции лежат токму во природата на микроскопските живи ентитети. Па иако третирањето на биолошки материјали и процеси во присуство на биолошки агенси се централен домен на биохемиското реакционо инженерство, за дизајн на уредот во кој се случува биопроцесот и за анализа на таквиот процес се користат методологијата и стратегијата на хемиското реакционо инженерство.

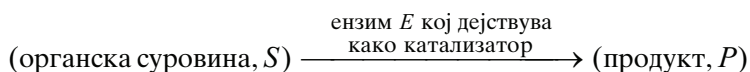
Биохемиски реактор е уред (место) каде што се случува биохемиски процес или трансформација на некоја органска супстанција под дејство на микроорганизми (микроби, живи клетки) или пак под дејство на ензими. Во литературата, покрај терминот „биохемиски реактор“, се користи и терминот „биолошки реактор“ или „биореактор“. Посебностите на секој термин се поврзани со специфичностите на процесот во реакторот. Сепак, терминот *биохемиски реактор* е со пошироко значење и имплицира дека неговиот дизајн и работа се базираат на принципите на хемиските реактори.

Биохемиските реактори имаат широка примена во индустријата за производство на храна и на разни хемикалии, за преработка на земјоделски продукти, во биомедицината или при третманот на различен отпад. Кога станува збор за производство, тие се во срцето на секоја постројка во која до краен производ се доаѓа преку биохемиска конверзија на појдовна сировина,

а кога станува збор за различни третмани со биохемиска реакција, тие се централен дел на таквите системи.

Најопштата поделба на биохемиските реактори произлегува од општата поделба на *биопроецисии* (*биоконверзии*, *биохемиски реакции* или *ферментации*). Иако изразот *ферментација* имаше ексклузивно значење (оригинално и стриктно) дека тоа е само продукција на алкохол од шеќер и ништо друго, денес овој термин подразбира две групи биохемиски реакции: 1) реакциите катализирани од дејството на ензими (произведени од микроорганизми) – тоа се *ензимскиите биоконверзии* или *реакции*, и 2) реакциите предизвикани и катализирани од дејството на микроорганизми (микроби или живи клетки: квасци, бактерии, алги, мувла) – тоа се реакции на *микробна конверзија* или *микробна ферментација*. Според двете групи биохемиски реакции, двата типа биохемиски реактори се: 1) *ензимскиите реактори* и 2) *ферментаторите*.

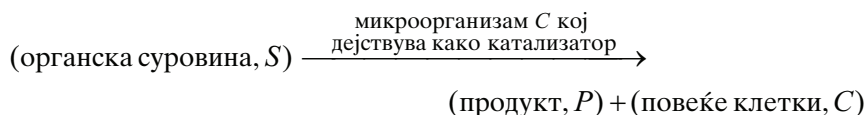
Во *ензимските реактори* се случува биохемиска трансформација на органска суровина (реактант – супстрат) во присуство на ензими (без живите клетки од кои се продуцираат). На пример, ензимска сахарификација на полисахариди во производството на сируп, хидролиза на скроб до глукоза (клучен чекор во производството на етанол како гориво) и други. Ензимите во текот на трансформација на суровината не се репродуцираат и дејствуваат како обична хемикалија. Ензимот може да биде слободен (системот е виртуелно хомоген) или пак да биде имобилизиран на цврст или полуцврст носач (аналогно на хемиската хетерогена катализа во присуство на катализатор нанесен на цврст порозен носач). Ензимски катализираните реакции се претставуваат на следниов начин:



Ензимските реакции со слободни ензими се одвиваат главно во шаржни реактори. Во вакви системи се избегнува загуба на обично скапиот катализатор (ензим). Проточните реактори се применуваат тогаш кога е потребно големо производство. Ензимскиот проточен реактор може да биде од типот хетероген,

кога ензимот е имобилизиран на порозен цврст носач. Во ваков систем се спречува загуба на катализаторот и се овозможува негово повторно користење. Алгоритамот за дизајн на ензимските реактори е ист како за хемиските реактори!

Во *ферментациите*, преку поттикнување и одржување на растењето на микроорганизмите (живи клетки или микроби), се овозможува формирање на продукти, и тоа: 1) метаболити (антибиотици, алкохоли, лимонска и млечна киселина и др.); 2) биомаса (пекарски квасец, едноклеточни протеини, вакцини и др.); 3) трансформирани супстрати (на пример физиолошки активни стероиди); 4) прочистени растворувачи (на пример третман на отпадни води). Клучната разлика помеѓу ензимската биоконверзија и микробната биоконверзија или ферментација е дека во вториов случај микроорганизмите во текот на процесот се репродуцираат (растат и се мултиплицираат), го произведуваат сопствениот ензим и органската суровина ја конвертираат од една во друга хемиска супстанција. Микробната ферментација се претставува на следниов начин:



За ферменторите термините *биореактор* и *микробиолошки реактор* се користат еднакво. Конфигурацијата на биореакторите е по правило вертикален цилиндричен сад снабден со прегради (за да се избегне формирањето на вортекс), во кој смесата механички се меша и може да работи во апсолутен вакуум и под притисок до околу 3 atm. Ферменторите се главно шаржни или полушаржни реактори, но не ретко и проточни континуирани.

Постојаниот подем на примената на живи клетки за различни производства се базира на предностите на биоконверзиите, а тие се: 1) дека се одвиваат под благи услови ($T = \text{собна} - 70^\circ\text{C}$, pH 4–9) и 2) дека микроорганизмите продуцираат ензими кои катализираат сукцесивни степени во биохемиската реакција дејствувајќи како стереоспецифични катализатори, односно дека еден избран ензим ќе катализира само една реакција, онаа која води

до саканиот продукт. Ова се и двете главни карактеристики на биохемиските процеси по кои се разликуваат од обичните хемиски процеси. Покрај нив треба да се спомене дека во биохемискиот процес реакциониот медиум мора да содржи вода, дека концентрациите на продуктите се обично ниски, дека станува збор за средни и најчесто малотонажни производства, иако не се исклучени и големотонажните (на пример производството на етанол), дека кај ферментационите процеси масата на микроорганизмите расте симултано со создавањето на продуктот и дека е потребна стерилизација на воздухот за аерација. Токму поради овие разлики посебностите на биохемиските реакциони системи се изучуваат во посебна дисциплина, но, од друга страна, сличностите во алгоритмите за дизајн на биохемиските и хемиските реактори довеле до тоа вакво поглавје речиси без исклучок да се најде во сите текстови чиј наслов ги содржи зборовите хемиско реакционно инженерство или хемиски реактор.

Во овој дел од книгава се поместени две поглавја:

- 1) Ензимски реакции и реактори и
- 2) Микробна ферментација и ферментори.

Имајќи ја на ум комплексноста на биохемиските реакциони системи, во првото поглавје вниманието е насочено само кон кинетиката на ензимските реакции без да се разгледува изворот на ензимот или другите клеточни процеси: земено е дека ензимот го имаме на располагање во чиста форма, што е и најчесто случај. Што се однесува до ензимските реактори, тие нема да бидат посебно третирали, бидејќи нивните равенки за дизајн се разликуваат од оние за хемиските реактори само во брзинскиот израз. Второто поглавје е насочено на кинетиката на растењето на клетките и на математичкото моделирање на ферменторите.

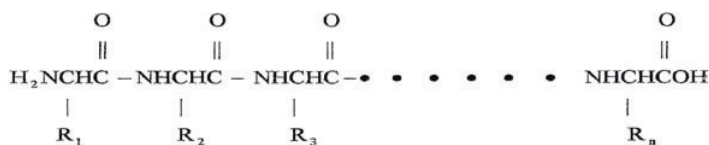
2. ЕНЗИМСКИ РЕАКЦИИ И ЕНЗИМСКИ РЕАКТОРИ

Ензимските реакции се биохемиски реакции кои се случуваат во присуство на ензими кои дејствуваат како катализатори. Ензимите се специфични катализатори чие каталитичко дејство е консеквенција на нивната посебна и комплицирана тродимензионална структура. За разлика од неспецифичните синтетички катализатори, кои катализираат слични реакции со многу различни реактанти, ензимите катализираат само една реакција со само неколку реактанти.

Кога во една средина во која е содржана органска супстанција *S* се додаде специфичен ензим, тогаш ензимот ќе дејствува како катализатор и органската супстанција *S* ќе реагира и ќе продуцира друга хемиска супстанција, *P*. Кои се карактеристиките на ензимот, кои се условите на средината, која е супстанцијата што ќе реагира под тие услови, од што ќе зависи брзината на биоконверзијата и слични прашања е првото на што треба да се одговори пред да се пристапи кон избор и дизајн на ензимскиот реактор.

2.1. Ензимска катализа

Ензимите се протеини, односно неразгранети полимери на α -аминокиселините со голема молекулска маса (>15000 g/mol), од редот на колоидите. Базичната структура на ензимот полимер е дефинирана со низа на аминокиселини поврзани со пептидна врска (врската јаглерод–азот се создава преку карбоксилната група од претходна со α -аминогрупата од наредна молекула на киселината). Општата формула на ензим изгледа вака:



Ензимите се групираат и се именуваат според типот на реакцијата што ја катализираат. Двете најголеми групи ензими се оксидоредуктази и хидролази. Првите катализираат различни типови оксидоредукциски процеси забрзувајќи го трансферот на електрони (на пример оксидација на глюкоза до глюконска киселина во присуство на ензимот глюкооксидаза); вторите се комплексни киселинско-базни катализатори кои го забрзуваат трансферот на водородни јони (на пример хидролиза на скроб до глюкоза во присуство на ензимот амилаза). Трансфери се ензими кои го катализираат трансферот или размената на функционални групи какви што се amino- и кетогрупите помеѓу две молекули. Други групи на ензими се лиази, кои катализираат адиција на хемиски групи на двојна врска, и изомеразии, кои ги катализираат реакциите на изомеризација.

Дејството на ензимите како катализатори се должи на **активниот месџ** кои претставуваат специфични регии во протеинската структура на ензимот. Органската супстанција во улога на реактант, наречена **субстрат**, се поврзува со активните места на ензимот каде што се случува реакцијата, односно каде забрзано хемиски се трансформира во продукт.

Ензимската катализа, односно ензимските реакции се од три типа:

1. растворлив (растворен) ензим–нерастворлив супстрат,
2. нерастворен ензим–супстрат во раствор,
3. растворен ензим–растворен супстрат.

Првиот и вториот тип се хетерогена ензимска катализа. Пример за првиот тип е дејството на растворлив ензим во прашокот за перење (на пример ги уништува дамките од крв), додека вториот тип се ензимските реакции со имобилизирани групи ензими на цврста површина (цврст порозен носач). Овој тип ензимска катализа е сличен на хемиската хетерогена катализа, па консеквентно и ензимските реактори се слични на каталитичките реактори со фиксен слој порозен катализатор. Најголем

дел ензимски реакции се биолошки, бидејќи виртуелно секоја реакција на синтеза или разградба во сите живи клетки е контролирана и катализирана од специфичен ензим. Многу од тие реакции се хомогени, во течна фаза, тие се од третиот тип, односно се хомогена ензимска катализа. Состојбата на системот со хомогена ензимска катализа (растворени и ензимот и супстратот) и самата катализа се опишуваат како молекуларна дисперзија и молекуларна катализа.

Од кинетички аспект, за развој на кинетички модел или брзински израз се користи приодот кој вклучува формирање интермедијарни комплекси ензим–супстрат како во молекуларната катализа, или пак приодот со активни места како во моделот на Langmuir-Hinshelwood за површинска катализа. Во хомогената ензимска катализа, според вториов приод, ензимот се разгледува како „колоидна честица“ со активни места. Всушност, со двата приода ензимската реакција се разгледува како сложена реакција со механизам од неколку елементарни степени.

Во кинетичките студии на ензимската катализа, за составување модел на брзински израз со којшто ќе се обработуваат експерименталните податоци се користат кинетиката на псевдостационарна состојба (хипотеза за псевдостационарна состојба) и кинетиката на преодна стационарна состојба. Во првиот случај концентрацијата на ензимот е многу ниска во споредба со концентрацијата на супстратот, додека во вториот случај се применува многу повисока концентрација на ензимот со цел да се идентификуваат интермедијарните комплекси. Претпоставките за кинетика со псевдостационарна состојба се дека комплексите ензим–супстрат се многу реактивни, со многу кус живот и со многу ниски концентрации. Во моделите за ензимска кинетика што следат ќе се користат хипотезата за псевдостационарна состојба и концептот за ограничувачки брзински степен.

Фактори кои имаат влијание врз активноста на ензимите, а со тоа и на брзината на ензимската реакција, се:

- природата на ензимот (E), вклучувајќи го и присуството на инхибитори и коензими (обопштено кофактори),
- природата на супстратот (S),
- концентрацијата на ензимот и супстратот,
- температурата,

- рН,
- надворешни фактори и механичките напрегања.

Што се однесува до *влијанието на температурата*, Arrhenius-овата равенка генерално добро го опишува овој ефект (преку температурната зависност на брзинските константи во моделите за брзина на ензимската реакција). Меѓутоа, интервалот на нејзина примена е тесен: на температури под 0°C брзината на ензимската реакција е бавна (како кога храната се заштитува со чување во фрижидер!), додека на температури повисоки, да речеме од 45–50°C, ензимите ја губат својата активност. Всушност, познато е дека максималната активност ензимите ја имаат на телесната температура (37°C). Но со новите истражувања се развиени ензими чија активност е висока и на температури до 100°C.

Ниските и високите *вредности на рН* имаат исто влијание како температурата, па затоа рН на средината се контролира во интервалот 4–9. Влијанието на овој фактор е во врска со природата на ензимските протеини како поливалентни киселини и бази, со киселински и базни групи (хидрофилни) концентрирани на надворешноста на протеинот.

Механичките сили какви што се површинскиот напон и напонот на смолкнување, исто така се важен фактор, бидејќи под нивно дејство се нарушува обликот на ензимската молекула, а со тоа и на активните места. Бидејќи активните места во структурата на ензимот се креираат така да имаат облик кој одговара на обликот на супстратот, сосема мала промена на структурата може значително да влијае на ензимската активност. До вакви промени доаѓа под дејство, на пример, на зголемена брзина на мешачот, при создавање пени, при големи протоци и сл. За да се одржува продуктивноста на ензимот додека се одвива ензимската реакција, овие фактори треба внимателно да се контролираат: температурата се контролира со размена на топлина, рН се контролира со користење буферни раствори, додека механичките влијанија се маргинализираат.

Врз активноста на ензимите, покрај нивната природа и природата на супстратот, влијание имаат и други присутни супстанции. Тоа се *инхибиториите и коензимите (кофакториите)*.

Конечено, за даден систем ензим–супстрат, при контролирани сите други фактори, влијание врз активноста на ензимот и со тоа на крајниот ефект од катализата сепак имаат концентрациите на двата главни учесници во ензимската реакција: *концентрациите на ензимот и супстратот*. Со многубројни експерименти е покажано, речиси за сите системи ензим–супстрат, дека брзината на ензимската реакција во однос на концентрациите на ензимот и супстратот се однесува вака:

1) За секоја вредност на концентрацијата на супстратот, брзината на реакцијата, $(-r_S)$ или r_P , е пропорционална на вкупната (почетна) концентрација на ензимот, C_{E0} .

2) При ниски (почетни) концентрации на супстратот, C_S , за секоја концентрација на ензимот почетната брзина на реакцијата $(-r_S)_0$ расте линеарно со порастот на концентрацијата на супстратот.

3) При високи концентрации на супстратот, C_S , почетната брзина на реакцијата $(-r_S)_0$ не зависи од неговата концентрација (почетна) и достигнува плато чија висина зависи од вкупната (почетна) концентрација на ензимот, C_{E0} .

Експерименталните испитувања на кинетиката на ензимските реакции обично се изведуваат во лабораториски шаржни реактори користејќи го методот со почетни брзини или пак интегралниот метод. Сепак, најчесто се користи методот со почетни брзини, бидејќи во време $t = 0$ концентрацијата на ензимот е со сигурност позната и, исто така, почетната активност и концентрација на ензимот се репродуцибилни.

2.2. Модели за ензимска кинетика

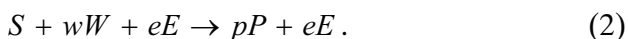
И биохемиските реакции се опишуваат со хемиски равенки кои имаат стехиометриско значење, а во дадени ситуации и кинетичко. Веќе знаеме дека катализираните реакции, кои било, се со сложен механизам. Според тоа, и за ензимските реакции можеме да напишеме една хемиска равенка, сумарна односно билансна, или пак да ги напишеме равенките за секвенцијата од

елементарни степени кои го опишуваат нејзиниот механизам. Кога е равенката сумарна, може да се употреби само за стехиометриски пресметки, но ако е секвенција од равенки, тогаш тие опишуваат и стехиометрија и кинетика на секој елементарен степен во механизмот.

Најчесто моделната ензимски катализирана реакција се изразува со равенката:



или, поопшто,



Во равенките (1) и (2), и слични равенки, со S се обележува органската супстанција – супстрат (во улога на реактант), која биохемиски ќе се конвертира (реагира) во присуство на ензимот E . Иако ензимот, како и катализаторите, „не се троши ниту се создава“ со реакцијата, сепак може да биде блокиран, деактивиран и сл. Појавата на ензимот E и на двете страни во равенките (1) и (2) само упатува на механизам на ензимската катализа, т.е. дека тој прво „реагира“ па се „продуцира“ (ослободува). Во равенката (2) се појавува и учесникот реактант W , најчесто тоа е вода, додека како продукти на реакцијата, покрај саканиот производ P , можат да се создаваат и други продукти (на пример гасни продукти).

Равенка како равенките (1) или (2) не е доволна за да се опише целосноста на ензимска реакција. Тие равенки се само сумарни (билансни). За дизајн и анализа на ензимскиот процес, како впрочем и за хемиските реакциони системи, потребна е математичката форма на брзината на реакцијата, односно брзинскиот израз. Затоа за анализа на експериментално добиени кинетички податоци за ензимска реакција, покрај равенката за дизајн на типот на реакторот во кој се добиени тие податоци, ќе бидат потребни и хемиската равенка и моделот за брзинскиот израз. Ако постои сличност помеѓу хемиските катализирани реакции и ензимските, таа е токму во стратегијата за евалуација на брзинскиот израз. Брзинските изрази за ензимските реакции се многу слични, а понекогаш и исти, со познатата кинетика на Langmuir-Hinshelwood или Hougen-Watson (кинетика L-H-H-W). Оваа сличност е резултат на механизмот на реакциите кој, во

двата случаја, вклучува формирање одреден вид комплекс помеѓу реактантните молекули и катализаторот. Во поглавјата што следат искуството стекнато со кинетиката L-H-H-W ќе биде од голема полза.

Заради изведување кинетички израз и потоа на примена во равенките за дизајн на ензимските реактори, треба да се потсетиме дека ензимските реакции се одвиваат во течна фаза!

2.2.1. Модел на Michaelis-Menten

Постојат повеќе модели со кои се обработуваат експериментални кинетички податоци за ензимски реакции, но моделот кој најчесто се користи и кој е експериментално потврден е **моделот со двостепенски механизам**. Овој модел е познат како **механизам на Michaelis-Menten**, или модел на Michaelis-Menten, или брзински израз на Michaelis-Menten, или едноставно **кинетика М-М**. Овој модел најнапред бил емпириски изведен, а потоа потврден со претпоставениот двостепен механизам: 1) во првиот степен брзо и реверзибилно се формира комплекс ензим–супстрат (супстратните молекули се врзуваат, односно адсорбираат реверзибилно на активните места на ензимот), и 2) во вториот степен комплексот се разложува бавно и иреверзибилно, при што се формира продукт; продуктот го напушта активното место и тоа е слободно за следна реакција – ензимот се регенерира. Вториот степен е ограничувачки (од кинетички аспект). Двата степена се елементарни, што значи дека хемиските равенки со кои се опишуваат ќе ја одразуваат целосноста на секој степен одделно: ќе претставуваат и стехиометриски равенки и ќе произведат брзински изрази аналогно на елементарните реакции. Еве како изгледаат хемиските равенки и брзинските изрази:

Првиот степен:



$$r_I = k_1 C_S C_E - k_2 C_{E \cdot S} \quad (4)$$

Вториот степен:



$$r_{II} = k_3 C_{E \cdot S} \quad (6)$$

Збирот на равенките (3) и (6) ја дава равенката (1), која за понатамошна употреба ќе ја напишеме како што следи:



Во равенките и брзинските изрази (3) до (6) се користени следниве ознаки:

- $E \cdot S$ – комплекс ензим–супстрат (активен интермедијат);
 $C_S; C_E; C_{E \cdot S}$ – концентрации на супстрат; слободен ензим;
 комплекс;
 $r_1; r_{II}; (-r_S); r_P$ – брзина на создавање комплекс; брзина на
 разложување на комплексот супстрат–ензим;
 брзина на ензимската реакција во однос на
 супстратот и продуктот, соодветно;
 $k_1; k_2; k_3$ – брзински константи согласно со стехиометриите
 (3) и (5).

Равенката (6) е израз за брзина на ограничувачкиот степен. Според тоа, таа е и брзински израз на ензимската реакција или брзина на формирање на продуктот P . За да ја добиеме во употреблива форма, потребно е немерливата концентрација на комплексот, $C_{E \cdot S}$, да се замени односно изрази преку концентрации што можат да се мерат! За таа цел ќе ја користиме претпоставката за првиот степен, а тоа е дека тој степен е брз и виртуелно во рамнотежа. Со примена на овој услов во брзинскиот израз (4), за концентрацијата на комплексот се добива следново:

$$r_1 = 0 \Rightarrow C_{E \cdot S} = \frac{k_1 C_S C_E}{k_2}. \quad (8)$$

Со изразот (8), всушност, концентрацијата на комплексот $C_{E \cdot S}$ ја изразивме преку мерливата концентрација на супстратот C_S , но и преку друга немерлива концентрација, C_E , на слободниот ензим. Затоа за корелација на концентрациите $C_{E \cdot S}$ и C_E ќе го користиме билансот на ензимот: вкупната (почетна) концентрација на ензимот (C_{Eo}) е еднаква на концентрацијата на слободниот ензим и концентрацијата на ензимот во комплексите:

$$C_{Eo} = C_E + C_{E \cdot S}. \quad (9)$$

Со комбинација на изразот (8) и равенката (9) се добива:

$$C_{Eo} = C_E + \frac{k_1 C_S C_E}{k_2} \Rightarrow C_E = \frac{C_{Eo}}{1 + \frac{k_1}{k_2} C_S}. \quad (10)$$

Изразот (10) се заменува во изразот (8) и за концентрацијата на комплексот се добива форма во која се појавуваат само мерливи концентрации,

$$C_{E \cdot S} = \frac{C_{Eo} C_S}{\frac{k_2}{k_1} + C_S}. \quad (11)$$

На крајот се комбинираат равенката (6) и изразот (11), па за брзината на вториот (ограничувачки) степен, односно брзината на разложување на комплексот или брзината на формирање на продуктот, ќе ја добиеме употребливата форма:

$$r_{II} = k_3 C_{E \cdot S} = \frac{k_3 C_{Eo} C_S}{\frac{k_2}{k_1} + C_S}. \quad (12)$$

За брзината на ензимската реакција да биде искажана во однос на продуктот, r_P , или во однос на супстратот, $(-r_S)$, се користи релацијата помеѓу брзините. Таа релација, согласно со равенката (7), е,

$$r_{II} = r_P = (-r_S). \quad (13)$$

Конечно се комбинираат равенките (12) и (13):

$$(-r_S) = r_P = \frac{k_3 C_{Eo} C_S}{K_m + C_S}. \quad (14)$$

Равенката (14) е математичка форма на брзината на ензимска реакција со моделот со двостепен механизам. Ново во равенката (14) во однос на равенката (12) е дека односот на брзинските константи е заменет со $K_m = k_2/k_1$. K_m е дисоцијациона

рамнотежна константа на комплексот $E \cdot S$, има димензии на концентрација и се нарекува *Michaelis-Menten-ова константа*.

Формата на брзинскиот израз (14) е потврдена со експериментални податоци добиени со следење на кинетиката на многу ензимски реакции и ја покажува зависноста на брзината на ензимската реакција од концентрацијата на супстратот и вкупната или почетна концентрација на ензимот. Овој израз е конзистентен со наодите за влијанието на различните фактори врз активноста на ензимот изнесени во поглавјето 2.1.

Кога $C_S = C_{So}$, брзината на реакцијата е почетна и најголема. Равенката (14) ја препишуваме во таа смисла:

$$(-r_S)_o = \frac{k_3 C_{Eo} C_{So}}{K_m + C_{So}}. \quad (15)$$

Со паралелна анализа на равенките или брзинските изрази (14) и (15) ќе се констатира следново:

1) Кога $C_S \ll K_m$ или $C_{So} \ll K_m$, т.е. кога концентрацијата на супстратот е ниска, брзината на реакција или почетната брзина се линеарна зависност од C_{So} :

$$(-r_S) = \frac{k_3 C_{Eo} C_S}{K_m + C_S} \equiv \frac{k_3 C_{Eo}}{K_m} C_S$$

или

$$(-r_S)_o = \frac{k_3 C_{Eo} C_{So}}{K_m + C_{So}} \equiv \frac{k_3 C_{Eo}}{K_m} C_{So}. \quad (16)$$

2) Кога $C_S \gg K_m$ или $C_{So} \gg K_m$, т.е. кога концентрацијата на супстратот е многу висока, брзината на реакција или почетната брзина достигнуваат максимум кој не зависи од C_S или C_{So} , туку само од вкупната концентрација на ензимот:

$$(-r_S) = \frac{k_3 C_{Eo} C_S}{K_m + C_S} \equiv k_3 C_{Eo}$$

или

$$(-r_S)_o = \frac{k_3 C_{Eo} C_{So}}{K_m + C_{So}} \equiv k_3 C_{Eo}. \quad (17)$$

Равенката (17) претставува *максимална брзина* на ензимската реакција за дадена вкупна концентрација на ензимот C_{Eo} и зависи само од неа, и се обележува со $V_{\max}$:

$$(-r_S) = (-r_S)_o \equiv V_{\max} = k_3 C_{Eo}. \quad (18)$$

3) Кога брзината на реакцијата, односно почетната брзина е половина од максималната брзина,

$$(-r_S) = (-r_S)_o = \frac{1}{2} k_3 C_{Eo} = \frac{1}{2} V_{\max},$$

концентрацијата на супстратот е:

$$(-r_S) = \frac{V_{\max} C_S}{K_m + C_S} = \frac{1}{2} V_{\max} \Rightarrow C_S|_{1/2} = K_m$$

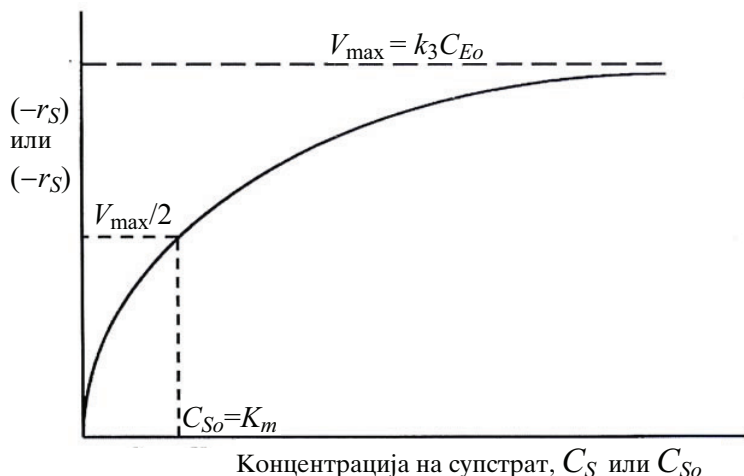
или

$$(-r_S)_o = \frac{V_{\max} C_{So}}{K_m + C_{So}} = \frac{1}{2} V_{\max} \Rightarrow C_{So}|_{1/2} = K_m.$$

Изразите (19) покажуваат дека Michaelis-Menten-овата константа K_m е еднаква на концентрацијата на супстратот при која брзината на реакцијата е еднаква на една половина од максималната вредност (за дадена почетна концентрација на ензимот!). Параметрите K_m и $V_{\max}$ се карактеристики на ензимски реакции опишани со кинетика според моделот на Michaelis-Menten. Со овој модел се покажува дека максималната брзина $V_{\max}$ зависи од вкупната (почетна) концентрација на ензимот, додека рамнотежната дисоцијациона константа на комплексот ензим-супстрат K_m не зависи. Со замена на производот $k_3 C_{Eo}$ од равенката (14) со максимална брзина $V_{\max}$ се добива:

$$(-r_S) = r_P = \frac{V_{\max} C_S}{K_m + C_S}. \quad (20)$$

Равенка (20) е добро познатиот *Michaelis-Menten-ов брзински израз*, или едноставно *равенка М-М*. Анализата на равенките (14) и (15) односно (20) е прикажана графички на сликата 1.



Сл. 1. Графички приказ на Michaelis-Menten-овата кинетика

2.2.2. Модел на Briggs-Haldane

Покрај кинетиката М-М, за ензимските реакции е предложена уште една поопшта форма за брзински израз базирана на **моделот на Briggs-Haldane**. И овој модел во основа го има двостепениот механизам даден со равенките (3) до (6). Разликата со моделот М-М е следнава: додека моделот М-М е базиран на концептот ограничувачки степен, во моделот на Briggs-Haldane се претпоставува дека по кус почетен период концентрацијата на комплексот ензим-супстрат е во псевдостационарна состојба. За да го изведеме моделот на Briggs-Haldane, потребно е да се потсетиме на комплексните реакции во шаржен реактор (петти дел, поглавје 5). Процедурата е следнава:

1) Без разлика дали ензимската реакција ја гледаме од инженерски аспект (дизајн или анализа на работа на реактор) или од кинетички аспект (да изведеме брзински израз врз база на обработка на кинетички податоци), потребно е за избран тип реактор случувањето во него математички да се формулира. Согласно со претпоставката за двостепен механизам на ензимската реакција (со првиот степен реверзибилно се формира ком-

плекс ензим–супстрат, додека со вториот степен иреверзибилно од комплексот се формира продукт) и со избор на идеален шаржен реактор со фиксен (константен) волумен, математичкото формулирање значи да се состават молски биланси за сите четири учесници во реакцијата: супстратот, ензимот, бинарниот комплекс и продуктот. Тоа се четири диференцијални равенки во кои брзинските изрази за поединечен учесник се составуваат со примена на равенките (4) и (6) и корелацијата за брзини (види го поглавјето 5 во петтиот дел – Комплексни реакции во шаржен реактор).

2) Системот од четирите диференцијални равенки за шаржен реактор со ензимска реакција со двостепен механизам (равенките (3) до (6)) е следниов:

$$\begin{aligned}\frac{dC_S}{dt} &= r_S = -(k_1 C_S C_E - k_2 C_{E \cdot S}) \\ \frac{dC_{E \cdot S}}{dt} &= r_{E \cdot S} = (k_1 C_S C_E - k_2 C_{E \cdot S}) - k_3 C_{E \cdot S} = k_1 C_S C_E - C_{E \cdot S} (k_2 + k_3) \\ \frac{dC_E}{dt} &= r_E = -(k_1 C_S C_E - k_2 C_{E \cdot S}) + k_3 C_{E \cdot S} \\ \frac{dC_P}{dt} &= r_P = k_3 C_{E \cdot S}\end{aligned}\tag{21}$$

Кон равенките (21) се додава билансот на ензимот даден со равенката (9), $C_{Eo} = C_E + C_{E \cdot S}$, и почетниот услов:

$$t = 0: C_S = C_{So}; C_E = C_{Eo}; C_{E \cdot S} = 0; C_P = 0.$$

3) За решавање на ваков систем равенки на располагање се бројни нумерички техники и солвери за диференцијални равенки. Како резултат на решавање на равенките се добива временска промена на концентрациите на сите учесници во реакцијата, или пак, ако располагаме со такви податоци, равенките ќе се решаваат со нагудување на брзинските константи сè додека не се добие распределба на концентрации како што се експерименталните (на оние учесници на кои можат да се измерат!). Значи, математичкото формулирање на ензимски процес во шаржен реактор можеме да го користиме и за проектни и за кинетички цели.

Забелешка: Може да се констатира дека не мора да се решава целиот сет равенки (21); доволни се само првите две равенки, бидејќи со замена на концентрацијата на слободниот ензим со равенката (9), единствени променливи ќе бидат концентрациите на супстратот и комплексот; во оваа варијанта, за да се добијат информации и за концентрациите на ензимот и продуктот, ќе биде потребна и стехиометрија.

4) Сега се прашуваме дали може, за приближно решавање на равенките (21), да се употреби хипотезата за псевдостационарна состојба на комплексот ензим–супстрат (треба да е задоволен условот $C_{Eo} \ll C_{So}$). Според оваа хипотеза се зема дека нето-брзината на комплексот е нула, односно дека $r_{E.S} = 0$. Овој услов се применува на втората диференцијална равенка од сетот (21):

$$\frac{dC_{E.S}}{dt} = r_{E.S} = k_1 C_S C_E - C_{E.S} (k_2 + k_3) = 0.$$

Со примена на билансот на ензимот, $C_E = C_{Eo} - C_{E.S}$, за концентрацијата на комплексот ќе се добие:

$$0 = k_1 C_S (C_{Eo} - C_{E.S}) - C_{E.S} (k_2 + k_3)$$

$$C_{E.S} = \frac{k_1 C_{Eo} C_S}{k_1 C_S + k_2 + k_3}. \quad (22)$$

Изразот (22) се заменува во равенката за брзина на формирање на продуктот, равенката (6),

$$r_P = r_{II} = k_3 C_{E.S} = \frac{k_1 k_3 C_{Eo} C_S}{k_1 C_S + k_2 + k_3} \quad (23)$$

и со замена

$$K_{m,B-H} = \frac{k_2 + k_3}{k_1} \quad (24)$$

равенката (23) ќе се добие со облик кој личи на моделот М-М:

$$r_P = (-r_S) = \frac{k_3 C_{Eo} C_S}{K_{m,B-H} + C_S}. \quad (25)$$

Равенката (25) е модел на Briggs-Haldane со константата $K_{m,B-H}$ дефинирана согласно со изразот (24). Во овој модел константата $K_{m,B-H}$ не може да се интерпретира физички како дисоцијациона рамнотежна константа! Ако равенката (25) се замени во сетот равенки (21), ќе се констатира дека е доволно да се решава само првата или само последната диференцијална равенка. Резултатите што ќе се добијат за временската промена на концентрацијата на супстратот се сосема блиску до оние што се добиваат со решавање на равенките (21). Гледано од аспект на новиот модел, сетот равенки (21) всушност го воспоставивме за да ја дефинираме нето-брзината на комплексот!

5) Во услови кога може да се земе дека $k_2 \gg k_3$, константата $K_{m,B-H}$ се претвора во константата K_m , па равенката (25) се упростува, односно станува иста со равенката (14). Тогаш во равенката (25) може да се направи и замена на производот $k_3 C_{Eo}$ со $V_{\max}$ и повторно да се добие равенката (20),

$$(-r_S) = r_P = \frac{V_{\max} C_S}{K_m + C_S}. \quad (20)$$

Кој модел за каква цел ќе се примени ќе зависи од околностите под кои ќе се случува ензимската реакција и од потребните претпоставки за еден од двата модела.

2.2.3. Определување на K_m и $V_{\max}$ во равенката М-М

Параметрите K_m и $V_{\max}$ во равенката М-М се определуваат на неколку начини, но секогаш преку обработка на експериментално добиени кинетички податоци. За да се добијат кинетичките податоци, ензимската реакција мора да биде изведена во лабораториски услови и во одреден тип реактор. Најчесто се користи шаржниот реактор.

За обработка на кинетички податоци добиени за *шаржен реактор* главно се користат следниве три постапки:

1) Постапка со почетни брзини

Со оваа постапка мерените податоци за почетната брзина се обработуваат со линеаризирана форма на равенката за брзински израз (15). Почетната брзина се проценува од наклонот на мерената зависност $C_S(t)$ за првиот временски интервал:

$$(-r_S)_o = (C_{So} - C_{S1})/(\Delta t)_1 = (C_{So} - C_{S1})/(t_1 - 0).$$

Постапката е следнава: равенката (15),

$$(-r_S)_o = \frac{k_3 C_{Eo} C_{So}}{K_m + C_{So}} = \frac{V_{\max} C_{So}}{K_m + C_{So}}, \quad (15)$$

се пишува во линеарна форма,

$$\frac{1}{(-r_S)_o} = \frac{1}{V_{\max}} + \frac{K_m}{V_{\max}} \frac{1}{C_{So}} = f\left(\frac{1}{C_{So}}\right) \quad (26)$$

и потоа со измерените податоци се црта график,

$$\frac{1}{(-r_S)_o} = f\left(\frac{1}{C_{So}}\right).$$

Вредностите на параметрите на Michaelis-Menten се определуваат од отсечокот, $1/V_{\max}$, и од наклонот, $K_m/V_{\max}$, на правата (26). Овој график е познат како *Lineweaver-Burk-ов график*. За обработка на експерименталните податоци со равенката (26) може да се користи и некоја компјутерска програма за регресиона анализа. Меѓутоа, било да се користи графички метод или компјутерска програма, треба да се нагласи дека за параметрите не се добиваат сигурни резултати.

2) Постапка со мерени податоци концентрација–време. Линеарна регресија

Со оваа постапка за обработката на кинетичките податоци концентрација–време се користи линеаризираната форма на интегрирана равенка за дизајн на шаржен реактор во која е

вклучена равенката М-М (20). Молскиот биланс на супстратот во шаржен реактор со константен волумен е диференцијалната равенка:

$$\frac{dC_S}{dt} = r_S = -\frac{V_{\max} C_S}{K_m + C_S}. \quad (27)$$

Равенката (27) се решава со раздвојување на променливите и интегрирање во границите:

$$t = 0, \quad C_S = C_{S0} \quad \text{и} \quad t = t, \quad C_S = C_S.$$

Откако ќе се извршат назначените операции, ќе се добие алгебарската равенка

$$\ln(C_{S0} / C_S) + \frac{1}{K_m} (C_{S0} - C_S) = \frac{V_{\max}}{K_m} t, \quad (28)$$

чија линеарна форма е:

$$\frac{\ln(C_S / C_{S0})}{C_{S0} - C_S} = \frac{1}{K_m} - \frac{V_{\max}}{K_m} \frac{t}{C_{S0} - C_S}. \quad (29)$$

Обработката на експерименталните резултати со равенката (29), слично како со равенката (26), може да се направи со графичка процедура или со примена на компјутерска програма за линеарна регресија. Но и со оваа постапка определените вредности за параметрите М-М не се сигурни.

3) Постапка со мерени податоци концентрација–време. Нелинеарна регресија

Оваа постапка вклучува интегрирана равенка на молски биланс на супстратот, равенката (28), и примена на нелинеарната регресиона анализа. Со овој приод директно се споредуваат експерименталните кинетички податоци $[C_S(t)]_{\text{exp.}}$ со пресметаните $[C_S(t)]_{\text{пресм.}}$ со нагудувани вредности за K_m и $V_{\max}$. За определување на оптималните вредностите на параметрите, солверите со нелинеарна регресиона анализа користат соодветна оптимизациона техника.

Забелешка: Нелинеарната регресиона анализа може да се примени директно на брзински израз и во постапка со почетни брзини.

Кога за експериментални цели би се користел *цевен реактор* (PFR), изгледот на равенките што би се обработувале со трите приоди би бил ист како за шаржен реактор! Разликата е во значењето на времето: кај шаржниот реактор тоа е време на реакција, додека кај PFR тоа е волуменско време, односно време на задржување (се разгледува PFR со константен волуменски проток!). На пример, равенката (27) за PFR со ензимска реакција би изгледала вака:

$$\frac{dC_S}{d\tau} = r_S = -\frac{V_{\max} C_S}{K_m + C_S}, \quad (27_{\text{PFR}})$$

каде што τ е време на задржување, $\tau = V/v_o$. Решението на равенката (27_{PFR}) во линеарна форма е како равенката (29):

$$\frac{\ln(C_S / C_{S_o})}{C_{S_o} - C_S} = \frac{1}{K_m} - \frac{V_{\max}}{K_m} \frac{\tau}{C_{S_o} - C_S}. \quad (29_{\text{PFR}})$$

Зависноста $C_S(\tau)$, за иста влезна концентрација на супстрат C_{S_o} , може да се добие на два начина: 1) концентрацијата на супстратот да се мери на различни растојанија од влезот во реакторот, вклучувајќи ја и таа на излезот, и 2) да се менува влезниот волуменски проток и да се мери само излезната концентрација на супстрат.

За обработка на експерименталните кинетички податоци со равенката (29_{PFR}) може да се користи графичкиот метод или пак да се примени компјутерска програма за линеарна регресија.

Кога пак за експериментални цели би бил избран *прошочен реактор со мешање* (CSTR), за обработка на кинетичките податоци би се користела втората или третата постапка. Да се потсетиме дека едноставната алгебарска форма на равенката за дизајн на CSTR е таа која упатува на користење на овој реактор токму за кинетички испитувања: експериментите со ист реактор и за иста влезна концентрација на супстрат се изведуваат така

што се менува влезниот проток (времето на задржување, односно волуменското време, бидејќи и во овој случај волуменскиот проток е константен!) и се мери излезната концентрација на супстратот. Податоците концентрација–време на задржување ќе се обработуваат согласно со равенката (30):

$$\tau = \frac{C_{So} - C_S}{(-r_S)} = \frac{(C_{So} - C_S)}{V_{\max} C_S} (K_m + C_S), \quad (30)$$

чијашто линеаризирана форма е равенката (31):

$$C_S = -K_m + V_{\max} \frac{C_S \tau}{C_{So} - C_S}. \quad (31)$$

За определување на параметрите М-М согласно со равенката (31) може да се црта график или пак да се користи компјутерска програма за линеарна регресија. Но за примена на равенката (30) може да се користи и компјутерска програма за нелинеарна регресија.

2.3. Инхибиција и активација на ензимски реакции

Кинетиката М-М не ги вклучува сите аспекти на ензимски катализираните реакции. Затоа треба моделот да биде модифициран така да ги опфати и проблемите на ензимските реакции поврзани со феномените *инхибиција* и *активација*. Инхибиторското или активационото дејство може да биде резултат на системот ензим–супстрат сам по себе (внатрешна или супстратна инхибиција или активација, или едноставно супстратни ефекти). Од друга страна, кога се присутни надворешни супстанции, тие можат да покажат инхибиторно дејство (*надворешни инхибитори* кои ја намалуваат активноста на ензимот) или пак нивното присуство да е неопходно за неактивниот протеин (примарен ензим или апоензим) да го доведат во активна состојба. Вториов тип надворешни супстанции се *кофактори* (коензими и метални јони).

2.3.1. Супстратни ефекти. Супстратна инхибиција

Супстратот може да дејствува врз ензимската кинетика и како инхибитор и како активатор. Станува збор главно за две ситуации:

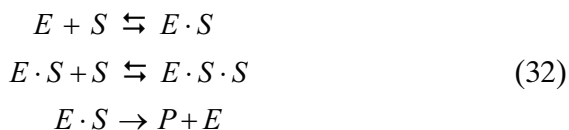
1) Систем со еден *суисџраи* и ензим на кој можат да се поврзат две *суисџраи*ни молекули: се формираат два вида комплекси, реактивен бинарен комплекс и реактивен/нереактивен тернерен комплекс. Кога тернерниот комплекс е реактивен, супстратот дејствува како активатор, а кога тернерниот комплекс е нереактивен, се случува супстратна инхибиција.

2) Систем со два *и*и*и*а *суисџраи* и ензим кој може да дејствува на два*и*а *суисџраи*а (активното место на ензимот е исто за двете реакции). Ова значи дека ензимот може да гради комплекси со двата супстрата: тие конкурираат за исто активно место на истиот ензим. Притоа се формираат два типа комплекси и два вида продукти. Станува збор за супстратна инхибиција.

Да видиме колку различни изрази во однос на равенката (20) ќе се добијат за двата вида супстратна инхибиција.

1) Систем со еден *суисџраи*

Механизмот на ензимската реакција со еден супстрат и ензим на кој можат да се поврзат две супстратни молекули (поврзување на уште една супстратна молекула со создаден комплекс ензим–супстрат) кога е присутен ефектот на *суисџраи*на инхибиција, може да се претстави како сложен систем со најмалку три елементарни степени:



Тернерниот комплекс што се формира во вториот степен не е реактивен, не се разложува, што значи дека дел од ензимот е заробен и не може да создава продукт. Ова е инхибиторното дејство на супстратот врз ензимот што ќе се одрази и на брзината на ензимската реакција. Во првиот степен од механизмот се

формира бинарен комплекс супстрат–ензим, кој е реактивен и чиј дел во третиот степен се разложува до продукт. Првите два степена, формирањето на комплексите ензим–супстрат, се брзи процеси, додека иреверзибилното разложување на бинарниот комплекс ја определува кинетиката на оваа ензимска реакција со супстратна инхибиција.

За да се состави брзински израз согласно со механизмот (32), можат да се користат двата приода претходно веќе применети за составување на равенките на Michaelis-Menten и Briggs-Haldane: 1) приодот со ограничувачки степен (како во кинетиката L-H-H-W) и 2) приодот со хипотезата за псевдостационарна состојба на комплексите ензим–супстрат. И во двата случаја треба да е задоволен условот $C_{Eo} \ll C_{So}$.

Со приодот со ограничувачки степен се претпоставува дека првите два степена се многу брзи во однос на третиот степен. Тие се виртуелно во рамнотежа, па од брзините за тие степени, користењето на условот за рамнотежа и билансот на ензимот ќе можат да се елиминираат немерливите концентрации на комплексите. Третиот степен, со кој се формира продуктот, е иреверзибилен и бавен во споредба со првите два. Според тоа, брзината на формирање на продуктот ќе ја определува и брзината на целата ензимска реакција. Овој приод е применет при изведба на равенката на Michaelis-Menten.

Ако се користи хипотезата за псевдостационарна состојба на комплексите ензим–супстрат, тоа значи дека нето-брзините на двата комплекса се нула, односно $r_{E.S} = 0$ и $r_{E.S.S} = 0$. Овој услов, заедно со билансот на ензимот, ќе се употреби за да се замени концентрацијата на бинарниот комплекс во изразот за брзината на формирање на продуктот: треба да се проследи иста процедура како при изведба на равенката на Briggs-Haldane.

Без детали околу изведбата, и со двата приода се добива следниов израз за брзината на ензимска реакција со супстратна инхибиција :

$$r_P = \frac{V_{\max} C_S}{K_m + C_S + (C_S^2 / K_2)} . \quad (33)$$

Во равенката (33) $V_{\max}$ е замена за производот на брзинската константа за третиот степен и вкупната (почетна) концентрација на ензимот (како во равенката М-М) и има значење на максимална брзина на неинхибирана реакција; K_2 е дисоцијационата рамнотежна константа на тернерниот комплекс според вториот степен; K_m има значење како во равенката М-М или како во равенката на Briggs-Haldane, зависно од тоа кој приод е употребен за изведување на равенката (33).

Како што се гледа од равенката (33), ефектот од супстратната инхибиција врз брзината на реакцијата се изразува преку членот C_S^2 / K_2 . Присуството на овој член во именителот на равенката (33), во однос на само првите два члена во равенката М-М, значи дека супстратно инхибираната реакција ќе биде побавна во однос на неинхибирана реакција. Инхибицијата е значителна кога концентрацијата на супстратот е висока, а вредноста на K_2 ниска.

Зависноста на брзината на инхибираната ензимска реакција од концентрацијата на супстратот според равенката (33) претставува крива која поминува низ максимум. Овој максимум ја покажува максималната брзина на инхибираната реакција, а се случува кога концентрацијата на супстратот е:

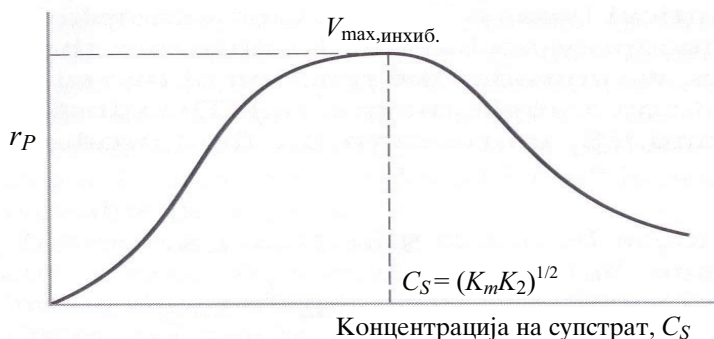
$$\frac{dr_P}{dC_S} = 0 \quad \Rightarrow \quad C_S = \sqrt{K_m K_2}.$$

Со замена на $C_S = \sqrt{K_m K_2}$ во равенката (33) ќе се добие израз за максимална брзина:

$$r_{P,\max} = \frac{V_{\max} \sqrt{K_m K_2}}{K_m + \sqrt{K_m K_2} + K_m} = \frac{V_{\max}}{1 + 2\sqrt{K_m / K_2}} = V_{\max, \text{инхиб.}} \quad (34)$$

Изразот (34) всушност го покажува односот на максималните брзини на инхибирана и неинхибирана реакција, односно за колку $V_{\max, \text{инхиб.}}$ е пониска од $V_{\max}$. Од анализа на изразите (33) и (34) е јасно дека инхибираната реакција треба да се одвива со концентрации на супстрат кои не се повисоки од $C_S = \sqrt{K_m K_2}$.

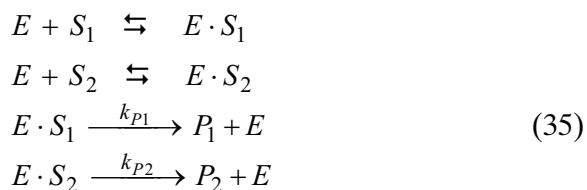
Супстратна инхибиција според механизмот (32) и брзинскиот израз (33) е претставена на сликата 2.



Сл. 2. Супстратна инхибиција (равенката (33))

2) Систем со два типа супстрат

Супстратна инхибиција во систем со два супстрата и ензим со исти активни места е типична за хидролитички ензими кои можат да врзуваат структурно слични компоненти со идентичен тип врска. Еден пример е ензимот лисозим кој хидролизира скроб (комплексен супстрат од структурно слични полисахариди). Понатму ќе го разгледуваме механизмот на ензимската реакција со два типа супстрат, S_1 и S_2 , кои се натпреваруваат за исто активно место на ензимот. Ќе се формираат два типа комплекси супстрат–ензим и ќе се формираат два продукта. Механизмот може да се претстави со следнава реакциона шема:



За составување на брзински израз ќе ја примениме хипотезата за псевдостационарна состојба на комплексите ензим–супстрат. Ова значи дека нето-брзините на двата комплекса се нула, $r_{E \cdot S_1} = 0$ и $r_{E \cdot S_2} = 0$. Овие услови ќе се употребат за замена

на немерливите концентрации на комплексите и слободниот ензим. За третиот и четвртиот степен, по кои се создаваат продуктите, се зема дека се иреверзибилни процеси со елементарна кинетика. Со замена на изразите за концентрациите на комплексите во изразите за брзини на формирање на продуктите се добиваат следниве брзински изрази:

$$(-r_{S,1}) = r_{P,1} = \frac{V_{\max,1}C_{S,1}}{K_{m,1} + C_{S,1} + (K_{m,1}/K_{m,2})C_{S,2}}, \quad (36)$$

$$(-r_{S,2}) = r_{P,2} = \frac{V_{\max,2}C_{S,2}}{K_{m,2} + C_{S,2} + (K_{m,2}/K_{m,1})C_{S,1}}, \quad (37)$$

каде што $V_{\max,1} = k_{P1}C_{Eo}$, $V_{\max,2} = k_{P2}C_{Eo}$, $K_{m,1}$ и $K_{m,2}$ се константи како во равенката на Briggs-Haldane, изразот (24), и ги вклучуваат брзинските константи од првата и третата, односно втората и четвртата реакција.

Од изразите (36) и (37) очигледен е ефектот од супстратната инхибиција: треба само тие поединечно да се споредат со кинетиката М-М! Кога пак $C_{S,1}$ и $C_{S,2}$ една по една поединечно се земат за нула, изразите (36) и (37) се сведуваат на изрази како за неинхибирана реакција, односно на равенката М-М! Кинетичките студии во вакви системи мора да вклучуваат детална анализа на составот, бидејќи константите во изразите (36) и (37) зависат и од концентрациите на двата супстрата и од вкупната концентрација на ензимот.

2.3.2. Надворешни инхибитори: Механизам и кинетика на конкурентна и неконкурентна инхибиција

Слично како што супстратот може да ја инхибира или подобри сопствената конверзија, такво дејство може да имаат и надворешни супстанции. Тоа значи дека, кога во реакциониот систем супстрат-ензим постои и друга супстанција (надворешна), таа може да ја инхибира или да ја забрза реакцијата. *Инхибиториите* се надворешни супстанции кои ја намалуваат активноста на ензимот, додека *кофакториите* (коензими и метални јони) се

надворешни супстанции кои неактивните ензими (примарните ензими) ги доведуваат во каталитички активна форма.

Надворешните инхибитори, или само инхибитори, се комбинираат со ензимот преку иреверзибилен, реверзибилен или делумно реверзибилен процес. Иреверзибилните инхибитори (отрови) комплетно и неповратно го деактивираат ензимот. Овој процес е познат како *инактивација* и веќе не станува збор за одвивање на ензимска реакција. Според тоа, под инхибирани ензимски процеси во присуство на надворешни супстанции се подразбира дејството на реверзибилните или делумно реверзибилните инхибитори: во нивно присуство активноста на ензимот е редуцирана, но со отстранување на инхибиторот од системот активноста на ензимот се обновува.

Инхибиторите обично се класифицираат според нивниот ефект врз брзинските параметри $V_{\max}$ и K_m . *Конкурентните инхибитори*, аналогно на супстратната инхибиција, се натпреваруваат заедно со супстратот за исто активно место на ензимот, не попречувајќи го распаѓањето на комплексот ензим–супстрат до продукт. Инхибиторот и супстратот се слични молекули. Примарниот ефект на овие инхибитори е во зголемувањето на вредноста на K_m . И бидејќи конкурентните инхибитори окупираат дел од ензимот, овој ефект може да се намали со зголемување на концентрацијата на супстратот во однос на таа на инхибиторот. *Неконкурентните инхибитори* дејствуваат на два начина: 1) Едниот начин е кога инхибиторот го деактивира комплексот ензим–супстрат врзувајќи се за ензимската или супстратната молекула на комплексот. Ова значи дека инхибиторот не му конкурира на супстратот за исто активно место, односно не го попречува формирањето на комплексите ензим–супстрат, но врзувајќи се за нив, го ограничува бројот на активни бинарни комплекси кои можат да се распаѓаат до продукт. Примарниот ефект на неконкурентните инхибитори кои дејствуваат на овој начин е во намалувањето на вредноста на $V_{\max}$. 2) Другиот начин на дејствување на неконкурентните инхибитори се остварува со ензими кои имаат најмалку два различни типа активни места. Супстратот и инхибиторот не се конкуренти помеѓу себе: тие се врзуваат на различните активни места градејќи бинарни комплекси. Но и од двата типа бинарни комплекси се формираат

нерактивни тернерни комплекси: ензим–супстрат–инхибитор и ензим–инхибитор–супстрат. Продуктот се создава само со распаѓање на бинарните комплекси ензим–супстрат. Ефектот од овој тип неконкурентни инхибитори се покажува врз вредноста и на K_m и на $V_{\max}$.

Механизмот на инхибирана ензимска реакција обобщиено се претставува преку реакциона шема со шест степен. Таа вклучува создавање бинарни комплекси ензим–супстрат и ензим–инхибитор, потоа тернерни комплекси ензим–супстрат–инхибитор и степени на разложување на комплексите до продукти. За конкретен процес шемата се редуцира соодветно. Ако со I се обележи инхибиторот, реакционата шема ќе изгледа вака:



Првите два степен го опишуваат создавањето на бинарните комплекси. Кај конкурентната инхибиција го претставуваат натпреварот помеѓу супстратот и инхибиторот за исто активно место на ензимот, додека кај неконкурентната инхибиција го претставуваат формирањето поединечни бинарни комплекси врз различни активни места на ензимот. Третиот и четвртиот степен е создавањето тернерни комплекси, додека петтиот и шестиот степен го опишуваат формирањето продукт од бинарните и тернерните комплекси. Ако тернерниот комплекс е нерактивен, тогаш шестиот степен исчезнува.

За конкретна инхибирана ензимска реакција, согласно со општата реакциона шема (38), се претпоставува механизмот и потоа се изведува брзински израз кој се проверува со експериментално добиени кинетички податоци. Ќе биде покажано изведувањето на брзински израз за ензимска реакција во која формирањето на продукт од супстрат е придружено со конкурентно и неконкурентно дејство на присутниот во системот инхибитор.

1) Конкурентна инхибиција

Согласно со реакционата шема (38), кај конкурентната инхибиција се можни само првиот, вториот и третиот степен, бидејќи реакциониот систем е составен од ензим со исти активни места, еден супстрат и еден инхибитор. Според тоа, механизмот на конкурентната инхибиција е со три степени и изгледа вака:



Брзинскиот израз за ваков механизам се изведува со примена на хипотезата за псевдостационарна состојба на двата комплекса и билансот на ензимот или пак со претпоставката дека првите два степен се виртуелно во рамнотежа, а третиот степен е ограничувачки. Постапката со првиот приод е следнава:

$$r_{E \cdot S} = k_1(C_E C_S - K_m C_{E \cdot S}) - k_3 C_{E \cdot S} = 0$$

$$r_{E \cdot I} = k_2(C_E C_I - K_2 C_{E \cdot I}) = 0$$

$$C_{Eo} = C_E + C_{E \cdot S} + C_{E \cdot I}$$

Во равенките за нето-брзини на формирање на комплексите, k_1 и k_2 се брзински константи на правите реакции на првиот и вториот степен соодветно; k_3 е брзинска константа на реакцијата на формирање продукт; K_m е Michaelis-Menten-ова константа (рамнотежна дисоцијациона константа на комплексот ензим-супстрат); K_2 е рамнотежна дисоцијациона константа на комплексот ензим-инхибитор. Од овие равенки се изведува изразот за концентрација на комплексот ензим-супстрат:

$$C_{E \cdot S} = \frac{k_1 C_E C_S}{k_1 K_m + k_3} = \frac{1}{K'_m} C_S \frac{C_{Eo}}{1 + \frac{C_S}{K'_m} + \frac{C_I}{K_2}}; \quad K'_m = \frac{k_1 K_m + k_3}{k_1} \equiv K_{m,B-H}$$

кој се заменува во изразот за брзина на формирање на продукт:

$$r_P = k_3 C_{E \cdot S} = \frac{k_3 C_{Eo} C_S}{C_S + K'_m (1 + C_I / K_2)} = \frac{V_{\max} C_S}{C_S + K'_m (1 + C_I / K_2)}. \quad (39)$$

Ако се користи природот со ограничувачки степен, повторно би се добила равенката (39). Разликата е во константите: константата K_m' би била иста со K_m од равенката М-М!

Од анализа на равенката за брзина на ензимска реакција со конкурентна инхибиција, равенката (39), јасно се гледа дека: 1) ако $C_I = 0$, равенката се сведува на моделот на Briggs-Haldane за неинхибирана ензимска реакција, и 2) преку учеството на членот $K_m' C_I / K_2$ се оценува колку брзината на инхибираната реакција се намалува. Ако во равенката (39) $K_m'(1 + C_I / K_2)$ се замени со $K_{m, KI}$ и потоа се спореди со равенката М-М (20), ќе се констатира дека при конкурентна инхибиција ефектот на инхибиторот е само во зголемувањето на вредноста на K_m .

Сеедно кој природ ќе се користи, равенката (39) би била употребена за тестирање на експериментални податоци и за определување на кинетичките параметри.

2) Неконкурентна инхибиција

Согласно со реакционата шема (38), за неконкурентната инхибиција можеме да претпоставиме барем два механизма:

1) Се формираат бинарни комплекси ензим–супстрат чиј еден дел се деактивира под дејство на инхибиторот (инхибиторот се врзува за супстратната или ензимската молекула на формируваниот комплекс ензим–супстрат), додека другиот дел се распаѓа создавајќи продукт. Согласно со овој механизам, неконкурентната инхибиција се претставува со три степени од општата реакциона шема:



2) Се формираат бинарни комплекси ензим–супстрат и ензим–инхибитор на различни активни места на ензимот, а потоа се формираат тернерни нереактивни комплекси. Продуктот се создава само со распаѓање на бинарните комплекси ензим–

супстрат. Овој тип неконкурентна инхибиција би се претставил со пет степени од општата реакциона шема:



Брзинскиот израз според првиот тристепен механизам се изведува со користење на концептот за ограничувачки степен или со примена на хипотезата за псевдостационарна состојба на комплексите. Со првиот приод за првите два степен од механизмот се претпоставува дека се брзи и виртуелно во рамнотежа, додека третиот степен е ограничувачки; со вториот приод се користи условот дека нето-брзината и на бинарниот и на тернерниот комплекс е нула, односно дека $r_{E \cdot S} = 0$ и $r_{E \cdot S \cdot I} = 0$. И со двата приода се добива иста форма на брзински израз; разликата е само во константите. Еве како изгледа брзинскиот израз:

$$r_P = \frac{V_{\max} C_S}{K_m + C_S(1 + C_I / K_I)} \quad \text{или} \quad r_P = \frac{V_{\max} C_S}{K_{m,B-H} + C_S(1 + C_I / K_I)} \quad (40)$$

Во равенката (40) со $V_{\max}$ е заменет производот на брзинската константа на третиот степен и вкупната концентрација на ензимот, како во равенките М-М или на Briggs-Haldane, но нема исто значење; K_m е рамнотежна дисоцијациона константа на комплексот ензим–супстрат, додека $K_{m,B-H}$ е Briggs-Haldane-овата константа дадена со изразот (24); K_I е рамнотежна дисоцијациона константа на тернерниот комплекс ензим–супстрат–инхибитор. Со анализа на равенките (40) повторно ќе се констатира дека брзината на инхибирана реакција со неконкурентен инхибитор е помала од брзината на неинхибирана реакција и дека нивото на инхибиција зависи од концентрацијата на инхибиторот, C_I . Кога $C_I = 0$, равенките (40) се сведуваат на равенките (20) или (25). Значи, ефектот од неконкурентниот инхибитор кој

дејствува според разгледуваниот тристепен механизам е во сма-лувањето на вредноста на $V_{\max}$.

Брзинскиот израз според вториот механизам со пет степе-ни главно се изведува со примена на концептот за ограничувач-ки степен со следниве две дополнителни претпоставки: 1) рамно-тежните константи за првиот и третиот степен се исти и 2) рам-нотежните константи за вториот и четвртиот степен се исти. Овие претпоставки се рационални со оглед на тоа дека супстра-тот и инхибиторот се врзуваат за различни активни места на ензимот. Петтиот иреверзибилен степен со кој се формира про-дукт се зема како ограничувачки степен. Се добива следниов брзински израз:

$$r_P = \frac{k_P C_{Eo} C_S}{K_m + C_S + \frac{K_m}{K_I} C_I + \frac{1}{K_I} C_S C_I} = \frac{V_{\max} C_S}{(K_m + C_S)(1 + C_I / K_I)}. \quad (41)$$

Во равенката (41) со $V_{\max}$ е заменет производот на брзин-ската константа на петтиот степен и вкупната концентрација на ензимот, како во равенката М-М, но нема исто значење; K_m е рамнотежна дисоцијациона константа на комплексот ензим–суп-страт според првиот степен (рамнотежната дисоцијациона кон-станта на тернерниот комплекс ензим–супстрат–инхибитор спо-ред третиот степен е земена иста со K_m); K_I е рамнотежна дисо-цијациона константа на комплексот ензим–инхибитор според вториот степен (рамнотежната дисоцијациона константа на тер-нерниот комплекс ензим–инхибитор–супстрат според четвртиот степен е земена иста со K_I). Со анализа на равенката (41) може да се констатира дека брзината на инхибирана реакција со овој тип неконкурентен инхибитор е помала од брзината на неинхи-бирана реакција за односот $1/(1 + C_I / K_I)$. Равенката (41) е вооби-чаената форма за брзински израз за овој тип неконкурентна инхибиција. Вака се однесуваат јоните на тешките метали како што се Pb^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} и други, како и инхибитори кои во присуство на ензим формираат хемиски деривати.

Заклучок за изведениите модели за брзината на инхи-бираниите ензимски реакции, равенките (33), (36)/(37), (39), (40) и

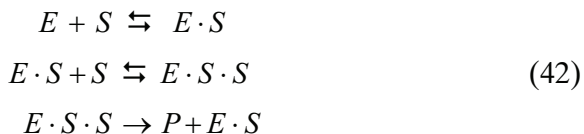
(41), би бил дека тоа се наједноставните модели. Механизмот на инхибиција е многу комплексен за да може лесно да се претстави математички. Затоа се препорачува секогаш да се стартува со покажаните модели и ако разидувањата со експерименталните податоци се многу големи, тогаш да се побара друг модел.

2.3.3. Ензимска реакција со активација

Кога самиот супстрат покажува позитивен ефект врз активноста на ензимот, станува збор за *внaipешина* или *суйсipайна активација*. За активација станува збор и тогаш кога активноста на ензимот зависи од присуството на надворешна супстанција – *кофактор*.

1) Суйсipайна активација

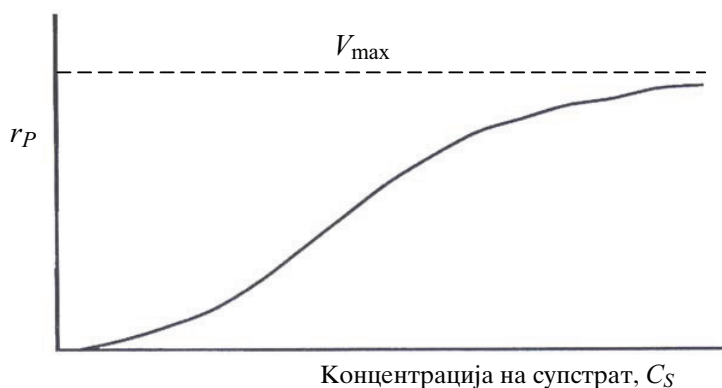
Под *суйсipайна активација* обично се подразбира дека ензимот е со две или повеќе активни места и дека супстратот кој е веќе врзан за едно активно место на ензимот (бинарен комплекс ензим–супстрат) дејствува како поттикнувач на афинитетот на други супстратни молекули да се врзат за други активни места. На овој начин се формираат многу активни тернерни комплекси ензим–супстрат–супстрат, од кои потоа се формира продукт (наспроти супстратната инхибиција кога тернерниот комплекс е неактивен!). Значи, супстратот дејствува како активатор, бидејќи до формирање на продукт се доаѓа преку тернерните комплекси! Механизмот на овој тип ензимски реакции се опишува на сличен начин како супстратната инхибиција, реакционата шема (32), со таа разлика што тернерниот комплекс е тој што се разложува до продукт! Зависноста на брзината на ваква ензимска реакција од концентрацијата на супстратот е сигмоидна крива чие плато е максималната брзина, $V_{\max}$. Една можна реакциона шема е следнава:



Ако за оваа реакциона шема се примени концептот за ограничувачки степен (степените со кои се формираат комплексите се брзи и виртуелно во рамнотежа во однос на бавниот иреверзибилен степен на разложување на тернерниот комплекс), за брзината на ензимската реакција со супстратна активација ќе се добие следнава равенка:

$$r_P = \frac{V_{\max} C_S^2}{K_{m,1}K_{m,2} + K_{m,2}C_S + C_S^2} = \frac{V_{\max} C_S^2}{K_{m,1}K_{m,2} + C_S(K_{m,2} + C_S)}. \quad (43)$$

Во равенката (43) $V_{\max}$ е производ од брзинската константа на третиот степен и вкупната концентрација на ензимот (како во равенката М-М); $K_{m,1}$ и $K_{m,2}$ се рамнотежни дисоцијациони константни на бинарниот и тернерниот комплекс. Кога производот $K_{m,1}K_{m,2}$ е многу мал, брзинскиот израз (43) се трансформира во равенката М-М, а кога концентрацијата на супстрат е многу висока, брзината на реакцијата постигнува максимум еднаков на $V_{\max}$. Ова $V_{\max}$ може да има и повисока вредност од $V_{\max}$ според равенката М-М доколку брзинската константа на разложување на тернерниот комплекс до продукт е повисока од k_3 во равенката (6). При супстратна активација оваа претпоставка е природна бидејќи таква е улогата на супстратот, односно комплексите се реактивни! Равенката (43) графички е претставена на сликата 3.



Сл. 3. Супстратна активација (равенка (43))

2) Ензимска реакција во присуство на кофактор

Уште една специфичност кај многу ензими, за тие да се активираат и да дејствуваат како катализатори, е потребата од присуство на *надворешни сујстанции* – *кофактори*. Кофакторите се непротеински компоненти кои се комбинираат со инаку неактивниот протеин (*примарен ензим, апоензим*), при што се создава каталитички активен комплекс (*холоензим*). Терминот холоензим за комплексот примарен ензим–кофактор го користат биохемичарите. За инженерски цели, понатаму, за холоензим ќе се користи терминот ензим. Кофактори се: 1) некои *метални јони*, на пример Ca^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} или Fe^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} и други, и 2) комплексни органски молекули наречени *коензими* како што се АТР (аденозинтрифосфат), NAD (никотинамид-аденин-динуклеотид) и други. Коензимите дејствуваат како кофактори, но обратното не мора да е точно!

Дејството на кофакторите обопштено може да се опише со механизмот претставен со реакционата шема со шест степени (38), каде што инхибиторот ќе се замени со кофактор A :



Овој механизам ги вклучува степените на создавање бинарни и тернерни комплекси и степените на разложување на комплексите до продукти. За конкретен процес шемата се редуцира соодветно.

Под природна реакциона шема (во смисла на улогата на кофакторот) се подразбира вториот, четвртиот и шестиот степен: 1) најнапред неактивниот ензим E (примарен ензим, апоензим) се активира преку формирање комплекс апоензим–кофактор или тоа е активираниот ензим или холоензим, $E \cdot A$, потоа 2) супстратот се поврзува со активираниот ензим на друго активно

место и се формира тернерен активен комплекс $S \cdot E \cdot A$ и 3) овој комплекс се разложува до продукт P :



Со реакциона шема многу слична на оваа се опишува дејството на вториот супстрат, односно кофакторот во процесот на формирање етанол од ацеталдехид (апоензимот е алкохол-дехидрогеназа, а кофактор е коензимот NAD – никотинамид-аденин-динуклеотид).

Брзинскиот израз базиран на овој тристепен модел за механизам, на пример под претпоставка дека степенот со кој се формира продукт е ограничувачки, додека степените во кои се формираат комплекси се брзи и виртуелно во рамнотежа, ќе се добие во следнава форма:

$$r_P = (-r_S) = \frac{V_{\max} C_A C_S}{K_{m,1} K_{m,2} + K_{m,2} C_A + C_A C_S}. \quad (45)$$

Во брзинскиот израз (45) $V_{\max}$ е производ од брзинската константа за третиот степен и вкупната концентрација на ензимот (како во равенката М-М), но неговото значење на максимална брзина може да се долови кога ќе се земе дека производот $K_{m,1} K_{m,2}$ е многу мал во однос на другите два члена во именителот, $K_{m,1} K_{m,2} \ll (K_{m,2} C_A + C_A C_S)$. Под оваа претпоставка равенката (45) се редуира на равенката М-М; $K_{m,1}$ и $K_{m,2}$ се рамнотежни дисоцијациони константи на бинарниот комплекс примарен ензим–кофактор и на тернерниот комплекс примарен ензим–кофактор–супстрат. Бидејќи и двата комплекса се активни, овие константи се со ниска вредност. Ако така се толкуваат во изразот (45), произлегува дека брзината на ензимската реакција во присуство на кофактор ($K_{m,2} < K_m$), за иста концентрација на супстратот, ќе биде поголема отколку без присуство на кофакторот (спореди со равенката М-М). Формата на кривата $r_P = f(C_S)$ е сигмоидна, како на сликата 3.

Секако дека можат да се изведат и постојат и други модели за ензимска реакција во присуство на надворешни супстанции – коензими, кофактори, чишто математички форми можат да бидат и многу покомплексни. Релацијата помеѓу механизмот на ензимска реакција во присуство на овие супстанции и кинетичкиот израз се воспоставува со обработка на експериментални кинетички податоци.

2.4. Ензимски реактори – дизајн и анализа

Методологијата за дизајн и анализа на ензимските реактори е сосема аналогна на таа за хемиските реактори. Равенките за дизајн на основните модели хемиски реактори – идеален шаржен реактор, континуиран реактор од резервоарски тип со идеално мешање (CSTR) и цевен реактор со клипно течење (PFR), како и полушаржен реактор – исто така се применуваат аналогно. Кога постојат причини работата на ензимскиот реактор да не е како во моделите, се применуваат истите техники со кои се опишуваат и квантифицираат појавите кои се резултат на карактеристиките на мешањето или моделот на протекувањето (види го шестиот дел).

Што се однесува до *изборот на реакторот* во кој ќе се изведува ензимска реакција, со или без присуство на инхибициони или активациони ефекти, тој ќе зависи од тоа дали ензимската реакција се изведува за да се добијат кинетички податоци или пак е индустриски процес со кој се добива одреден продукт со проектирано производство. Каква и да е намената на реакторот, неговиот дизајн или анализата на процесот ќе подразбираат примена на равенката за дизајн на избраниот тип реактор, во која ќе се заменат кинетички изрази со облик како во равенките (20), (25), (33), (36)/(37), (39), (40), (41), (43), (45) или други потврдени со експериментални кинетички мерења.

Во ова поглавје накучо ќе се потсетиме на равенките за дизајн на основните типови реактори и ќе ги комбинираме со посебностите на ензимските реакции, односно со кинетичките изрази за ензимски реакции.

2.4.1. Шаржен реактор со ензимска реакција (кинетика М-М)

За производства кои вклучуваат ензимски реакции и се со мал капацитет, речиси по правило се користат шаржните реактори. Овој тип реактори се, исто така, првиот избор за кинетички испитувања.

За дизајн на реакторот или за обработка на кинетичките податоци добиени во овој тип реактор, потребна е равенката за дизајн на реакторот која ќе се комбинира со кинетичкиот израз (избраната кинетика М-М или друг облик). Основната равенка за дизајн на шаржен реактор, независно каква е реакцијата, е добро познатата диференцијална равенка (втор дел, поглавјата 1.4.1 и 3.2):

$$r_i V = \frac{dn_i}{dt}. \quad (46)$$

Равенката (46) применета на супстрат или продукт како учесници во ензимската реакција, ќе изгледа вака:

$$-\frac{dn_S}{dt} = (-r_S)V \quad (47)$$

или

$$\frac{dn_P}{dt} = r_P V. \quad (48)$$

Со комбинирање на равенката за дизајн (47) и, на пример, брзински израз за ензимска реакција како равенката М-М, се добива вообичаена појдовна диференцијална равенка која ја опишува временската промена на количината или концентрацијата на супстратот во шаржен реактор поради случувањето на ензимската реакција:

$$-\frac{dn_S}{dt} = \frac{V_{\max} C_S}{K_m + C_S} V. \quad (49)$$

Со оглед на фактот дека ензимските реакции се во течна фаза, волуменот на реакционата смеса се зема за константен и може да се внесе под знакот на диференцијалот. Се добива диференцијална равенка преку молската концентрација на супстратот, C_S ,

$$-\frac{dC_S}{dt} = \frac{V_{\max} C_S}{K_m + C_S} \quad (50)$$

Равенката (50) е диференцијален облик на равенката за дизајн на шаржен реактор со ензимска реакција со кинетика М-М.

Решението на равенката (50) се добива по пат на интеграција, за што е потребно да се дефинира почетен услов. Тоа е условот $t = 0$, $C_S = C_{S0}$, а решението е:

$$t = \frac{K_m}{V_{\max}} \ln\left(\frac{C_{S0}}{C_S}\right) + \frac{(C_{S0} - C_S)}{V_{\max}}. \quad (51)$$

Равенката (51) е всушност равенката (28) која беше изведена во поглавјето 2.2.3, но со цел да се покажат начините за определување на кинетичките параметри. Од аспект на дизајн на реакторот, равенката (51) е интегрална форма на равенката за дизајн на шаржен реактор со константен волумен и со ензимска реакција со кинетика М-М. Равенката (51) ќе се употреби за определување на потребното време на реакција за одреден степен на конверзија на супстратот. Волуменот на шаржниот реактор потоа се пресметува од производноста која исто така се задава. Исто како за шаржните реактори за хемиски реакции!

За да ги изразиме равенките (50) или (51) преку степенот на конверзија на супстратот, ќе побараме прв извод (во однос на времето) од изразот

$$X_S \equiv X = \frac{C_{S0} - C_S}{C_{S0}} \quad (52)$$

и ќе комбинираме со равенката (50). Се добиваат следниве две нови форми на равенките за дизајн:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{V_{\max}(1-X)}{K_m + C_{S0}(1-X)} \quad (53)$$

$$t = \frac{K_m}{V_{\max}} \ln \frac{1}{(1-X)} + \frac{C_{S0}}{V_{\max}} X \quad (54)$$

Кога ензимската реакција е со кинетика која се опишува со модел различен од равенката М-М, на пример како равенките (20), (25), (33), (36)/(37), (39), (40), (41), (43), (45) или други потврдени со експериментални кинетички мерења, тогаш тие равенки се заменуваат во равенките за дизајн на шаржен реактор. Но во дадени ситуации можеби е подобро системот со ензимска реакција да се разгледува како мултиреакционен систем базиран на претпоставен механизам. Тогаш наместо со една диференцијална равенка работата на реакторот се претставува со систем од равенки (молските биланси на сите учесници во ензимската реакција согласно со претпоставениот механизам), на пример како равенките (21). Ова е случај кога брзинските и дисоцијационите рамнотежни константи се познати!

2.4.2. PFR со ензимска реакција (кинетика М-М)

За системи со растворен ензим и кога станува збор за големотонажни производства, по правило се избираат цевните реактори. Еден таков пример е хидролизата на скроб.

Кога изборот на реакторот во кој ќе се изведува ензимска реакција е PFR, тогаш сите равенки изведени за шаржен реактор ќе важат и за овој тип реактор. Ова е така затоа што за реакциите во течна фаза волуменот на реакционата смеса во шаржниот реактор и волуменскиот проток во PFR се константи, па времето на реакција во шаржен реактор е еднакво на времето на задржување во PFR (види во вториот дел, поглавјето 5.1). Диференцијалниот и интегралниот облик на равенката за дизајн на PFR изгледаат вака:

$$-\frac{dC_S}{d\tau} = \frac{V_{\max} C_S}{K_m + C_S} \quad (55)$$

$$\tau = \frac{K_m}{V_{\max}} \ln\left(\frac{C_{S0}}{C_S}\right) + \frac{(C_{S0} - C_S)}{V_{\max}} \quad (56)$$

Со примена на равенките (55) или (56) се пресметува волуменското време, односно времето на задржување (исти се, константен волуменски проток!), или пак се пресметува волуме-

нот на PFR потребен за постигнување зададена конверзија на супстрат. Кога второво е случај, тоа значи да ја решиме равенката (55). За таа цел волуменското време ќе го изразиме преку волуменскиот проток и волуменот на реакторот и равенката ќе ја интегрираме земајќи го граничниот услов што го дефинира влезот во реакторот, $V = 0$, $C_S = C_{S0}$:

$$\begin{aligned} v = v_o = \text{const.} : \tau = \frac{V}{v} = \frac{V}{v_o} &\Rightarrow d\tau = \frac{1}{v_o} dV = \frac{C_{S0}}{F_{S0}} dV \\ \frac{dC_S}{dV} &= -\frac{C_{S0}}{F_{S0}} \frac{V_{\max} C_S}{K_m + C_S} \\ \frac{V}{F_{S0}} &= \frac{1}{C_{S0}} \int_{C_{S0}}^{C_S} \frac{dC_S}{\left(\frac{V_{\max} C_S}{K_m + C_S} \right)} \end{aligned} \quad (57)$$

Равенката (57) е интегрирален облик на равенката за дизајн на PFR со ензимска реакција со кинетика М-М.

По забелешките дадени за шаржен реактор во врска со кинетиката на ензимската реакција, се постапува на ист начин и кај PFR: доколку брзината на реакција не се опишува со равенката М-М, друга форма на брзински израз на соодветен начин се заменува во равенката за дизајн на овој тип реактор.

2.4.3. CSTR со ензимска реакција (кинетика М-М)

Реакторите CSTR за ензимски реакции се со многу различни конфигурации зависно од методот што се користи за одржување на потребната концентрација на ензимот во реакторот. Наједноставниот дизајн на реакторот подразбира ензимот континуирано да се доведува и одведува од реакторот со влезната и излезната струја. Ова е случај само тогаш кога ензимот е многу евтин. Други најчесто применувани конфигурации на реакторот се со порозни мембрани, со рецикулација на растворот низ порозен слој со имобилизиран ензим, со поставување „вреќа“ со

ензим околу мешачот и други. Пример за ензимска реакција во CSTR е еден од степените во производството на полусинтетичен пеницилин.

Независно од конфигурацијата на реакторот во кој ќе се изведува ензимска реакција, потребно е да се потсетиме на равенката за дизајн на CSTR, и тоа преку волуменското време кое за системите со константен волумен е еднакво на средното време на задржување (втор дел, поглавје 4.3):

$$\tau = \frac{C_{S0} - C_S}{(-r_S)}. \quad (58)$$

Со комбинирање на равенката за дизајн (58) и равенката М-М се добива:

$$\tau = \frac{(C_{S0} - C_S)(K_m + C_S)}{V_{\max} C_S}. \quad (59)$$

Во равенката (59) C_S е концентрација на супстратот во реакторот и на неговиот излез! *Равенката (59) е равенка за дизајн на CSTR со ензимска реакција со кинетика М-М.* Ако равенката (59) се применува за дизајн на реакторот во кој се изведува ензимска реакција, тоа ќе значи дека се пресметува волумен на реакторот за зададена конверзија на супстратот. Ако пак равенката се применува за обработка на кинетички податоци добиени за овој тип реактор, тогаш може да се примени нејзината линеаризирана форма или пак директно да се користи компјутерска програма со нелинеарна регресиона анализа.

Кога брзината на реакцијата што ќе се изведува во CSTR не се опишува со равенката М-М, тогаш за брзински израз во равенката (58) се заменува соодветна форма изведена за друг механизам на ензимска реакција.

2.4.4. PBR со ензимска реакција

Најбитните причини за примена на системи со имобилизиран ензим се: 1) Додека кај системите со слободни ензими во континуирани реактори дел од ензимот го напушта реакторот и треба да се надоместува, во системите со имобилизирана форма

на ензимот тој останува во реакторот. 2) Имобилизираниите ензими ја задржуваат својата активност многу подолго отколку ензимите во раствор. Со тоа се обезбедува одржливо, континуирано користење на ензимот. 3) Може да се имобилизираат повеќе типови ензими на ист носач на точно одредени позиции, што овие системи ги прави особено погодни за повеќестепени конверзии.

Цевните реактори од колонски тип со фиксен слој имобилизиран ензим веќе имаат неколку примени (изомеризација на глюкоза, селективна хидролиза на пеницилин, селективна реактивна сепарација на рецемични смеси од аминокиселини, хидролиза на сукроза), но се очекуваат и други.

Биохемиските реактори со имобилизиран ензим со модел на протекување на растворот со супстрат клипно течење (значи од типот PBR) нема да бидат разгледувани тука, бидејќи и обликот на равенките за дизајн, и комплексноста на брзинскиот израз, и методологијата на поставување на проблемот се исти. Брзината на површинската реакција главно се претставува со равенката М-М. Ваков брзински израз се користи за да се комбинираат ефектите од трансфер-процесите (надворешната дифузија и дифузијата во пори, односно внатрешна дифузија). Притоа се користат веќе познатите концепти за ефективен коефициент на дифузија, модул на Thiele, фактор на ефективност итн. Во системи во кои може да се занемарат ефектите од трансфер-процесите, ензимскиот PBR би се дизајнирал или неговата работа би се анализираше на ист начин како што е покажано за каталитичките реактори со хемиски реакции со кинетика L-H-H-W (види во четвртиот дел).

2.5. Примери за ензимски реакции и ензимски реактори

Пример 1

Декомпозицијата на 1-кестоза е клучен степен во продукцијата на овошни (фрукто) олигосахариди, кои се наоѓаат во многу видови здрава храна бидејќи се со ниска калоричност и се антикариогени. Кинетиката на декомпозиција на 1-кестоза (суп-

страт, S) во присуство на ензимот β -фруктофуранозидаза е испитувана без и со додаток на надворешен инхибитор (глукоза, I). За зависноста на почетната брзина на реакцијата од почетната концентрација на супстратот се добиени следниве резултати:

а) Без присуство на глукоза:

C_{So} , g/l	66,7	100	150	200	250	325	500
$(-r_S)_o$, (g/l)/h	4,4	6,9	10,0	10,6	13,3	16,6	18,1

Претпоставувајќи дека во овие услови кинетиката на декомпозиција се опишува со моделот на Michaelis-Menten, да се определат вредностите на параметрите $V_{\max}$ и K_m со примена на графикот на Lineweaver-Burk (линеарна регресија). Потоа вредностите на овие параметри, поради споредба, да се определат и со примена на нелинеарна регресиона анализа.

Забелешка: за параметрите М-М изворно се цитирани следниве вредности: $V_{\max} = 30,7$ (g/l)/h; $K_m = 349,5$ g/l.

б) Со присуство на глукоза со концентрација $C_I = 100$ g/l:

C_{So} , g/l	75,0	100	150	225	325	500
$(-r_S)_o$, (g/l)/h	1,5	2,3	3,0	4,0	6,2	8,6

Претпоставувајќи дека глукозата се однесува како конкурентен инхибитор, со пресметаните вредности за $V_{\max}$ и K_m од решението под а), земајќи дека станува збор за компетитивна инхибиција, да се определи вредноста на инхибиционата константа K_2 во равенката (39).

Решение:

а) Постапките за определување на параметрите М-М со примена на графикот на Lineweaver-Burk и линеарната регресиона анализа се исти:

1) За примена на графикот на Lineweaver-Burk равенката (15) се пишува во линеарна форма. Тоа е равенката,

$$\frac{1}{(-r_S)_o} = \frac{1}{V_{\max}} + \frac{K_m}{V_{\max}} \frac{1}{C_{So}} = f\left(\frac{1}{C_{So}}\right). \quad (26)$$

Потоа се бараат реципрочните вредности од мерените податоци и се составува табела:

$1/C_{So}, (1/g)$	0,015	0,01	0,0067	0,005	0,004	0,002	0,00307
$1/(-r_S)_o, (l \cdot h)/g$	0,227	0,145	0,10	0,0943	0,0752	0,0602	0,0552

Со податоците од оваа табела се црта графикот на Lineweaver-Burk, $\frac{1}{(-r_S)_o} = f\left(\frac{1}{C_{So}}\right)$. Вредностите на параметрите на Michaelis-Menten се определуваат со читање на вредностите за отсечокот $1/V_{\max}$ и наклонот $K_m/V_{\max}$ на правата од графикот.

2) За примена на линеарна регресија равенката (26) ја пишуваме во обликот:

$$Y = a_o + a_1 X,$$

$$\text{каде што се: } Y = \frac{1}{(-r_S)_o}; \quad X = \frac{1}{C_{So}}; \quad a_o = \frac{1}{V_{\max}}; \quad a_1 = \frac{K_m}{V_{\max}}.$$

Со софтверскиот пакет POLYMATH се добиени следниве податоци:

$$Y = 0,0222 + 13,143 X; \quad R^2 = 0,985$$

$$a_o = \frac{1}{V_{\max}} = 0,0222 \Rightarrow V_{\max} = 45,045 \text{ (g/l)/h}$$

$$a_1 = \frac{K_m}{V_{\max}} = 13,143 \Rightarrow K_m = 13,143 \cdot 45,045 = 592,02 \text{ g/l}$$

Со податоците добиени со линеарна регресија на експерименталните резултати е нацртан Lineweaver-Burk-овиот график (график 1).

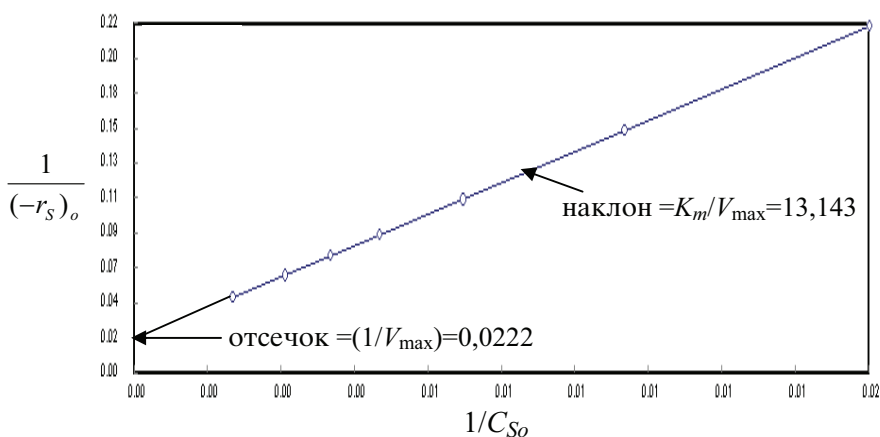


График 1. Lineweaver-Burk-ов график

3) Ако сакаме параметрите М-М да ги определиме со примена на нелинеарна регресија, тогаш равенката (15) ќе ја употребиме во нејзината основна форма,

$$(-r_s)_o = \frac{k_3 C_{Eo} C_{So}}{K_m + C_{So}} = \frac{V_{\max} C_{So}}{K_m + C_{So}}. \quad (15)$$

На пример, ако ја користиме нелинеарната регресија од софтверскиот пакет POLYMATH, треба да составиме табела со зададените мерени податоци за почетната брзина и почетната концентрација на супстратот, а равенката (15) да ја внесеме како модел. За параметрите М-М се добиваат следниве оптимални вредности:

$$V_{\max} = 32,4409 \text{ (g/l)/h}$$

$$K_m = 364,4457 \text{ g/l}$$

Споредбата на експерименталната крива $(-r_s)_o = f(C_{So})$ и пресметаната со добиените податоци за $V_{\max}$ и K_m е дадена на графикот 2.

Со споредба на резултатите за $V_{\max}$ и K_m добиени со двете постапки се констатира следново: 1) Резултатите добиени со линеарна и со нелинеарна регресија се разликуваат речиси за 60% кај K_m и 40% кај $V_{\max}$! 2) Како оптимални се земаат вред-

ностите добиени со нелинеарна регресија. Овие вредности се колку и изворно цитираните.

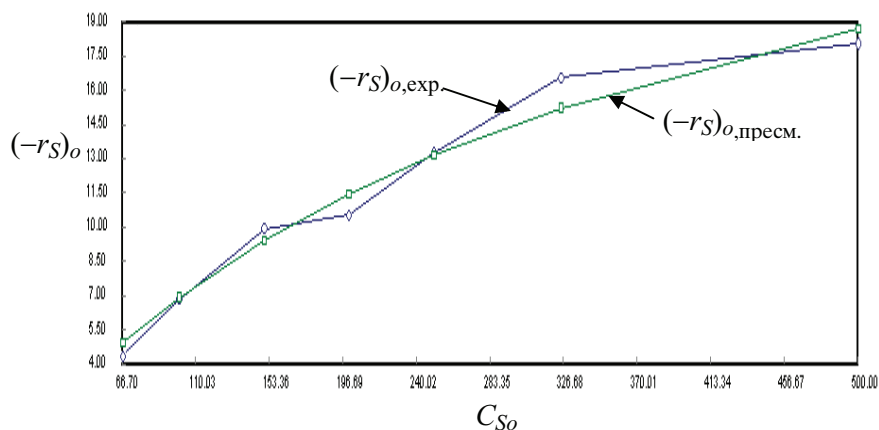


График 2. Споредба на експерименталната и пресметаната крива $(-r_S)_o = f(C_{S_o})$

б) Податоците добиени во присуство на инхибитор (глюкоза) ќе ги обработиме со примена на нелинеарна регресиона анализа. Како моделна, согласно со претпоставката за конкурентна инхибиција, ќе ја користиме равенката (39),

$$r_P = \frac{V_{\max} C_S}{C_S + K_m' (1 + C_I / K_2)} \quad (39)$$

Ако за изведување на равенката (39) се користи приодот со ограничувачки степен, константата K_m' станува иста со K_m од равенката М-М. Според тоа, како модел за нелинеарна регресиона анализа ќе ја користиме равенката:

$$r_P = \frac{V_{\max} C_S}{C_S + K_m (1 + C_I / K_2)}$$

Бидејќи експерименталните податоци се однесуваат на почетни брзини, оваа равенка ќе ја препишеме во таа смисла:

$$(-r_S)_o = \frac{V_{\max} C_{S_o}}{C_{S_o} + K_m (1 + C_I / K_2)} \quad (\text{модел})$$

Нелинеарната регресија можеме да ја изведеме на два начина: 1) да се определи оптималната вредност на K_2 со веќе пресметантите за K_m и $V_{\max}$ во решението под а); 2) да се нагодуваат сите три константи во моделот.

Со првиот начин за K_2 , со коефициент на корелација $R^2 = 0,992$, се добива следната оптимална вредност:

$$K_2 = 34,479 \text{ g/l.}$$

Со вториот начин, со коефициент на корелација $R^2 = 0,993$, за трите константи се добиваат следниве оптимални вредности:

$$V_{\max} = 45,002 \text{ (g/l)/h}$$

$$K_m = 353,445 \text{ g/l}$$

$$K_2 = 20,127 \text{ g/l}$$

Бидејќи примарниот ефект на инхибиторот врз ензимската активност е во зголемувањето на вредноста K_m на неинхибирана реакција, тоа значи дека е посигурно за K_2 да се усвои вредноста $K_2 = 34,479 \text{ g/l}$.

За да ја трансформираме моделната равенка во облик на равенката М-М, со цел да ги споредиме вредностите за константата K_m , ја вршиме следнава замена на членот во именителот:

$$K_m(1 + C_I / K_2) = K_{m,KI} = 364,4457(1 + 100 / 34,479) = 1421,453 \text{ g/l}$$

$$(-r_S)_{o,KI} = \frac{V_{\max} C_{So}}{C_{So} + K_m(1 + C_I / K_2)} = \frac{V_{\max} C_{So}}{K_{m,KI} + C_{So}} = \frac{32,4409 C_{So}}{1421,453 + C_{So}}$$

Оваа равенка ја споредуваме со равенката М-М (брзина на неинхибирана реакција):

$$(-r_S)_o = \frac{k_3 C_{Eo} C_{So}}{K_m + C_{So}} = \frac{V_{\max} C_{So}}{K_m + C_{So}} = \frac{32,4409 C_{So}}{364,4457 + C_{So}}.$$

Ефектот од присутниот инхибитор (глюкоза) врз брзината на ензимската реакција декомпозиција на 1-кестоза е очигледен! Што ќе се случи ако се намали концентрацијата на инхибиторот?

Пример 2

За хидролиза на сукроза (S) во присуство на ензимот инвертаза со вкупна (почетна) концентрација $C_{Eo} = 1 \cdot 10^{-5}$ mol/l, на одредена температура во шаржен реактор се добиени следниве резултати:

t (h)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
C_{So} , (mmol/l)	1	0,84	0,68	0,53	0,38	0,27	0,16	0,09	0,04	0,018	0,006	0,0025

Да се покаже дека со овие резултати брзината на хидролиза на сукроза се опишува со равенката М-М.

Решение:

Во овој проблем со кинетичките испитувања во шаржен реактор се мерени податоците за концентрација и време. Затоа за обработка на податоците можеме да користиме:

1) линеарна регресија за која модел ќе биде линеаризираната форма на интегрираната равенка на молскиот биланс на сукроза во шаржен реактор, а тоа е равенката

$$\frac{\ln(C_S / C_{So})}{C_{So} - C_S} = \frac{1}{K_m} - \frac{V_{\max}}{K_m} \frac{t}{C_{So} - C_S}, \quad (29)$$

или

2) нелинеарна регресија на интегрираната равенка на молскиот биланс, односно равенката

$$\ln(C_{So} / C_S) + \frac{1}{K_m} (C_{So} - C_S) = \frac{V_{\max}}{K_m} t. \quad (28)$$

Се добиваат следниве резултати:

1) Линеарна регресија:

Прво, равенката (29) ја пишуваме во облик:

$$Y = a_0 + a_1 X \quad (\text{модел})$$

$$Y = \frac{1}{t} \ln(C_{So} / C_S); X = \frac{C_{So} - C_S}{t}; a_o = \frac{V_{\max}}{K_m}; a_1 = -\frac{1}{K_m}.$$

Потоа, согласно со моделната равенка и мерените податоци, се составува табела:

X	0,16	0,16	0,157	0,155	0,146	0,14	0,13	0,12	0,109	0,0994	0,0907
Y	0,174	0,193	0,211	0,242	0,262	0,3054	0,344	0,402	0,4464	0,5116	0,5447

Овие податоци се табелираат во солверот со линеарна регресија од POLYMATH, а добиените резултати во нумеричка и графичка форма се:

$$Y = 0,9998 - 5,0005 X; R^2 = 0,9955$$

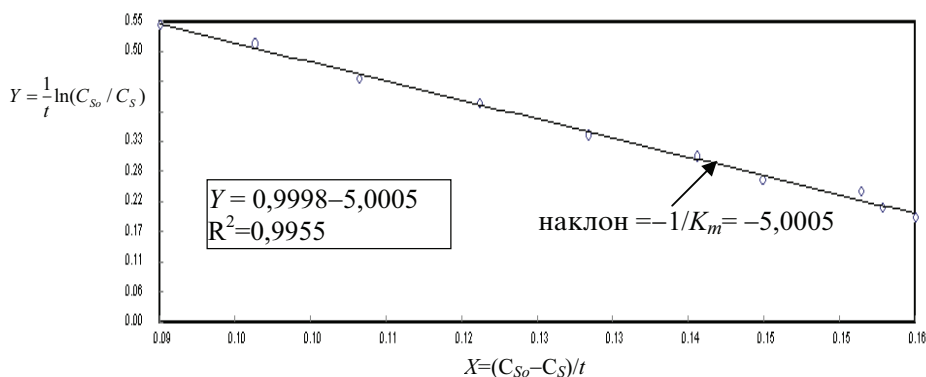
$$a_1 = -\frac{1}{K_m} = -5,0005 \Rightarrow K_m = 0,2 \text{ mmol/l}$$

$$a_o = \frac{V_{\max}}{K_m} = 0,9998 \Rightarrow V_{\max} = 0,9998 \cdot 0,2 = 0,2 \text{ (mmol/l)/h}$$

Вредноста на брзинската константа за иреверзибилниот степен на разложување на комплексот ензим–супстрат до продукт е:

$$V_{\max} = k_P C_{Eo} \Rightarrow k_P = \frac{0,2 \cdot 10^{-3} \text{ (mol/(l} \cdot \text{h))}}{1 \cdot 10^{-5} \text{ (mol/l)}} = 20 \text{ h}^{-1}.$$

Графикот на Lineweaver-Burk согласно со моделната равенка е нацртан со пресметаната права од линеарната регресија:



2) Нелинеарна регресија:

Интегрираната равенка на молскиот биланс на супстратот, равенката (28), се зема како модел во програмата со нелинеарна регресија во POLYMATH. Единствено што треба да се направи со оваа равенка е експлицитно да се изрази преку времето или концентрацијата. Првото е поедноставно:

$$t = \frac{K_m}{V_{\max}} \ln(C_{S0} / C_S) + \frac{1}{V_{\max}} (C_{S0} - C_S). \quad (\text{модел})$$

Оптималните вредности за параметрите М-М со коефициент на корелација $R^2 = 0,9998$ се следниве:

$$V_{\max} = 0,1996 \text{ (mmol/l)/h}$$

$$K_m = 0,19899 \text{ mmol/l}$$

Како што може од добиените резултати да се види, двете постапки даваат речиси исти вредности за параметрите М-М. Ова е веројатно случај кога моделот е многу реалистичен.

Пример 3

Ензимската реакција на уреа (супстрат, S) во присуство на ензимот уреаза, во воден раствор со голем вишок на вода, претставува хомогена катализа чија кинетика се опишува со равенката М-М (20). Продукти на реакцијата се амонијак и јаглероддиоксид.

Вредностите на параметрите М-М определени преку обработка на кинетички податоци добиени со почетна концентрација на ензимот од $C_{E0} = 5 \text{ g/dm}^3$ се:

$$V_{\max} = 1,33 \text{ (mol/dm}^3\text{)/s и } K_m = 0,0266 \text{ mol/dm}^3.$$

Ако реакцијата се изведува во шаржен реактор, да се пресмета времето потребно за 80% конверзија на супстратот. Реакторот се полни со воден раствор со почетни концентрации на уреата и ензимот од $C_{S0} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ и $C_{E0} = 0,001 \text{ g/dm}^3$.

Решение:

Времето потребно за 80% конверзија на уреата се пресметува со решавање на равенката за дизајн на шаржен реактор

применета на супстратот. За кинетиката М-М тоа е равенката (50),

$$-\frac{dC_S}{dt} = \frac{V_{\max} C_S}{K_m + C_S}, \quad (50)$$

или нејзиниот интегрален облик, равенката (51),

$$t = \frac{K_m}{V_{\max}} \ln\left(\frac{C_{So}}{C_S}\right) + \frac{(C_{So} - C_S)}{V_{\max}}, \quad (51)$$

или пак соодветните равенки изразени преку степенот на конверзија на супстратот,

$$\frac{dX}{dt} = \frac{V_{\max} (1 - X)}{K_m + C_{So} (1 - X)}, \quad (53)$$

$$t = \frac{K_m}{V_{\max}} \ln \frac{1}{(1 - X)} + \frac{C_{So}}{V_{\max}} X. \quad (54)$$

Која било равенка за дизајн да биде применета, најнапред треба да се потсетиме дека од параметрите М-М само максималната брзина зависи од почетната или вкупната концентрација на ензимот. Бидејќи податокот за $V_{\max}$ е познат за почетната концентрација на ензимот од $C_{Eo} = 5 \text{ g/dm}^3$, додека реакторот ќе работи со воден раствор со почетна концентрација на ензимот од $C_{Eo} = 0,001 \text{ g/dm}^3$, потребно е претходно да се пресмета нова вредност за максималната брзина. Еве како:

$$V_{\max,1} = k_3 C_W C_{Eo,1} = k_3' C_{Eo,1} = 1,33$$

$$V_{\max,2} = k_3 C_W C_{Eo,2} = k_3' C_{Eo,2}$$

$$V_{\max,2} = V_{\max,1} \frac{C_{Eo,2}}{C_{Eo,1}} = 1,33 \frac{0,001}{5} = 2,66 \cdot 10^{-4} \text{ (mol/dm}^3\text{)/s.}$$

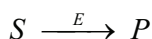
Ако ја избереме равенката (54), сè што треба да направиме е во таа равенка да ги замениме:

$$V_{\max} \equiv V_{\max,2} = 2,66 \cdot 10^{-4} \text{ (mol/dm}^3\text{)/s, } K_m = 0,0266 \text{ mol/dm}^3 \text{ и } X = 0,8.$$

Решението е дека реакторот треба да работи 461,7 секунди за под дадените услови да се постигнат 80% конверзија на уреата.

Пример 4

Со кинетички испитувања на ензимската реакција



се покажало дека таа се одвива според механизмот на супстратна инхибиција. Изразот за брзината на реакцијата е со облик како равенката (33),

$$r_P = (-r_S) = \frac{V_{\max} C_S}{K_m + C_S + (C_S^2 / K_2)} \quad (33)$$

$$(-r_S) = \frac{0,617 C_S}{4,699 + C_S + (C_S^2 / 3,162)} \text{ (mmol/l)/min} \quad (1)$$

1) Ако оваа реакција се изведува во CSTR со волумен $V = 1000$ литри, со влезна струја со волуменски проток и концентрација на супстрат од $\nu_o = 3,2$ l/min и $C_{So} = 50$ mmol/l соодветно, да се пресмета излезниот ефект од реакторот.

2) Ако се покаже дека решението под 1 е повеќекратно (повеќе стационарни состојби), да се коментираат сите решенија и да се покаже како ќе се обезбеди стабилна работа на реакторот со највисока конверзија на супстратот.

Решение:

1) Бидејќи располагаме со готов брзински израз, овој проблем ќе го решиме со директна примена на равенката (1) во равенката за дизајн на CSTR (58):

$$\tau = \frac{C_{So} - C_S}{(-r_S)} \quad (58)$$

$$\tau \frac{0,617 C_S}{4,699 + C_S + (C_S^2 / 3,162)} = (C_{So} - C_S) \quad (2)$$

Очигледно е дека средувањето на равенката (2) ќе резултира во кубна равенка. Ова значи дека се можни три решенија – три стационарни состојби на CSTR!

Наместо равенката (2) да ја трансформираме во кубна равенка, решението за излезниот ефект од реакторот ќе го побараме по графички пат. За таа цел се цртаат две криви: 1) кривата $(-r_S)_1 = f_1(C_S)$ од кинетиката (кинетичка крива – равенката (1)), 2) кривата $(-r_S)_2 = f_2(C_S)$ од равенката за дизајн (58):

$$(-r_S) = \frac{C_{S0}}{\tau} - \frac{1}{\tau} C_S \equiv (-r_S)_2 = f_2(C_S) \quad (3)$$

$$\tau = \frac{V}{v_o} = \frac{1000(\text{l})}{3,2(\text{l/min})} = 312,5 \text{ min}$$

и во пресеците на кривите ќе се прочитаат излезните концентрации на супстратот од реакторот (види во вториот дел, поглавјата 4 и 6).

За евалуација на кривите можеме да користиме компјутерска програма за нелинеарни равенки или равенките (1) и (3) да се решаваат постапно за поединечни вредности на C_S . Која и да е техниката, во интервалот за концентрација на супстрат од 0 до 50 mmol/l се евалуираат кривите $(-r_S)_1 = f_1(C_S)$ и $(-r_S)_2 = f_2(C_S)$. Решението добиено со примена на софтверскиот пакет *E-Z Solve* е претставено на графикот 1.

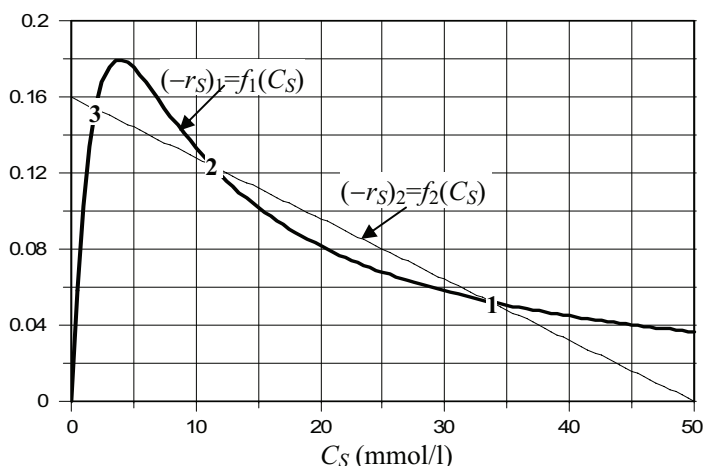


График 1. Кривите $(-r_S)_1 = f_1(C_S)$ и $(-r_S)_2 = f_2(C_S)$

Како што се гледа, се добиваат три решенија, односно три стационарни состојби на реакторот. Според тоа, излезната концентрација на супстратот може да биде:

$$C_{S,1} = 33,61 \text{ (} X_1 = 32,78\%)$$

$$C_{S,2} = 11,25 \text{ (} X_2 = 77,5\%)$$

$$C_{S,3} = 1,964 \text{ (} X_3 = 96,07\%)$$

Кое од овие решенија ја претставува работата на реакторот, кои се стабилни, а кои нестабилни стационарни состојби на реакторот, не е можно да се каже само врз основа на оваа анализа. Бидејќи не ги знаеме топлинските ефекти од реакцијата, единствено останува да се анализира транзициониот период на работата на реакторот.

2) Транзициониот (нестационарен) период на работа на CSTR го подразбира периодот од почетокот на неговата работа до постигнување стационарна состојба. Бидејќи со решението под 1) видовме дека се добиваат три стационарни состојби, сега ќе ја решаваме равенката за дизајн на нестационарен CSTR, и тоа за различни почетни услови во однос на концентрацијата на супстратот, бидејќи тоа е единствениот услов што можеме да го менуваме. Почетната, односно иницијална, концентрација на супстратот не мора да е колку неговата влезна концентрација.

Равенката за дизајн на нестационарен CSTR е равенката (156) (втор дел, поглавје 8.1). Напишана во однос на супстратот ќе изгледа вака:

$$\frac{dC_S}{dt} = \frac{F_{S0} - F_S}{V} + r_S. \quad (4)$$

Во равенката (4) молските протоци на супстрат се изразуваат преку молската концентрација и волуменскиот проток (познат, константен, реакција во течна фаза!). Волуменот на реакторот е исто така познат, а за r_S се заменува равенката (1).

Диференцијалната равенка (4) се решава за почетен услов $t = 0$, $C_S = C_{Si}$. Овој почетен услов ќе се менува од $C_{Si} = 0$, кога реакторот на почетокот се полни само со растворувач, до

$C_{Si} \geq 50 \text{ mmol/l}$, кога реакторот се полни со раствор со различни концентрации на супстрат. $C_{Si} = 50 \text{ mmol/l}$ е условот кога реакторот се полни со раствор со иста концентрација на супстрат како влезната.

За временската промена на концентрацијата на супстратот, $C_S = f(t)$ (за различни иницијални концентрации), од почетокот на работата на реакторот, па сè до постигнување стационарна состојба, се добиени резултатите прикажани на графикот 2.

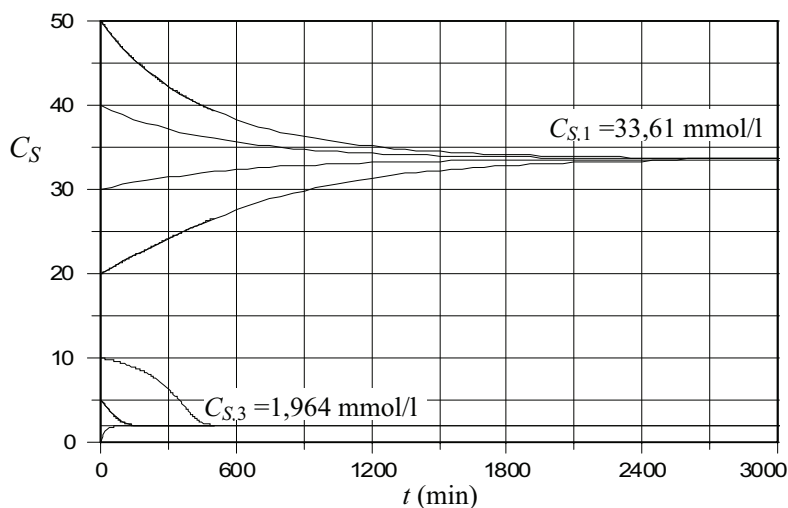


График 2. Временска промена на концентрацијата на супстрат, $C_S = f(t)$, за различни иницијални концентрации

Како што може да се види од графикот, се добиваат само две стационарни состојби, со највисока и со најниска излезна концентрација на супстрат. Со решението под 1, добиено само со анализа на стационарната работа на реакторот, се добиени три стационарни состојби! Ова значи дека работата на реакторот со испитуваната ензимска реакција се карактеризира со две стабилни стационарни состојби (пресеките во точките 1 и 3 на графикот за зависноста $(-r_S) = f(C_S)$) и со една нестабилна стационарна состојба (пресекот во точката 2).

Одговорот на прашањето која е највисоката можна излез-на конверзија на супстрат од овој CSTR е: Реакторот својата работа треба да ја започне, односно треба да се наполни со раствор со иницијална концентрација на супстрат $C_{Si} \leq 10 \text{ mmol/l}$. Ако на почетокот реакторот се наполни со чист растворувач, $C_{Si} = 0$, неговата работа брзо се стационарира, за околу 100 минути, и тоа со висок излезен ефект, односно со висока конверзија на супстрат, $C_{S,3} = 1,964 \text{ mmol/l}$, односно $X_3 = 96,07\%$.

Пример 5

Глуконска киселина се произведува со оксидација на глюкоза во присуство на ензимот глюкооксидаза. Се покажало дека во двофазниот систем, раствор на глюкоза и кислород во гасна фаза, реакцијата се одвива во течната фаза и дека брзината на реакцијата ја следи Michaelis-Menten-овата кинетика,

$$\begin{aligned} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 0,5\text{O}_2 &\rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7 \\ (G + 0,5\text{O}_2 &\rightarrow P) \\ r_P = (-r_S) &= \frac{V_{\max} C_G}{K_m + C_G} \end{aligned} \quad (1)$$

Бидејќи во системот се присутни два супстрата, глюкоза и кислород, параметрите М-М зависат од концентрациите и на двата супстрата. Но се покажало, исто така, дека брзината на реакцијата е од псевдопрв ред во однос на концентрацијата на глюкоза во услови кога концентрацијата на кислородот (преку неговиот парцијален притисок) се одржува константна, а концентрацијата на глюкозата е ниска. Равенката (1) се упростува на,

$$r_P = (-r_G) = k C_G \text{ (mol/l)/h.} \quad (2)$$

Во равенката (2) C_G е молска концентрацијата на глюкоза и се изразува во mol/l, додека брзинската константа k на 37°C има вредност $k = V_{\max} / K_m = 0,016 \text{ h}^{-1}$.

Ако за ова производство се избере шаржен реактор, а треба да биде задоволен условот концентрацијата на глукозата да се одржува ниска, тоа значи дека глукозата не би смеео во реакторот да се додаде одеднаш. Но може да се направи следново: 1) На почетокот шаржниот реактор со волумен од 100 литри да се наполни со раствор со 0,05 мола глукоза. Реакцијата да се одвива изотермно на 37°C со таков континуиран проток на кислород (барботира низ растворот) за неговиот парцијален притисок да се одржува константен. 2) На секои 144 часа, во текот на 30 дена, во реакторот ќе се додава свежа глукоза во цврста фаза во количина од 0,045 мола. На овој начин волуменот на растворот во реакторот практично нема да се менува. 3) Повременото и во еднакви временски интервали додавање глукоза работата на реакторот ја прави полушаржна. Од друга страна, континуираното додавање на кислородот работата на реакторот ја прави полуконтинуирана! Меѓутоа, константниот парцијален притисок на кислородот, со кој се одржува константна неговата молска концентрација, работата на реакторот, сепак, во целина ја прави полушаржна.

1) Да се пресметаат и графички да се претстават молските концентрации на глукозата и глуконската киселина на почетокот и на крајот на секој интервал.

2) Да се повтори решението под 1, но со следниве промени:

а) за брзината на реакцијата да се примени равенката (1) со $V_{\max} = 5,8 \cdot 10^{-5} \text{ (mol/l)/h}$ и $K_m = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$,

б) на почетокот реакторот да се наполни со раствор со 0,35 мола глукоза,

в) на секои 144 часа, во текот од 30 дена, во реакторот ќе се додава свежа глукоза во цврста фаза во количина од 0,28 мола.

Решение:

1) За решавање на овој пример ќе биде доволна равенката за дизајн на шаржен реактор применета на глукозата. Ова е така затоа што брзината на реакција е функција само од концентрацијата на глукоза. Земајќи дека волуменот на растворот нема да

се менува со текот на работата на реакторот, равенката што треба да се решава е:

$$-\frac{dC_G}{dt} = k C_G. \quad (3)$$

Равенката (3) треба да се решава за секој интервал на додавање свежа глукоза. Бројот на интервали во текот на 30 дена е $30 \cdot 24 / 144 = 5$. Значи, на почетокот се додаваат 0,05 мола глукоза, потоа уште четири пати се додаваат по 0,045 мола глукоза. Во реакторот во текот на 30 дена вкупно ќе се додадат 0,23 мола глукоза.

Првиот интервал, или циклус на работа на реакторот, е од почетокот на работата до 144-тиот час. Почетен услов за решавање на равенката (3) за првиот циклус е:

$$t = 0, C_{Go} = \frac{n_{Go}}{V} = \frac{0,05 \text{ mol}}{100 \text{ lit.}} = 0,0005 \text{ mol/l} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \equiv C_{Go,1}.$$

Решението на равенката (3) е:

$$C_{G,1} = C_{Go,1} \exp(-kt). \quad (4)$$

Концентрациите на глюкозата и глюконската киселина на крајот од првиот циклус ($t = 144 \text{ h}$) се:

$$\begin{aligned} C_{G,1} &= 5 \cdot 10^{-4} \exp(-0,016 \cdot 144) = 4,99 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} \\ C_{P,1} &= -(\Delta C_G)_1 = C_{Go,1} - C_{G,1} = 5 \cdot 10^{-4} - 4,99 \cdot 10^{-5} \\ C_{P,1} &= 45,01 \cdot 10^{-5} \equiv 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \end{aligned}$$

Вториот интервал, или циклус, започнува во времето $t_{o,2} = 144 \text{ h}$ и трае до $t_2 = 288 \text{ h}$. Решението на равенката (3) е:

$$C_{G,2} = C_{Go,2} \exp[-k(t_2 - t_{o,2})] = C_{Go,2} \exp(-k \cdot 144). \quad (5)$$

Во равенката (5) $C_{Go,2}$ е концентрација на глюкозата на почетокот на вториот циклус и таа е еднаква на концентрацијата на крајот на првиот циклус зголемена за концентрација што ќе се пресмета со додадената количина свежа глукоза:

$$C_{Go,2} = C_{G,1} + \frac{n_{G, \text{додадена}}}{V} = 4,99 \cdot 10^{-5} + \frac{0,045}{100} = 4,999 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l.}$$

За концентрациите на глюкозата и глюконската киселина на крајот од вториот циклус ($t = 288 \text{ h}$) се пресметуваат следниве вредности:

$$C_{G,2} = 4,999 \cdot 10^{-4} \exp(-0,016 \cdot 144) = 4,99 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$C_{P,2} = C_{P,1} + (-(\Delta C_G)_2) = C_{P,1} + (C_{Go,2} - C_{G,2})$$

$$C_{P,2} = 4,5 \cdot 10^{-4} + (4,999 \cdot 10^{-4} - 4,99 \cdot 10^{-5}) \equiv 9,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Третиот интервал, или циклус, започнува во времето $t_{0,3} = 288 \text{ h}$ и трае до $t_3 = 432 \text{ h}$. Решението на равенката (3) е:

$$C_{G,3} = C_{Go,3} \exp[-k(t_3 - t_{0,3})] = C_{Go,3} \exp(-k \cdot 144). \quad (6)$$

Концентрацијата на глюкозата на почетокот на третиот циклус, $C_{Go,3}$, е еднаква на концентрацијата на крајот на вториот циклус зголемена за концентрација што ќе се пресмета со втората додадена количина свежа глюкоза:

$$C_{Go,3} = C_{G,2} + \frac{n_{G, \text{додадена}}}{V} = 4,99 \cdot 10^{-5} + \frac{0,045}{100} = 4,999 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l.}$$

За концентрациите на глюкозата и глюконската киселина на крајот од третиот циклус ($t = 432 \text{ h}$) се пресметуваат следниве вредности:

$$C_{G,3} = 4,999 \cdot 10^{-4} \exp(-0,016 \cdot 144) = 4,99 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$C_{P,3} = C_{P,2} + (-(\Delta C_G)_3) = C_{P,2} + (C_{Go,3} - C_{G,3})$$

$$C_{P,3} = 9,0 \cdot 10^{-4} + (4,999 \cdot 10^{-4} - 4,99 \cdot 10^{-5}) \equiv 13,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

итн., сè до крајот на петтиот циклус, односно до крајот на 30-тиот ден.

Сите резултати заедно се дадени во табелата 1. Графичкиот приказ на резултатите е направен со користење на софтверскиот пакет *E-Z Solve* и е даден на графикот 1.

Табела 1

Интервал (циклус)	Почеток на циклус			Крај на циклус		
	$t_{o,i}$ (h)	$10^4 C_{Go,i}$	$10^4 C_{Po,i}$	t_i (h)	$10^5 C_{G,i}$	$10^4 C_{P,i}$
		(mol/l)			(mol/l)	
1	0	5	0	144	4,99	4,50
2	144	4,999	4,5	288	4,99	9,00
3	288	4,999	9,0	432	4,99	13,50
4	432	4,999	13,5	576	4,99	18,00
5	576	4,999	18,0	720	4,99	22,50

Зависноста $C_G(t)$ изгледа како запците од пила: во секој циклус експоненцијално опаѓа, а периодично на секои 144 часа виртуелно се враќа на почетната вредност. $C_P(t)$ е претставена со серија растечки криви кои се прекинуваат во времињата кога се додава свежа глюкоза.

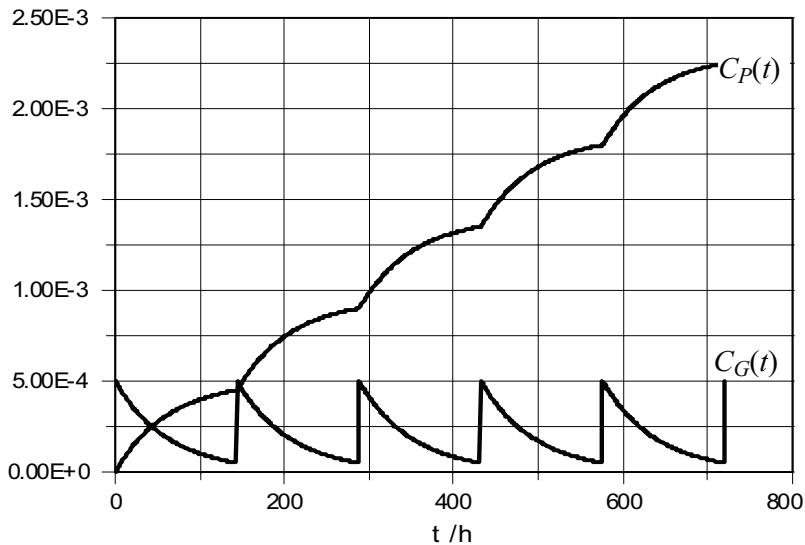


График 1. Решението под 1)

2) За решавање на овој дел од примеров ќе ја користиме равенката за дизајн на шаржен реактор со кинетика М-М, равенката (50):

$$-\frac{dC_S}{dt} = \frac{V_{\max} C_S}{K_m + C_S}. \quad (50)$$

Оваа равенка применета на глюкозата и со внесени зададените податоци за параметрите М-М, ќе биде подготвена за решавање,

$$-\frac{dC_G}{dt} = \frac{5,8 \cdot 10^{-5} C_G}{3,6 \cdot 10^{-3} + C_G}. \quad (7)$$

Равенката (7) се решава за секој интервал на додавање свежа глюкоза. Исто како во првиот дел од овој пример, бројот на интервали во текот на 30 дена е 5, но на почетокот во реакторот се додаваат 0,35 мола глюкоза, а на секои наредни 144 часа се додаваат по 0,28 мола свежа глюкоза.

Решението на равенката (7) за почетен услов

$$t = 0, \quad C_G = C_{Go},$$

всушност е равенката (51). Применета на глюкозата ќе изгледа вака:

$$t = \frac{K_m}{V_{\max}} \ln\left(\frac{C_{Go}}{C_G}\right) + \frac{(C_{Go} - C_G)}{V_{\max}}. \quad (8)$$

Равенките (7) и (8) ќе се употребат за пресметување на почетните и крајните концентрации на глюкозата и глуконската киселина за секој циклус на начин како што беа користени равенките (3) и (4). Но решавањето на равенката (8) за пресметување на крајната концентрација на глюкозата по секој циклус не е едноставно. Затоа солверот за нелинеарни равенки од POLYMATH или од некој друг софтверски пакет би бил од помош.

Резултатите прикажани во табелата 2 и на графикот 2 се добиени со користење на софтверскиот пакет *E-Z Solve*.

Табела 2

Интервал (циклус)	Почеток на циклус			Крај на циклус		
	$t_{o,i}$ (h)	$C_{Go,i}$	$C_{Po,i}$	t_i (h)	$C_{G,i}$	$C_{P,i}$
		(mol/l)			(mol/l)	
1	0	0,0035	0	144	0,00075	0,00275
2	144	0,00355	0,00275	288	0,00076	0,00553
3	288	0,00355	0,00553	432	0,00077	0,00833
4	432	0,00355	0,00833	576	0,00077	0,01114
5	576	0,00355	0,01114	720	0,00077	0,01393

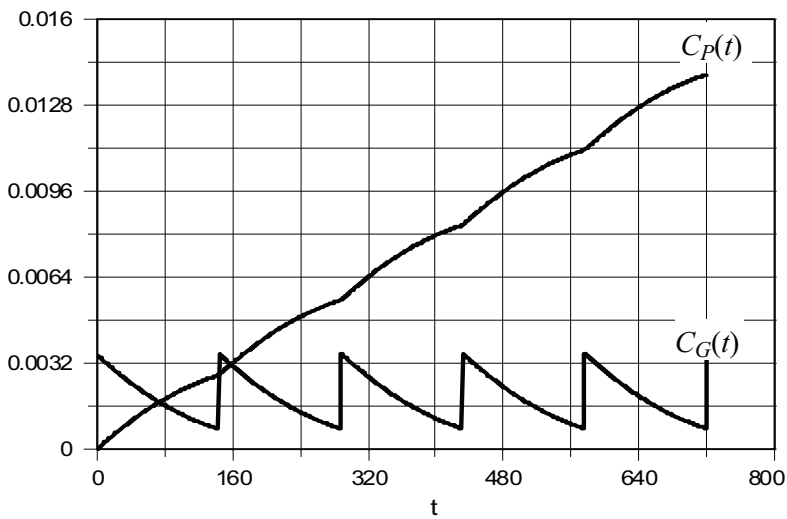


График 2. Решението под 2)

И во случајов со кинетиката М-М зависноста $C_G(t)$ изгледа како запците од пила, но во секој циклус опаѓа согласно со равенката (8) враќајќи се виртуелно на почетната вредност на секои 144 часа. $C_P(t)$ е речиси права линија, за разлика од случајот со кинетиката од псевдопрв ред. Оваа разлика може да биде резултат само на значително повисоко ниво на концентра-

цијата на глюкозата и, се разбира, различните кинетики. Да се потсетиме дека брзинската константа во линеарната кинетика е земена како однос на параметрите М-М:

$$k = V_{\max} / K_m = 0,016 \text{ h}^{-1} \equiv 5,8 \cdot 10^{-5} / 3,5 \cdot 10^{-3},$$

што е сосема оправдано со оглед на фактот дека $K_m \gg C_G$. Ова се покажа со решението под 1 ($K_m = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ наспроти концентрацијата на глюкоза, $C_G = 0,0005$ до $0,00005 \text{ mol/l}$).

3. МИКРОБНА ФЕРМЕНТАЦИЈА И ФЕРМЕНТОРИ

Ферментација е аеробен или анаеробен биопроцес кој користи комплетна жива клетка за хемиска трансформација на органски супстрати, или, поинаку кажано, *ферментација* е процес кој ја користи микробиологијата за производство на хемиски компоненти по природен пат.

Ферментациите се присутни во многу индустриски процеси. Така, проминентен процес за производство на комплексни органски хемикалии од евтини јаглеводородни извори, како што е на пример производството на лимонска и млечна киселина, е ферментација; фармацевтската индустрија за производство на лекови исто така користи ферментациони процеси. Такви се производствата на антибиотици, вакцини и друго. Со примена на ферментациони процеси изобилува и прехранбената индустрија, на пример производството на сирење или на пекарски квасец!

Бидејќи ферментацијата е биопроцес кој се одвива во присуство на комплетни живи клетки – микроорганизми, понатаму ќе бидат користени и термините **микробна ферментација** или **микробна конверзија**. **Микроорганизми** се *бактериите, квасците, мувлаите и алгите*. Живите микроорганизми, додадени на храна (органски материјал, јаглехидрати) со адекватна енергија комбинирани со други потребни нутриенти, не само што ќе растат и ќе се мултиплицираат, туку тие ќе ја трансформираат храната во други органски супстанции.

Без намера да се навлегува во детали на ферментационите процеси (тоа е задача на биохемиското инженерство), целта на ова поглавје е само да се употреби методологијата за анализа и дизајн на хемиски реактори за истата работа кога е во прашање биореактор, односно ферментор. Се разбира, за таа цел ќе бидат неопходни некои основни поими, дефиниции и концепти, поврзани со природата и кинетиката на ферментационите процеси.

3.1. Микроорганизми и ферментација

За индустриски ферментациони процеси се важни четири вида микроорганизми – бактерии, квасци, мувла и алги.

1) Бактерии – голема група еноклеточни организми со многу мали димензии, помалку од 0,007 mm. Тие се со многу различна форма, од овална до спирална или во форма на шипка, и се групираат во колонии. Бактериите можат да егзистираат како слободни живи организми во површинските слоеви на почвата, во вода или во органски материјали, или пак се паразити на телата на растенијата или животните. Бактериите се размножуваат (мултиплицираат, репродуцираат) со бинарна фисија. Во индустриската практика бактериите учествуваат и во аеробни процеси (производство на оцет, некои антибиотици, додатоци на храна за животни) и во анаеробни процеси (производство на некои алкохоли, третман на органски отпад).

2) Квасци – исто така еноклеточни микроорганизми и значајна подгрупа на печурките од фамилијата *Saccharomycetaceae*. За разлика од печурките, кои се со многу комплексна морфологија, квасците егзистираат како мали самостојни клетки со нерегуларна овална форма со димензии од околу 0,004 до 0,01 mm. Квасците, како и бактериите, се наоѓаат во површинските слоеви на почвата, но во регии со пониска релативна влажност. Квасците се репродуцираат така што прво се зголемуваат (како пуштање изданки или пупење), па потоа се делат. Квасците се единствените индустриски важни микроорганизми (микроби) во производството на алкохол (анаеробна ферментација до пиво и вино).

3) Мувла – повеќеклеточен микроорганизам, повисока група печурки. Таа е со вегетативна структура, односно со многу разгранет систем. Внатре во таа структура клетките се поврзани како тенки нитки (жилички, филаменти). Мувлата се репродуцира со вегетативно растење на филаментот. Најважните класи мувла за индустриска примена се *Aspergillus* и *Penicillium*. Тие се користат за производство на антибиотици, органски киселини и биолошки катализатори.

4) Алги – група фотосинтетички организми со големина од микроскопска до 20 m. Значаен комерцијален интерес за алгите претставува можноста за нивна култивација за храна или додатоци за храна. Во оваа улога алгите се повеќеклеточни организми. Микроскопските алги (*џроџозоа*), иако не се користат за производство на повеќе клетки или продукти, поради својата активност, заедно со други микроорганизми, имаат значајна улога во различни процеси на третирање биолошки отпад.

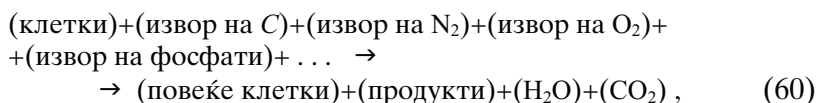
Под дејство на специфичен микроорганизам врз органски материјал – супстрат, и под контролирани услови се случува биохемиска конверзија на супстратот до сакана хемиска компонента – продукт. Уредот со дефинирана конфигурација во кој се случува микробната конверзија е **биореактор**. Ваков опис на процесот (ферментација) и уредот (биореактор, ферментор) е најкус можен начин или сосема обопштен начин да се дефинира **ферментационен систем**. За голем број ферментациони процеси е потребно присуство на кислород. Тогаш тоа се процеси со *аеробна ферментација*. Кога ферментациониот процес вклучува микроорганизми кои ниту растат ниту функционираат во присуство на воздух, процесот мора да се одвива без присуство на воздух. Тие процеси се *анаеробна ферментација*. И во двата типа ферментациони процеси условите мораат да бидат контролирани за да се обезбедат и биолошкото растење на живите клетки и нивната активност. Под *услови* се подразбираат нутриентите и специфичностите на околината.

1) За биолошкото растење на микроорганизмите, т.е. на живите клетки, е потребна храна која обезбедува и енергија и материјал за тој процес. Тоа се **нутриенти** кои мораат да бидат компатибилни на ензиматската машинерија на клетките: консумирање на нутриентите, сопствено растење и формирање продукти. Трансформацијата на нутриентите внатре во клетките е придружена со дејството на ензимите кои клетките сами си ги синтетизираат. Создадените продукти (продукти на метаболизмот) можат да останат внатре во клетките (интрацелуларно) или пак, како што се создаваат во клетките, така од нив да се извлекуваат (екстрацелуларно).

Терминот супстрат во ензимските реакции има значење реактант. Во микробната ферментација овој термин е замена за терминот реактант и има значење на храна (нутриент). Со терминот *сујсџрајѝен медиум* во микробната ферментација се опфаќаат сите нутриенти потребни за растење и активност на клетките. Тие се: јаглеводороден извор (органиски супстрат), кислород (кога е потребен), фосфатни и азотни соединенија. Замена за терминот реакциона смеса од хемиските реакциони процеси за ферментационите ќе биде терминот *реакционен медиум*, во кој се вклучени супстратниот медиум и живите клетки. Со терминот *сујсџрајѝ* ќе ја идентификуваме компонентата од супстратен медиум која се конвертира во присуство на микроорганизмите, додека за клетките ќе се користи терминот *биомаса*.

2) рН и температурата се два многу важни *услови на околина* кои мора да бидат контролирани, бидејќи имаат големо влијание врз активноста на микроорганизмите и врз приносите на продуктите. Погодна температура за ферментационите процеси е во рамката од 5°C до 40°C. Мешањето, аерацијата, чистотата на културата (клетките) и приносите се исто така важни услови кои имаат влијание на ферментациониот процес.

Општа стехиометриска равенка, односно едноставен макроскопски опис на растењето на аеробен микроорганизам е следниов:



или пак покусата верзија на равенката (60):



Во равенките (60) и (61) (клетки) не означува втор реактант, клетките не се тоа! Можеби би било подобро (клетки) да стои над стрелката, што ќе означува трансформација на реактантот (нутриент, супстрати) во присуство на клетки! Но, од друга страна, клетките се продукт на трансформацијата на нутриентот, па затоа ги имаме на десната страна од равенката заедно со новите продукти. Брзината на оваа биохемиска реакција,

како што ќе видиме подоцна, зависи од концентрацијата на клетките затоа што брзината на растењето на клетките зависи од неа! Значи, станува збор за автокаталитички процес!

Што се однесува до природата на продуктите и нивната улога во ферментациониот процес, може да се каже дека тие се многу различни и дека зависат од тоа што сакаме да произведеме на ваков начин или пак што сакаме да се случи со нутриентот супстрат. Односно, природата на продуктите зависи од условите на водење на ферментациониот процес (нутриентите и условите на околината) и од типот на микроорганизмот. Различните типови продукти се: 1) метаболити, и тоа а) продукти кои се резултат на катаболичен метаболизам на клетките како што се алкохолите и органските киселини, и б) секундарни метаболити како што се антибиотиците, токсините, алкалоидите. Овие се комплексни молекули и не се создаваат во периодот на брзото растење на клетките. Се викаат секундарни метаболити, бидејќи реакциониот пат до нив води преку примарните метаболити; 2) трансформирани или рекомбинирани супстрати, на пример физиолошки активните стероиди, кои се создаваат во текот на биоконверзија; 3) продукт кој е микроорганизам сам за себе, на пример пекарски квасец, вакцини и друго.

Основата за дизајн и анализа на биореакторите, ферментаторите во ова поглавје, ја сочинуваат фактори како што се: природата на сировините (нутриентите) и нивната концентрација, условите на околината, природата на продуктот и неговата концентрација, видот на микроорганизмот, неговата брзина на растење и потребата од кислород, структурата на физичката струја на повеќефазната ферментациона смеса. Според тоа, за математички да се опише работата на ферментаторите, потребно е да се интегрираат термодинамиката и микрокинетиката на процесот (овие не зависат од големината на реакторот) со феномените на преносот (главно преносот на маса) и карактеристиките на струењето (модел на протекување и карактеристики на мешање).

Пред да бидат разгледувани математичките модели за различни типови ферментатори, најнапред треба математички да се опише кинетиката на биопроцесите што се одвиваат во при-

суство на микроорганизми. Станува збор за биохемиски реакции со многу комплексен механизам: со растењето на клетките (продукција на биомаса) истовремено се случуваат и два други процеса: потрошувачка на супстрат од опкружувањето на клетките (супстратен медиум) и ослободување продукти на метаболизмот. Сите процеси мора да се разгледуваат како симултани и за секој од нив брзината математички да се формулира. Токму поради комплексноста на процесите, практичните или употребливи математички форми се засновани на одредени апроксимации според кои се класифицирани кинетичките модели.

3.2. Кинетика на микробна ферментација

Испитувањето на кинетичкото однесување на кој било реакционен систем и евалуацијата на кинетички модел или израз просто се невозможни без да се комбинираат со одредена конфигурација на реактор во којшто биле изведени мерењата. И за ферментационите процеси кинетичките мерења се изведуваат во лабораториски реактори за кои, бидејќи се мали, претпоставките за модели на идеални реактори се оправдани. За испитување на кинетиката на микробна ферментација главно се користат шаржните реактори и континуираните реактори од резервоарски тип со мешање (CSTR). Но тоа се и главните конфигурации на индустриските ферментори! Податоците што се добиваат за широки интервали на промена на релевантните фактори се обработуваат со примена на нумерички методи за евалуација на интегралите (шаржен реактор) или со регресиона анализа.

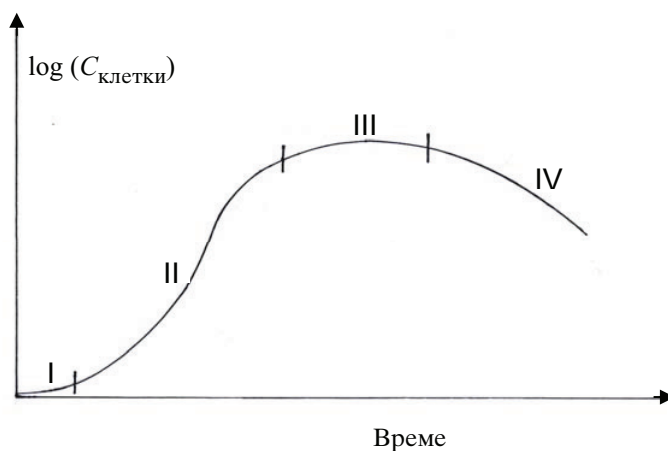
За да дознаеме што се случува кога во супстратен медиум ќе се додаде одредена количина микроорганизми (клетки) и како математички се опишува, упатно е да се започне со студирање на процесот во *шаржен систем*.

3.2.1. Растење на клетките во шаржен биореактор

Шаржната ферментација обично започнува со додавање мала количина клетки (*инокулум*) во реакторот во кој веќе е додаден супстратен медиум. Растењето на клетките започнува и сè

додека процесот трае ништо не се додава (со исклучок на некој гас) и ништо не се одведува. Со растењето на клетките, односно со времето, се менува составот на медиумот и се формираат продукти и повеќе клетки. Концентрациите на сите нутриенти, на клетките и на продуктот ќе се менуваат само со времето.

Типична слика на временската промена на концентрацијата или на бројот на живите клетки при микробна ферментација во шаржен реактор е разликување на четири фази на процесот. На сликата 4 е прикажана зависноста на логаритамот од концентрацијата на клетки од времето.



Сл. 4. Четири фази на растењето на клетките:
 I – lag-фаза; II – фаза на експоненцијално растење;
 III – стационарна фаза; IV – фаза на изумирање

Почетната фаза е позната како *lag-фаза* (*lag phase*) или фаза на приспособување, или индукционен период. Таа е резултат на шокот што го доживуваат клетките во новата средина. За време на оваа фаза клетките се приспособуваат на новата средина остварувајќи функции на создавање транспортни протеини (ензими) чија улога е да го привлечат супстратот внатре во клетките и да започне растењето. Должината на овој период најмногу зависи од промената на составот на медиумот во кој биле клетките (медиум за клетките, инокулум) и од реакциониот

медиум во кој се инокулираат, како и од количината и староста на инокулумот. Порастот на бројот на клетки во оваа фаза е незначителен. За да се скрати времето на lag-фазата, потребно е да се работи со активен инокулум, составот на медиумот за инокулумот и реакциониот медиум да се колку што е можно исти и да се користи доволно голема количина инокулум (од редот 5 до 10% од волуменот на новиот, реакционен, медиум).

На крајот на lag-фазата популацијата на микроорганизмот е добро адаптирана на новата средина. Почнува втората фаза, позната како *фаза на експоненцијално растење на клетките* (линеарниот дел на зависноста $\log(C_{\text{клетки}}) = f(t)$ на сликата 4). Во оваа фаза бројот на клетки расте експоненцијално со времето и брзината на делбата на клетките е максимална, бидејќи сите ензими се веќе тука (во клетките) и нивните реакциони патеки за метаболизирање на медиумот (создавање метаболити – продукти) се дефинирани. Кинетиката на растењето на клетките во оваа фаза е линеарна, односно брзината на растењето на клетките е пропорционална на нивната концентрација.

Во затворените системи, природно, клетките не можат да се мултиплицираат бесконечно, па по фазата на експоненцијално растење следува *стаационарна фаза* (трета фаза). Во оваа фаза клетките со делбата (растењето) достигнуваат своја минимална биолошка големина и максимална можна продукција. Растењето на клетките е лимитирано или од недостигот на еден или повеќе нутриенти и/или од продуктите создадени за време на растењето (органски киселини или други токсични материји). Брзината на растењето во оваа фаза станува нула. Според тоа, максималната продукција на клетките во шаржен реактор зависи од лимитирачкиот механизам. Таа може да биде *субстратно лимитирана* (висината на платото на стационарната фаза или максималната концентрација на клетките да зависи од почетната концентрација на супстратот, но не и од концентрацијата на создадените продукти) или пак да биде *лимитирана од создадениите производи* (максималната концентрација на клетките е строго определена и не зависи од почетната концентрација на супстратот. Создадениот продукт го забавува и потоа го стопира растењето на клетките).

Последната (четврта) фаза е фаза на *изумирање на клетките*. Во текот на оваа фаза се случува нагло опаѓање на концентрацијата на живите клетки, што е резултат како на присуството на токсични странични продукти (токсични за клетките) така и на исцрпувањето на нутриентот (потребен за нивното одржување). Зависноста на бројот на живи клетки, односно нивната концентрација, од времето обично е експоненцијална опаѓачка крива.

3.2.2. Брзински изрази за четирите фази на микробна ферментација во шаржен реактор.

Брзина на растење и брзина на изумирање на клетките

Користејќи литературни податоци, во ова поглавје ќе бидат дадени изрази за брзините на поединечните фази на микробна ферментација во шаржен реактор. Во следното поглавје, со помош на стехиометрија, тие брзини ќе бидат употребени за да се изразат брзините на потрошувачка на супстратот/супстратите и брзината на формирање продукти.

3.2.2.1. Брзина на растење на клетките (експоненцијална фаза)

Согласно со описот на четирите фази на микробна ферментација во шаржен реактор, во lag-фазата растењето на клетките е незначително, занемарливо. Според тоа, ќе станува збор за брзина на растење на клетките во експоненцијалната фаза. Како што може да се види од сликата 4, зависноста на логаритамот на концентрацијата на клетките од времето е линеарна. Ова имплицира дека брзината на растењето на клетките во оваа фаза е пропорционална на концентрацијата на клетките! Бидејќи процесот се одвива во шаржен реактор, равенката на масениот биланс на клетките е како равенката (46). Оваа равенка применета на клетките ќе изгледа вака:

$$\frac{d m_C}{dt} = V \frac{d C_C}{dt} = r_g V . \quad (62)$$

За константен волумен на ферментационата смеса во реакторот и со земањето линеарна зависност на брзината на расте-

њето на клетките од нивната концентрација, равенката (62) ќе се добие во следнава форма:

$$\frac{dC_C}{dt} = \mu C_C. \quad (63)$$

Во равенките (62) и (63) се користени следниве ознаки:

- t – време, на пример во s,
- m_C – маса на клетки, на пример во g,
- r_g – брзина на растење на клетките, на пример во $(\text{g/dm}^3)/\text{s}$,
- μ – коефициент на пропорционалност на брзината на растење на клетките или *специфична брзина на растење на клетките*, s^{-1} ,
- C_C – концентрација на клетки, на пример во g/dm^3 .

Равенката (63) може да се реши со раздвојување на променливите и со поставување почетен услов. Еве ја процедурата и решението:

$$\frac{dC_C}{C_C} = \mu dt; \quad t = t_{\text{lag}}, \quad C_C = C_{C_0}$$

$$\ln \frac{C_C}{C_{C_0}} = \mu(t - t_{\text{lag}}) \quad (64a) \quad \text{или} \quad C_C = C_{C_0} \exp(\mu(t - t_{\text{lag}})) \quad (64b)$$

Равенката (64a) го претставува линеарниот дел на графикот на сликата 4, додека двете равенки (64) покажуваат дека промената на концентрацијата на клетките или растењето на клетките со времето е експоненцијална зависност. Затоа оваа фаза се нарекува фаза на експоненцијално растење на клетките. Ако равенката (64) се примени за пресметка на времето потребно бројот на клетки (популацијата) да се дуплира, ќе се добие следново:

$$(t - t_{\text{lag}})_{C_C=2C_{C_0}} = \frac{\ln 2}{\mu}. \quad (65)$$

Како што се гледа од изразот (65), само еден параметар е доволен (μ или временскиот интервал за дуплирање на клетките) за да се карактеризира популацијата на клетките за време на

експоненцијалното растење во шаржен ферментор. Според тоа, тоа што со кинетички мерења во шаржен ферментор се определува е вредноста на специфичната брзина на растењето на клетките. Таа, од друга страна, зависи од составот на супстратниот медиум, па во таа смисла можат да се добијат податоци за зависноста на специфичната брзина на растењето на клетките од составот на медиумот.

За функционалната зависност помеѓу специфичната брзина на растењето на клетките μ и концентрацијата на битниот супстрат во медиумот најчесто применуваниот израз е *равенката на Monod*:

$$\mu = \mu_{\max} \frac{C_S}{K_S + C_S}, \quad (66)$$

каде што се:

- $\mu_{\max}$ – максимална специфична брзина на растење на клетките, s^{-1} ,
- C_S – концентрација на супстрат/нутриент, на пример во g/dm^3 ,
- K_S – константата на Monod, g/dm^3 .

Со комбинирање на изразот за брзина на растење на клетките r_g и равенката (66) се добива следнава конечна форма на *равенката на Monod*:

$$r_g = \mu C_C$$

$$r_g = \mu_{\max} \frac{C_C C_S}{K_S + C_S}. \quad (67)$$

Како што се гледа, равенката на Monod е слична со равенката на Michaelis-Menten за ензимските реакции. Ова не изненадува, бидејќи ензимите се продуцираат од микроорганизми, а таа продукција зависи од брзината на растењето на клетките (микроорганизмите). За повеќе различни бактерии константата на Monod K_S има мала вредност ($K_S \ll C_S$). Тогаш брзинскиот израз (67) се редуцира на:

$$r_g = \mu_{\max} C_C. \quad (68)$$

Брзината на растењето на клетките во реакциони медиуми со повеќе од еден нутриент супстрат честопати зависи од концентрациите на сите нутриенти. Притоа еден или повеќе супстрати можат да бидат со лимитирачки карактер. Тогаш брзинскиот израз (67), односно изразот за специфичната брзина на растењето на клетките (66), ќе мора да ги вклучува и тие ефекти. Обично се користат емпириски форми слични на брзинските изрази за супстратно инхибирана ензимска реакција.

Во некои ферментациони процеси се случува продуктот да ја инхибира брзината на растењето на клетките. Класичен пример за инхибиција од продуктот е производството на вино. Ферментацијата на глукозата до етанол е инхибирана од продуктот – етанолот. (Кога алкохолот во реакциониот медиум ќе достигне 12% (v/v), функцијата на клетките престанува.) Постојат различни равенки со кои се зема предвид ефектот од инхибицијата. Една таква равенка е од типот:

$$r_g = k \frac{\mu_{\max} C_C C_S}{K_S + C_S}. \quad (69)$$

Константата k во равенката (69) е следнава зависност од концентрацијата на продуктот:

$$k = \left(1 - \frac{C_P}{C_P^*} \right)^n,$$

каде што C_P и C_P^* се актуелна концентрација на продуктот и негова концентрација при која престанува секаков метаболизам (секаква активност на клетките), во кој случај $k = 0$; n е емпириска константа. За ферментација на глукоза во етанол вредностите за инхибиционите параметри се $n=0,5$ и $C_P^*=93 \text{ g/dm}^3$.

Покрај равенката на Monod, често применувани равенки за опишување на брзината на растењето на клетките се и равенките на:

$$\text{Tessier:} \quad r_g = \mu_{\max} \left[1 - \exp\left(-\frac{C_S}{k_T}\right) \right] C_C, \quad (70)$$

и

$$\text{Moser: } r_g = \frac{\mu_{\max} C_C}{(1 + k_M C_S^{-\lambda})}, \quad (71)$$

каде што k_T , k_M и λ се емпириски константи кои се определуваат преку обработка на експериментални кинетички податоци.

3.2.2.2. Брзина на растење на клетките во стационарна фаза

Во оваа фаза, кога клетките ја достигнуваат својата минимална биолошка големина и максимална можна продукција, делбата на клетките завршува и брзината на растење станува еднаква на нула, $r_g = 0$.

3.2.2.3. Брзина на изумирање на клетките

Брзината со која изумираат клетките, односно брзината на последната фаза на растењето на клетките, се изразува со равенката:

$$r_d = (k_d + k_t C_t) C_C, \quad (72)$$

каде што се:

- k_d – брзинска константа за природна смрт на клетките; нејзината вредност, најдено е, е помеѓу $0,1 \text{ h}^{-1}$ и $0,0005 \text{ h}^{-1}$,
- k_t – брзинска константа за изумирање на клетките во присуство на токсичните супстанции; вредноста на оваа константа зависи од природата на токсичната супстанција,
- C_t – концентрација на токсични супстанции.

3.2.3. Брзински изрази и стехиометрија

Брзината со која се троши супстратот и брзината со која се формира продуктот не се едноставни изрази. Ова е така затоа што супстратот се троши за растење на клетките, но и за нивно одржување во живот и секако за формирање на продуктот (слично како реактант кој учествува во повеќе реакции!). Продуктот, пак, може да се формира во фазата на растење на клет-

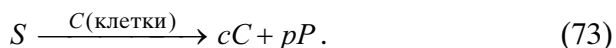
ките, во стационарната фаза или истовремено во двете фази! За да се најде релацијата помеѓу брзините на потрошувачката на супстратот, создавањето на продуктот и брзината на растењето на клетките, претходно треба да се воспостави стехиометриска корелација за микробната ферментација.

3.2.3.1. Стехиометрија. Фактори на приносот

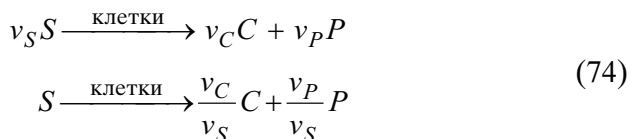
Стехиометријата на растењето на клетките и на формирањето продукт во биохемискиот ферментационен процес е прилично комплексна и зависи од природата на системот микроорганизам–нутриент, потоа од условите во реакциониот медиум и редокс-потенцијалот. Оваа комплексност е особено изразена кога за растење на клетките се потребни повеќе нутриенти, што е и најчесто случај. За почеток е добро вниманието да го насочиме кон систем со само еден супстрат во реакциониот медиум. Општата и куса верзија за опишување на растењето на клетките (микроорганизми) е како равенката (61):



За да ја добиеме стехиометриската форма на равенката (61), ќе ја препишеме со симболи:



Коефициентите c и p во равенката (73) не се стехиометриските коефициенти што ги знаеме од хемиските реакции (коефициентите ν_i !). Сега тие се *стехиометриски коефициенти дефинирани преку приносот*, или *фактори*, односно *коефициенти на приносот*, или едноставно *приноси* на новите клетки и продуктот, соодветно. Само заради споредба и сличност, да се потсетиме на стехиометриската равенка за прости хемиски реакциони системи и да ја примениме на биохемискиот процес:



Се покажало многу често дека вкупната количина маса на формирани клетки е пропорционална на масата потрошен супстрат (слично како во општата стехиометриска корелација!). Оттука примената на равенките (74) на база масени единици ќе значи дека и коефициентите v_i се на таква основа, од што следува:

$$\frac{v_C}{v_S} \equiv c \equiv Y_{C/S} \quad \text{и} \quad \frac{v_P}{v_S} \equiv p \equiv Y_{P/S},$$

односно,

$$S \xrightarrow{\text{клетки}} Y_{C/S}C + Y_{P/S}P. \quad (75)$$

Конечно, $Y_{C/S}$ и $Y_{P/S}$ се коефициенти или фактори на приносот кои, кај биохемискиот процес микробна ферментација, ќе можат да се употребат и за масените биланси и за релацијата на брзините. Секако, ова е случај кога стехиометриската врска помеѓу формирањето на продукт и потрошувачката на супстрат или растењето на клетките е едноставна.

Согласно со гореприкажаната стехиометрија факторите на приносите на новите клетки и на продуктот се изразуваат како кореспондентни односи вака:

$$\begin{aligned} Y_{C/S} &= \frac{\text{маса на формирани нови клетки}}{\text{маса на супстрат потрошена за продукција на нови клетки}} \\ Y_{P/S} &= \frac{\text{маса на формиран продукт}}{\text{маса на супстрат потрошена за формирање на продукт}} \\ Y_{P/C} &= \frac{\text{маса на формиран продукт}}{\text{маса на клетки употребена за формирање на продукт}} \end{aligned} \quad (76)$$

Коефициентите, односно факторите на приносот од типот $Y_{C/S}$, $Y_{P/S}$ и $Y_{P/C}$, го имаат следново својство:

$$Y_{C/S} = \frac{1}{Y_{S/C}}; \quad Y_{P/S} = \frac{1}{Y_{S/P}}; \quad Y_{P/C} = \frac{Y_{P/S}}{Y_{C/S}}. \quad (77)$$

Забелешка: Треба да се нагласи дека факторите на приносот не мора секогаш да се изразуваат во масени единици! Тие едноставно ќе имаат такви единици какви што ќе се употребат за изразување на количината на клетките, супстратот или продуктот. Секоја искажана вредност на факторите на приносот мора да биде внимателно проверена за неговата примена да биде конзистентна.

Имајќи предвид дека приносите можат да се менуваат со промена на составот на реакциониот медиум, упатно е изразите (76) да се претстават како *моментални приноси*:

$$\begin{aligned} Y_{C/S} &= \frac{d(\text{формирани } C)}{d(\text{потрошен } S)} \\ Y_{P/S} &= \frac{d(\text{формиран } P)}{d(\text{потрошен } S)} \\ Y_{P/C} &= \frac{d(\text{формиран } P)}{d(\text{употребени } C)} \end{aligned} \quad (78)$$

Моменталните приноси ќе бидат константни за ферменторите од типот CSTR (идеално мешање, униформен состав), а во шаржните реактори само во фазата на растењето на клетките. Кога е тоа случај, може да се произведат релации аналогни на општата стехиометриска корелација применета за хемиските реакции:

$$\begin{aligned} Y_{C/S} = \text{const.} &\Rightarrow C_C - C_{Co} = Y_{C/S}(C_{So} - C_S) \\ Y_{P/S} = \text{const.} &\Rightarrow C_P - C_{Po} = Y_{P/S}(C_{So} - C_S) \\ Y_{P/C} = \text{const.} &\Rightarrow C_P - C_{Po} = Y_{P/C}(C_C - C_{Co}) \end{aligned} \quad (79)$$

Релациите (79) ќе се применат за изразување на брзините како зависности само од концентрацијата на супстратот или на клетките, или пак на продуктот, кога е тоа потребно. Тоа се всушност ситуации кога дизајнот на ферменторите е базиран само на една фаза од четиристепениот механизам на растењето на клетките, и тоа само на фазата на растење на клетките, без разлика на тоа дали растењето е супстратно лимитирано или пак е инхибирано од создадениот продукт.

Со стехиометријата дефинирана низ равенките (61) и (73) до (79) сега може да се направи релација помеѓу брзините дефинирани во однос на различен учесник во ферментациониот процес. Слично како кај простите хемиски реакциони системи, коефициентите или факторите на приносот ќе ја одиграат улогата на стехиометриските коефициенти. Да се потсетиме на простите системи: кога беше потребно брзината на реакцијата да се изрази преку учесниците во реакција, ја користевме познатата стехиометриска релација на брзини:

$$\frac{r_A}{\nu_A} = \frac{r_B}{\nu_B} = \dots$$

$$r_A = \frac{\nu_A}{\nu_B} r_B \quad \text{итн.,}$$

каде што брзините се изразени на база молови како што се и стехиометриските коефициенти ν_i .

Кај разгледуваната микробна ферментација веќе ја дефиниравме брзината на растење на клетките и брзината на изумирање на клетките, и тоа на база на масени единици. Ако сега сакаме да ја изразиме брзината на потрошувачка на супстрат, $(-r_S)$, тогаш слично како и претходните две брзини тоа ќе значи потрошена маса супстрат во единица време и единица волумен на реакциониот медиум, на пример во $(\text{g/dm}^3)/\text{s}$. На ист начин брзината на формирање продукт, r_P , ќе претставува маса на создаден продукт во единица време и единица волумен реакционен медиум. Врската помеѓу брзината на растење на клетките, r_g , брзината на потрошувачка на супстрат и брзината на создавање продукт, согласно со равенката (75), би била како што следи:

$$(-r_S)/Y_{S/S} = r_C/Y_{C/S} = r_P/Y_{P/S}, \quad (80)$$

каде што $r_C \equiv r_g$.

Во релацијата (80) ги внесуваме својствата на приносите дадени со изразите (77):

$$Y_{S/S} = 1; Y_{C/S} = 1/Y_{S/C}; Y_{P/S} = 1/Y_{S/P}; Y_{P/S}/Y_{C/S} = Y_{P/C}, \quad (81)$$

со што се добиваат следниве нови релации за брзините:

$$\begin{aligned}
 r_P &= (Y_{P/S} / Y_{C/S}) r_g = Y_{P/C} r_g \\
 r_P &= Y_{P/S} (-r_S) \\
 (-r_S) &= r_g / Y_{C/S} = Y_{S/C} r_g
 \end{aligned}
 \tag{82}$$

Но пред да се воспостават конечните релации помеѓу брзините, треба да се разјасни уште и следново: 1) за што и како се троши супстратот и 2) кога и како се создава продуктот.

3.2.3.2. Брзина на потрошувачка на супстрат

Супстратот (супстратите, ако се повеќе) во ферментациониот процес се троши за три потреби: за растење на клетките, за одржување на клетките во живот и за создавање на продуктот. До ова место беше дефинирана само брзината на потрошувачка на супстрат за растење на клетките: релациите (82) заедно со равенката на Monod (67) за супстратно лимитиран процес или равенката (69) за процес инхибиран од продуктот.

Брзината на потрошувачка на супстрат за одржување на клетките во живот е пропорционална на концентрацијата на новосоздадените клетки, со коефициент на пропорционалност во улога на специфична брзина на одржување на клетки во живот. Овој коефициент се обележува со симболот m , ја има следнава дефиниција:

$$m = \frac{\text{маса на супстрат што се троши за одржување на клетките во живот}}{(\text{маса на клетки}) \cdot (\text{време})}$$

и типична нумеричка вредност, $m = 0,05 \text{ h}^{-1}$.

Брзината на потрошувачка на супстрат за одржување на клетките во живот ќе ја обележиме со симболот r_{sm} , а брзинскиот израз ќе гласи вака:

$$r_{sm} = m C_C. \tag{83}$$

Брзината на потрошувачка на супстрат за создавање на продукт се изразува преку приносите и соодветната брзина (брзината на растење на клетките или брзината на формирање продукт).

Ако *продуктот* се формира само во *стаационарната фаза*, тогаш се воспоставува релација помеѓу брзината на потрошувачка на супстратот за формирање на продуктот, $(-r_S)_P$, и брзината на формирање на продуктот, r_P :

$$(-r_S)_P = Y_{S/P} r_P. \quad (84)$$

Ако *продуктот* се формира само во *фазата на растење на клетките*, тогаш се воспоставува релација помеѓу брзината на растење на клетките и брзината на формирање на продуктот (равенките (82)):

$$r_P = Y_{P/C} r_g. \quad (85)$$

Релацијата помеѓу брзината на формирање продукт и брзината на потрошувачка на супстрат за формирање на продуктот во втората фаза не се воспоставува, бидејќи е просто невозможно количината потрошен супстрат да се распредели на количина потрошена за растење на клетките и потрошена за формирање на продуктот!

Следува дека *брзината на потрошувачка на супстратот*, генерално, треба да се изрази како збир од брзините на потрошувачка на супстратот за сите три потреби: за растење на клетките, за формирање на продуктот и за одржување на клетките во живот:

$$\begin{aligned} (-r_S) &= (-r_S)_C + (-r_S)_P + (-r_S)_m, \\ (-r_S) &= Y_{S/C} r_g + Y_{S/P} r_P + r_{sm}. \end{aligned} \quad (86)$$

Дали релацијата (86) ќе ги задржи сите членови или некои ќе се занемарат или пак ќе исчезнат, ќе зависи од тоа во која фаза се формира продуктот и каков е соодносот $(-r_S)$ наспроти r_{sm} !

3.2.3.3. Брзина на формирање продукт

Описот на кинетиката на формирање продукт зависи од типот на ферментацијата во смисла на тоа каков е продуктот и во која фаза на метаболизмот се формира.

Ако *продуктот* се формира во *фазата на растење на клетките*, тогаш брзината на неговото формирање се изразува само преку брзината на растење на клетките (израз (85)). За брзината на растење на клетките ќе ги примениме изразот (67) за супстратно лимитиран процес или изразот (69) за процес инхибиран од продуктот. Овој тип ферментација е со едноставна стехиометриска врска помеѓу формирањето на продуктот и потрошувачката на супстратот или растењето на клетките. Добро познат пример е алкохолната ферментација, но и микробната конверзија до млечна киселина.

Ако *продуктот* се формира во *стационарната фаза*, тогаш за брзината на формирање на продуктот важи релацијата (84), иако таа не е директно применлива, бидејќи супстратот се троши и за растење на клетките и за одржување на клетките во живот. Затоа за овој случај ќе биде потребно прво да се изведе израз за зависноста на брзината на формирање продукт од, природно, концентрацијата на клетките и евентуално на супстратот. Се покажува дека едноставен модел со пропорционална зависност на брзината на формирање продукт од концентрацијата на клетките е сосема задоволувачки. Оваа група ферментациони продукти се секундарните метаболити како што е, на пример, пеницилинот.

Кога *продуктот* се формира и во *фазата на растење на клетките* и во *стационарната фаза*, брзината на формирањето на продуктот се изразува како сума од брзините во двете фази. Притоа за брзината на формирање на продуктот во фазата на растење на клетките се користи брзината на растење на клетките r_g , додека за брзината на формирање на продуктот во стационарната фаза се користи линеарна зависност од концентрацијата на клетките. Една таква форма е следнава:

$$r_P = \alpha r_g + \beta C_C, \quad (87)$$

каде што коефициентите α и β се определуваат експериментално.

Изразот (87) се покажал како многу приспособлив, практичен и лесен за примена и за обработка на кинетички податоци. Потврден е, на пример, со ферментациони процеси за добивање екстрацелуларни биополимери (полисахаради). Зависно од усло-

вите, продуктот може да се формира само во фазата на растење на клетките (полиалгинат), само во стационарната фаза (биополимер од *Pseudomonas* sp.) или и во двете фази (гумата ксантан).

3.2.3.4. Конечни релации помеѓу брзината на вкупна потрошувачка на супстрат и брзините на растење на клетки и формирање на продукт

Од гореизведената анализа произлегува дека изразите за нето-брзината на потрошувачка на супстрат и брзината на формирање продукт (за случаите кога продуктот се формира само во една од фазите) ќе зависат токму од тоа во која фаза се формира продуктот:

1) *Продуктот се формира во фазата на растење на клетките*: Бидејќи не може да се прави распределба на супстратот потрошен за растење на клетките и за создавање на продуктот, целата потрошувачка на супстратот за овие потреби се прикажува преку коефициент на приносот $Y_{S/C}$. Оттука нето-брзината на потрошувачка на супстрат, согласно со равенката (86), се сведува на:

$$(-r_S) = Y_{S/C} r_g + r_{sm}, \quad (88)$$

додека соодветна релација за брзината на формирање на продукт ќе биде:

$$r_P = Y_{P/C} r_g. \quad (85)$$

Кон равенките (88) и (85) се додава израз за брзината на растење на клетките: тоа е или равенката на Monod (супстратно лимитирана ферментација), или равенката (69) (инхибиција на процесот од продуктот), или друга кинетика.

Во случајот кога продуктот се формира во исто време со растењето на клетките, третата фаза е куса и се карактеризира со $r_g = 0$, односно со тесно плато на кривите на зависноста на концентрацијата на клетките од времето. Потоа концентрацијата на клетките брзо опаѓа (нивно изумирање). Се разбира, ова се случува во шаржен ферментатор!

2) Продуктот се формира само во стационарната фаза:
 Во оваа фаза растењето на клетките престанува, $r_g = 0$, па е јасно дека изразите (85) и (88) не можат да се применат. Односно, ниту брзината на формирање продукт ниту потрошувачката на супстрат за формирање продукт не можат да се корелираат со брзината на растење на клетките! Едно можно решение е да се земе, виртуелно, дека супстратот за растење на клетките е потрошен и дека за формирање на продуктот и за одржување на клетките во живот во стационарната фаза ќе употребиме друг нутриент – секундарен супстрат (или ќе го третираме како дополнителен истиот супстрат). На овој начин се одвојуваат втората (експоненцијална фаза на растење на клетките) од третата (стационарна) фаза.

За брзината на формирање продукт во стационарната фаза се предлагаат различни модели. Наједноставниот модел е линеарна зависност на брзината од концентрацијата на клетките, додека еден друг модел е сличен на равенката на Monod. Ако се определиме за вториов модел, тој е со следнава форма:

$$r_P = \frac{k_P C_C C_{Sn}}{K_{Sn} + C_{Sn}}, \quad (89)$$

каде што се:

k_P – специфична брзинска константа во однос на продуктот, s^{-1} ,

C_{Sn} – концентрација на секундарниот супстрат/нутриент, g/dm^3 ,

K_{Sn} – константа, g/dm^3 .

Нето-брзината на потрошувачка на секундарен супстрат во третата (стационарната) фаза сега можеме да ја изведеме од релацијата (86):

$$(-r_{Sn}) = Y_{Sn/P} r_P + r_{sm}. \quad (90)$$

За брзината r_P во релацијата (90) го внесуваме изразот (89), додека за r_{sn} го внесуваме изразот (83), и добиваме:

$$(-r_{Sn}) = Y_{Sn/P} \frac{k_P C_C C_{Sn}}{K_{Sn} + C_{Sn}} + m C_C. \quad (91)$$

Значи, за дефинирање на брзините во третата, стационарната фаза, се применуваат равенките (89) и (91). Ако процесот се одвива во шаржен ферментор, тогаш прво се пресметува втората фаза (експоненцијално растење на клетки), така што во масените биланси за брзински изрази се користат равенките (88), (83) и (67). Со решавање на равенките на масените биланси се определува потрошувачката на примарниот супстрат за растењето на клетките и се добива неопходната информација за концентрацијата на клетките со која ќе започне пресметката на третата фаза. Пресметката на третата фаза значи да се решат масените биланси со брзински изрази како равенките (89) и (91) и со почетен услов дефиниран со секундарниот супстрат и со пресметаната концентрација на клетките.

За случај со ист супстрат (и за растење на клетките и за создавање на продуктот во стационарната фаза) исто така прво се пресметува втората фаза, за да се определи промената на концентрациите на супстратот и клетките (не се формира продукт!). Повторно се користат равенките (88), (83) и (67). Потоа се решаваат масените биланси за третата фаза, во кои брзинските изрази се заменуваат со равенките (89) и (91) и со почетен услов дефиниран со концентрациите на супстратот и клетките пресметани од втората фаза. (Во брзинските изрази (89) и (90) концентрацијата на секундарниот супстрат се заменува со концентрацијата на примарниот, ист супстрат.) Верзија на оваа пресметка би се добила со упростување на равенката (89) во линеарна форма (на пример равенката (68) или вториот дел од равенката (87)).

3) Продуктот се формира и во фазата на растење на клетките и во стационарната фаза: Во овој случај за шаржна ферментација се решаваат масени биланси на сите конституенти на ферментационата смеса со брзински изрази како што следи:

- во билансот за клетките се заменува изразот (67),
- во билансот за продуктот се заменува, на пример, изразот (87),
- во билансот за супстратот се заменува релацијата (86), во која за брзината на формирање на продуктот се заменува равенката (87), додека за брзината на потрошувачка на супстрат за одржување на клетките во живот се заменува равенката (83).

Забелешка: За микробните процеси кои се изведуваат во континуирани ферментори (од типот CSTR или цевни колонски реактори), но и во полушаржни ферментори, изразите за брзините и стехиометријата што ќе се применуваат за составување масени биланси се исти како прикажаните погоре – станува збор за микрокинетика на процесот, а таа не зависи од типот и големината на реакторот!

Откако се дефинирани стехиометријата и брзините на сите вклучени конституенти во микробната ферментација, следниот чекор е тие да се комбинираат со равенките за дизајн на различни типови ферментори. За поглавјето што следи потребно е да се нагласат неколку работи: 1) системите се во течна фаза, па ќе се работи со концентрации; 2) за приносите, независно од типот на ферменторот, ќе се претпоставува дека се константни; 3) согласно со механизмот на микробната ферментација, за брзината на растење на клетките за супстратно лимитиран процес ќе се користи равенката на Monod (67), додека за процес инхибиран од продуктите ќе се користи равенката (69); за брзината на формирање продукти ќе се користат и равенки како што се равенките (87) и (89); 4) во овој кус дел од книгава, посветен на биохемиските реакциони системи, термодинамичкиот аспект и преносот на маса ќе бидат изоставени.

3.3. Дизајн и анализа на ферментори

Типична конфигурација на ферменторите е дека тие се вертикални цилиндрични садови со внатрешни прегради и со механички мешач околу кој е поставен змиевник. Значи, типичниот ферментор всушност е реактор од резервоарски тип со мешање, кој може да работи шаржно, полушаржно или пак континуирано. Покрај садот, мешачот и топлинскиот разменувач, други стандардни компоненти на ферменторите се системите за чистење и довод на водна пареа на самото место, потоа помошни резервоари (за подготовка на медиум, инокулум, за прифаќање на продуктна смеса и друго), системи за довод на воздух заедно со филтри, инструменти и систем за контрола на нивната работа.

Согласно со стандардите GMP (Good Manufacturing Practice) воведени во индустријата за храна и во фармацевтската индустрија, работата на ферментаторите мора да биде сигурна, повторлива, стерилна и автоматизирана. Во шаржните ферментатори (за мали и средни капацитети) одржувањето асептични услови е едноставно и квалитетот на продуктите се обезбедува со сигурност. Кога ферментаторот работи како полушаржен реактор (fed-batch type of operation), тоа подразбира континуирано додавање свежа смеса со нутриенти. Ваков начин на работа се применува тогаш кога е потребно да се одржува ниско ниво на нутриентите (катаболичен метаболизам) или кога е потребно да се продолжи стационарната фаза од циклусот на растењето на микроорганизмите. Континуираните реактори поретко се користат пред сè поради тешко одржување асептични услови, но и поради проблематичната контрола на брзините на поединечните фази на растење на микроорганизмите. Континуираните цевни ферментатори (реактори од колонски тип со голем однос висина/дијаметар) главно се користат за повеќефазни системи, какви што се, на пример, системите со имобилизирани микроорганизми (производство на пиво во реактор со флуидизиран слој).

Во поглавјата што следат се изведени модели за дизајн на ферментатори од резервоарски тип (шаржен, полушаржен и континуиран), како и за колонските ферментатори од типот PFR или CSTR. Веќе беше спомнато дека моделите се математички начин да се опише случувањето на процесот во биореакторот. Тие се базирани на масените и енергетските биланси комбинирани со трансфер-процесите и метаболичниот пат на микроорганизмите. Со математичките модели, исто како за хемиските реактори, се изведува процедурата за дизајн или се анализира перформансата на биореакторот ферментатор. Потребно е да се нагласи дека за микробните ферментациони процеси природно е да се применуваат биланси на база масени единици, а релацијата на брзините да се воспоставува преку коефициентите на приносот. Што се однесува до енергетските биланси, тие не се неопходни за конструкција на моделите, бидејќи ферментациите се изведуваат во изотермни услови.

3.3.1. Шаржен ферментор

Шаржната ферментација е типична индустриска практика. Зависно од производноста, ферменторите можат да бидат и големи и мали. Но во ферментор со многу голем волумен тешко се обезбедуваат услови за добро (идеално) мешање, потрошувачката на енергија, вода и пареа е голема, присутни се и конструкциони проблеми, а особено тешко е одржувањето на асептични услови и избегнувањето на контаминација на културата. Затоа шаржните ферментори се користат за мали и средни производста. Односот на висината и дијаметарот на цилиндричен ферментационен сад е од 1,2 до 3 и е важен за дизајн на мешачот. Да не заборавиме дека и лабораториските реактори што се користат за кинетички мерења најчесто се шаржни. Идеалното мешање во лабораториските биореактори е речиси реалност, додека во индустриските ферментори може да биде добра апроксимација особено за процеси со бактерии и квасци. Многу примери можат да се набројат за шаржна ферментација: од производство на етанол, вино, пиво, до производството на млечна киселина или антибиотици.

3.3.1.1. Математички модел за идеален шаржен ферментор

Математичкиот модел на идеален шаржен реактор за прости хемиски реакциони системи е претставен во вториот дел, во поглавјето 3, додека за мултиреакциони системи во петтиот дел, во поглавјето 5. Моделот се всушност масените биланси на сите учесници во реакцијата. Тие биланси се диференцијални равенки со кои се опишува временската промена на составот на реакционата смеса во однос на секој учесник. Овој систем равенки се равенките за дизајн на шаржен реактор, резултат на чие решавање е времето на реакција потребно за проектирана конверзија на реактантите. Волуменот на реакторот не зависи од времето и се пресметува од проектираната производност на реакторот.

По аналогича на шаржните реактори за хемиски реакциони системи, и за ферментациите изведени во шаржни услови дизајнот и анализата на ферменторот се исти.

За да се определи временската промена на количините на сите учесници во микробната конверзија во шаржен ферментор, како и за да се определат времињата на сите фази на процесот,

се пишуваат масени биланси за микроорганизмите (клетките), за супстратот и за продуктот. Сите тие на различни начини се појавуваат во фазите на растење на микроорганизмите: 1) Супстратот се троши во сите фази, и тоа за растењето на клетките, за создавањето продукт и за одржувањето на клетките во живот. Се однесува слично како реактант кој учествува во три сукцесивни (сериски) брзински процеси. Брзината на трошење на супстратот е нето-брзина и претставува збир на брзините на секоја од трите фази. 2) Продуктот може да се формира само во една фаза на процесот (во фазата на растење на клетките или во стационарната фаза) и тогаш се однесува како учесник кој се појавува само во еден брзински процес. Кога се формира и во двете фази, тогаш се однесува како учесник кој се појавува во две реакции, па брзината на формирање на продуктот ќе претставува збир на брзините на двете фази. 3) Клетките се појавуваат како продукт на реакција – тие се создаваат во фазата на растење на клетките. Но тие се и во улога на реактант во фазата на изумирање. Нето-брзината на создавање на клетките ќе биде разликата помеѓу брзината на формирање и брзината на изумирање. Оттука произлегува дека за шаржниот ферментор со дефиниран волумен треба да се состават масени биланси за сите учесници, бидејќи ферментациониот процес е со комплексен механизам со различни брзински степени.

Бидејќи разгледуваме шаржни ферментатори со идеално мешање (униформност на реакционите услови и на нивото на микроорганизмите низ целиот волумен на ферментационата смеса), билансните равенки ќе се однесуваат на целиот волумен на смесата. Исто така ќе избереме биланси на база масени единици, бидејќи тие се природен избор за микробните ферментациони процеси.

Трите биланси во облик на равенки со зборови се:

Клейки:

$$\left(\begin{array}{l} \text{Брзина на акумулација} \\ \text{на клетки, g/s} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{Нето-брзина на создавање} \\ \text{живи клетки, g/s} \end{array} \right) \quad (92_1)$$

Суйсѝрай:

$$\left(\begin{array}{l} \text{Брзина на акумулација} \\ \text{на супстрат, g/s} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{Нето-брзина на формирање} \\ \text{супстрат, g/s} \end{array} \right) \quad (92_2)$$

Продукт:

$$\left(\begin{array}{c} \text{Брзина на акумулација} \\ \text{на продукт, g/s} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Нето - брзина на формирање} \\ \text{продукт, g/s} \end{array} \right) \quad (92_3)$$

Со замена на зборовите со симболи и со користење на условот за константен волумен на ферментационата смеса, се добиваат билансни равенки како равенката (62):

$$\text{Клетки:} \quad \frac{dm_C}{dt} = V \frac{dC_C}{dt} = r_C V \quad (93_1)$$

$$\text{Субстрат:} \quad \frac{dm_S}{dt} = V \frac{dC_S}{dt} = r_S V \quad (93_2)$$

$$\text{Продукт:} \quad \frac{dm_P}{dt} = V \frac{dC_P}{dt} = r_P V \quad (93_3)$$

Равенките (93) се равенки за дизајн на шаржен биореактор (ферментор). За секоја варијанта на микробна ферментација, во смисла на тоа кога се создава продукт и дали растењето на клетките е супстратно лимитирано или пак инхибирано од продуктот, билансната равенка за клетките останува иста: нето-брзината на создавање клетки е разликата помеѓу брзините r_g и r_d . Изразите за брзините r_S и r_P ќе зависат од тоа во која фаза се создава продуктот.

Кога за кинетички мерења се користи лабораториски шаржен реактор, значи дека се мери временската промена на концентрациите. Постапката што следи е да се изврши диференцирање на податоците согласно со равенките (93) и потоа директно да се пресметаат нето-брзините на формирање. Со доволно податоци за широк интервал на промена на условите на околината, за составот на супстратниот медиум и, се разбира, за состојбата на биомасата (популацијата на клетки, нивниот состав, морфологија и сл.) на крајот се еволуираат брзинските изрази.

Кога шаржниот ферментор се користи за комерцијални цели, тогаш решавањето на равенките (93) има проектна улога. Се пресметуваат времињата на сите фази на ферментациониот процес, кој може да трае неколку саати или денови.

Равенките за дизајн на двете варијанти микробна ферментација, од аспект на тоа кога се формира продуктот, се следниве:

1) Продуктот се создава во фазата на растење на клетките:

$$\begin{aligned} V \frac{dC_C}{dt} &= r_C V \Rightarrow \frac{dC_C}{dt} = (r_g - r_d) \\ V \frac{dC_S}{dt} &= r_S V \Rightarrow \frac{dC_S}{dt} = -(Y_{S/C} r_g + r_{sm}) \\ V \frac{dC_P}{dt} &= r_P V \Rightarrow \frac{dC_P}{dt} = Y_{P/C} r_g \end{aligned} \quad (94)$$

Сетот од диференцијални равенки (94) ги вклучува и равенките (85), (83) и (88) и, се разбира, кинетички израз за брзината на растењето на клетките, на пример равенката (67).

Равенките (94) се решаваат со примена на соодветен солвер за диференцијални равенки, на пример од софтверскиот пакет POLYMATH, за што е потребно да се дефинира почетниот услов, а тоа се концентрациите на клетките (инокулум), на супстратот и на продуктот (која е најчесто нула). Со решавање на равенките треба да се потврди дека концентрацијата на клетките расте експоненцијално со времето и достигнува плато, па потоа опаѓа. Со оваа пресметка се определуваат должините (времињата) на фазата на растење на клетките (втората фаза), на стационарната фаза и на последната фаза, фазата на изумирање на клетките. Исто така се определува количината на создаден продукт (до времето кога r_g достигнува нула), како и количината на неконвертиран супстрат.

Забелешка: Упатно е диференцијалните равенки (94) да се решат во два дела. Прво се определува времето на фазата на растење на клетките и формирање продукт: равенките се решаваат како што се напишани, со тоа што интегрирањето треба да заврши, апроксимативно, кога $r_g = r_d$. Потоа се пресметува должината на стационарната фаза: равенките (94) се решаваат така што третата биласна равенка се исклучува (веќе не се формира продукт), $r_g = 0$, а за почетен услов се земаат крајните вредности (за сите величини) од решението во првиот дел.

2) Продуктот се создава во стационарната фаза:

Кога продуктот се формира во стационарната фаза, тогаш единствените процеси со кои се троши супстратот во оваа фаза се процесот на создавањето на продуктот и процесот на одржувањето на клетките во живот. Затоа во равенките (94) треба да се промени нето-брзината на потрошувачка на супстратот: таа ќе се изрази преку брзината на создавање на продуктот. Тоа значи дека во овие равенки треба да се промени и билансната равенка на продуктот: сега брзината r_P ќе се замени со равенката (89) или со некоја линеарна зависност од C_C . Но овој тип ферментација полесно се разбира кога равенките (93) ќе се применат за секоја фаза одделно:

Втора фаза – фаза на расипање на клетките:

$$\begin{aligned} V \frac{dC_C}{dt} &= r_C V; \quad \frac{dC_C}{dt} = (r_g - r_d) \\ V \frac{dC_S}{dt} &= r_S V; \quad \frac{dC_S}{dt} = -Y_{S/C} r_g \\ V \frac{dC_P}{dt} &= r_P V; \quad \frac{dC_P}{dt} = 0 \end{aligned} \quad (95)_g$$

Почетен услов за решавање на равенките (95)_g е времето нула и почетните концентрации на клетките и супстратот. Оваа фаза, апроксимативно, завршува кога се постигнува максимална концентрација на клетките.

Трета фаза – стационарна фаза и формирање на продукт:

а) Систем со секундарен супстрат:

$$\begin{aligned} r_g &= 0 \Rightarrow \frac{dC_C}{dt} = -r_d \\ V \frac{dC_{Sn}}{dt} &= r_{Sn} V; \quad \frac{dC_{Sn}}{dt} = -(Y_{Sn/P} r_P + r_{sm}) \\ V \frac{dC_P}{dt} &= r_P V; \quad \frac{dC_P}{dt} = r_P \end{aligned} \quad (95)_{P/Sn}$$

(r_P преку изразот (89)).

б) Систем со ист супстрат:

$$r_g = 0 \Rightarrow \frac{dC_C}{dt} = -r_d$$

$$V \frac{dC_S}{dt} = r_S V; \frac{dC_S}{dt} = -(Y_{S/P} r_P + r_{sm}) \quad (95)_{P/S}$$

$$V \frac{dC_P}{dt} = r_P V; \frac{dC_P}{dt} = r_P$$

Кон решавањето на системите од диференцијални равенки (95): 1) Почетен услов во однос на концентрацијата на супстратот е: $C_{S_n} = C_{S_{n,0}}$ или $C_{S,0} = C_{S,\text{крај}}$ на втора фаза. 2) Освен пресметување на потрошувачката на супстратот за растење на клетките и добивање информација за концентрацијата на супстратот, неопходна е и информација за концентрацијата на клетките, за да може да започне пресметката на третата фаза.

3.3.1.2. Скратени постапки за дизајн на шаржен ферментор

Во оваа постапка за дизајн на шаржен ферментор се користат две претпоставки: коефициентите на приносите се константни, а брзината на одржување на клетките во живот и брзината на изумирање на клетките се занемаруваат. За двете варијанти, во смисла на тоа во која фаза од растењето на клетките се формира продукт, равенките за дизајн ќе се применат на следниов начин:

1) *Продукцијата се создава во фазата на растење на клетките:*

Се избира една од диференцијалните равенки (94) и се решава со помош на стехиометрија, односно со примена на релациите (79). Потоа, со истите релации (79), се пресметуваат концентрациите на сите учесници во процесот. Постапката е следнава:

Равенките (94) се упростуваат:

$$\begin{aligned}\frac{dC_C}{dt} &= r_g \\ \frac{dC_S}{dt} &= -Y_{S/C} r_g \\ \frac{dC_P}{dt} &= Y_{P/C} r_g\end{aligned}\tag{96}$$

и од нив се избира една равенка. Ја избираме, на пример, равенката за клетките:

$$\frac{dC_C}{dt} = r_g .$$

За интегрирање на равенката ќе биде потребна релација помеѓу концентрацијата на клетките и концентрацијата на супстратот (овие концентрации се содржани во равенките (67) или (69)). Тоа се релациите (79). Како резултат на решавањето ќе се добие временската промена на концентрацијата на клетките. Потоа, повторно со примена на релациите (79), се пресметува временската промена и на супстратот и на продуктот. Ако ова решение битно се разликува од решението добиено со примена на системот од диференцијални равенки (94), скратената процедура може да се прифати само како процена!

2) Продуктот се создава во стационарната фаза:

Кога продуктот се формира во стационарната фаза и кога се троши ист супстрат, а сакаме проблемот да го решиме по скратената постапка, тогаш равенките (95) се сведуваат на:

$$\begin{aligned}\frac{dC_C}{dt} &= r_g \\ \frac{dC_S}{dt} &= -Y_{S/C} r_g\end{aligned}\tag{97}$$

Се избира една од равенките (97), на пример равенката за растење на клетките, се решава и се добива информација за временската промена на концентрациите на клетките и супстратот. Бидејќи продуктот не се создава во фазата на растење на клет-

ките, потоа, наместо да се пресметува стационарната фаза, се пресметува само концентрацијата на продуктот. За таа цел од релациите (79) ја користиме таа за продуктот:

$$C_P = Y_{P/S}(C_{S_0} - C_S). \quad (98)$$

Во оваа релација за концентрацијата на супстратот C_{S_0} се зема неговата крајна концентрација од фазата на растење на клетките, односно концентрацијата во време t кога започнува формирањето на продуктот (стационарната фаза).

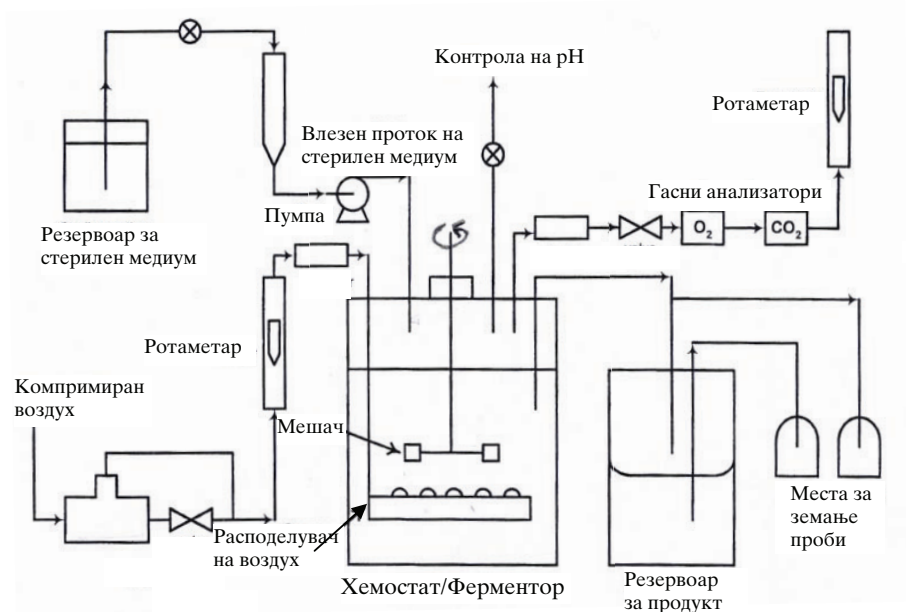
3.3.2. Проточен ферментор од типот на CSTR

Лабораторискиот ферментор од типот на CSTR, *хемосџајл*, е моќно орудие за истражувања и евалуација на процесните параметри на ферментациони процеси. Покрај тоа што апроксимацијата за идеално мешање кај овие реактори од лабораториска скала е сосема одржлива, друга причина зошто овој тип реактор се користи за кинетички истражувања е едноставниот математички модел за опис на неговата работа во стационарен режим. Алгебарската форма на масените биланси овозможува кинетичките податоци да се добиваат директно. Можеби сепак најважната предност на овој тип реактор за испитување на кинетиката на микробните процеси е дека популацијата (растењето) на клетките може да се контролира (да се постигне балансирано растење со константна брзина) со нагудување на стационарните услови на околината. Меѓутоа, до стационарна работа на ферменторот се доаѓа преку транзиционен период (start up) кој може да биде и многу долг. На сликата 5-а) е претставен типичен хемостат заедно со главните компоненти, а на сликата 5-б) е претставена шема на хемостат заедно со параметрите потребни за дизајн.

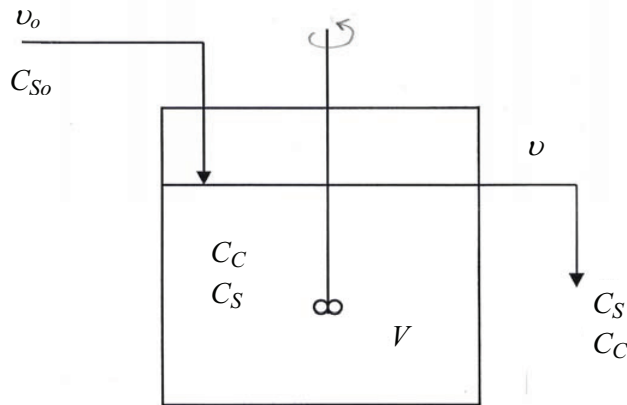
Комплетно (идеално) мешање на реакциониот медиум се постигнува со работа на механички мешач и дополнително со аерација. Импликациите на идеалното мешање во CSTR се опишани во вториот дел, во поглавјето 4. Применети на CSTR како ферментор значи дека концентрациите во сите делови на реакциониот медиум се исти; дека влезниот и излезниот проток се исти и константни, како последица на што е константен и волу-

менот на медиумот; дека составот на излезната смеса е ист со составот на медиумот внатре во реакторот. Што се однесува до концентрацијата на растворен кислород кога се применува аерација, ако таа се одржува над лимитирачката вредност, нема да има влијание на кинетиката на растењето на клетките. Слична логика се применува и на влијанието на преносот на топлина: сè додека мешањето е идеално и одведувањето топлина адекватно, може да се претпостави дека работата на ферменторот е изотермна на одредена температура. Овие претпоставки се валидни и за комерцијалните ферментори од овој тип.

При комерцијална примена на континуиран ферментор од типот на CSTR често се користи делумна рециркулација на клетки. Рециркулатот е дел од излезната струја од сепараторот поставен по ферменторот. Еден пример за примена на континуиран CSTR е во производството на млечна киселина кога се користи едностепен или двостепен реакторски систем.



Сл. 5-а) Главни компоненти на хемостат



Сл. 5-6) Шематски приказ на хемостат со параметрите за дизајн

Во поглавјата што следат е изведен математички модел за овој тип ферментор, за стационарниот и за транзициониот период на работа.

3.3.2.1. Математички модел за идеален ферментор од типот на CSTR во стационарен режим на работа

Математичкиот модел на идеален CSTR во стационарен режим на работа за прости хемиски реакциони системи е претставен во вториот дел, во поглавјето 4, додека за мултиреакциони системи во петтиот дел, во поглавјето 7. Моделот го претставуваат масените биланси на сите учесници во реакцијата. Билансните равенки се алгебарски и претставуваат директна врска помеѓу влезот и излезот од реакторот и брзината на реакцијата. Системот од алгебарски билансни равенки за секој учесник во реакцијата се равенките за дизајн на CSTR во стационарен режим на работа. Со решавање на равенките се пресметува волуменот на реакторот за постигнување одредена производност со проектирана конверзија на реактантите.

Дизајнот и анализата на CSTR со микробен ферментационен процес се аналогни на тие за хемиските реакциони системи.

За да се определи врската помеѓу влезните и излезните услови и големината на ферменторот, се пишуваат масени биланси за микроорганизмите (клетките), за супстратот и за продуктот. Билансот се пишува за систем со макроскопска големина, бидејќи се користи претпоставката за идеално мешање. Тоа е волуменот на ферментационата смеса во реакторот. Брзинските изрази што ќе се појават во масените биланси се дефинираат согласно со контролираната брзина на растењето на клетките и коефициентите на приносот. Во ферменторот од типот на CSTR се случува само едно ниво од процесот во шаржен ферментор: тоа е едно ниво од експоненцијалното растење на клетките диктирано од нивната концентрација и концентрацијата на лимитирачкиот супстрат. Супстратот и продуктот на метаболизмот на клетките се класичните реактант и продукт, додека клетките се продукт од чија концентрација, покрај од концентрацијата на супстратот, зависи брзината на нивното растење. Станува збор за автокаталитички процес.

Масените биланси за сите учесници во микробниот процес во континуиран CSTR, вклучувајќи го и почетокот на работа на ферменторот, со зборови ќе изгледаат вака:

Клетки:

$$\left(\begin{array}{l} \text{Брзина на} \\ \text{акумулација} \\ \text{на клетки, g/s} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{Проток} \\ \text{на клетки} \\ \text{на влезот} \\ \text{во CSTR, g/s} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{Проток} \\ \text{на клетки} \\ \text{на излезот} \\ \text{од CSTR, g/s} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{Нето - брзина} \\ \text{на создавање} \\ \text{живи клетки, g/s} \end{array} \right)$$

(99₁)

Супстрат:

$$\left(\begin{array}{l} \text{Брзина на} \\ \text{акумулација} \\ \text{на супстрат, g/s} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{Проток} \\ \text{на супстрат} \\ \text{на влезот} \\ \text{во CSTR, g/s} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{Проток} \\ \text{на супстрат} \\ \text{на излезот} \\ \text{од CSTR, g/s} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{Нето - брзина} \\ \text{на формирање} \\ \text{супстрат, g/s} \end{array} \right)$$

(99₂)

Продукт:

$$\left(\begin{array}{l} \text{Брзина на} \\ \text{акумулација} \\ \text{на продукт, g/s} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{Проток} \\ \text{на продукт} \\ \text{на влезот} \\ \text{во CSTR, g/s} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{Проток} \\ \text{на продукт} \\ \text{на излезот} \\ \text{од CSTR, g/s} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{Нето - брзина} \\ \text{на формирање} \\ \text{продукт, g/s} \end{array} \right)$$

(99₃)

Заменувајќи ги зборовите во равенките со симболи, за константен волумен на ферментационата смеса се добиваат следниве масени биланси:

$$\text{Клетки:} \quad V \frac{dC_C}{dt} = \nu_o C_{Co} - \nu C_C + r_C V \quad (100_1)$$

$$\text{Субстрат:} \quad V \frac{dC_S}{dt} = \nu_o C_{So} - \nu C_S + r_S V \quad (100_2)$$

$$\text{Продукт:} \quad V \frac{dC_P}{dt} = \nu_o C_{Po} - \nu C_P + r_P V \quad (100_3)$$

Во равенките (100) се користени следниве ознаки:

t	– време, s,
$C_C, C_{C,o}$	– концентрација на клетки во реакторот и во влезната струја, g/dm ³ ,
$C_S, C_{S,o}$	– концентрација на супстрат во реакторот и во влезната струја, g/dm ³ ,
$C_P, C_{P,o}$	– концентрација на продукт во реакторот и во влезната струја, g/dm ³ ,
V	– волумен на ферментационата смеса, m ³ ,
ν_o, ν	– волуменски проток на влезната и излезната струја во/од ферментаторот, m ³ /s.

За стационарен режим на работа на ферментаторот, кога сите концентрации во смесата во реакторот се независни од времето и со условот за константни и еднакви волуменски протоци на влезната и излезната струја ($\nu = \nu_o = \text{const.}$), се добиваат следниве масени биланси:

$$\text{Клетки:} \quad 0 = \nu_o (C_{Co} - C_C) + r_C V \quad (101_1)$$

$$\text{Субстрат:} \quad 0 = \nu_o (C_{So} - C_S) + r_S V \quad (101_2)$$

$$\text{Продукт:} \quad 0 = \nu_o (C_{Po} - C_P) + r_P V \quad (101_3)$$

Равенките (101) се равенки за дизајн на ферментатор од типот на CSTR во стационарен режим на работа со константен волуменски проток.

Пред да се анализираат равенките (101), ќе го направиме следново: на пример равенката (101₁) ќе ја напишеме на следниов начин:

$$r_C = \frac{v_o}{V}(C_C - C_{Co}). \quad (102)$$

Тврдењето дека кинетичките мерења во CSTR ферментор, односно хемостат, се директни, се докажува со равенката (102): брзината на формирање клетки во реактор со познат волумен и избран влезен волуменски проток на медиум се еволуира само со мерење на концентрациите.

Да се вратиме на равенките (101). Во биохемиското инженерство, за карактеризација на работата на ферменторите од типот CSTR, е воведен и универзално се користи параметарот наречен **брзина на разредување** (dilution rate), D . Овој параметар е процесна варијабла и претставува реципрочната вредност од волуменското време:

$$D = v_o / V. \quad (103)$$

Со замена на изразот (103) во равенките (101) тие ќе изгледаат вака:

$$\text{Клетки:} \quad 0 = D(C_{Co} - C_C) + r_C \quad (104_1)$$

$$\text{Субстрат:} \quad 0 = D(C_{So} - C_S) + r_S \quad (104_2)$$

$$\text{Продукт:} \quad 0 = D(C_{Po} - C_P) + r_P \quad (104_3)$$

Алџебарскиите равенки (104) се равенките за дизајн на ферментор од типот CSTR за стационарен режим на работа, со константен волуменски проток и преку брзината на разредувањето D .

Анализа на равенките (104):

1) Во равенките (104) брзините r_C , r_S и r_P се заменуваат како што следи: брзината на создавање живи клетки се заменува со брзината за растење на клетки, равенката на Monod (67) или некоја друга форма. Брзините на формирање супстрат и продукт се заменуваат со равенката за брзина на растење на клетки и соодветните фактори на принос. Тоа се релациите (82):

$$r_S = Y_{S/C} r_g ; \quad r_P = Y_{P/C} r_g .$$

2) Работата на ферменторот од типот на CSTR или на хемостатот започнува со инокулација на медиумот што веќе е додаден во садот. Потоа, речиси во сите случаи, континуирано се додава стерилен медиум (супстратен медиум). Откако ќе се постигне стационарен режим на работа на реакторот, равенката (104₁) ќе се применува во редуцирана форма:

$$C_{Co} = 0; \quad DC_C = r_C . \quad (105)$$

Како што се гледа од равенката (105), брзината на растењето на клетките се контролира со нагонување на брзината на разрежувањето, односно на волуменскиот проток на стерилниот медиум! Брзината r_C се заменува со докажаната линеарна зависност од концентрацијата на клетките,

$$r_C = r_g = \mu C_C ,$$

и се добива

$$DC_C = \mu C_C \Rightarrow D = \mu . \quad (106)$$

Физичката смисла на равенката (106) е дека *конценџрацијата на клејќиите во ферментаторот од типот на CSTR нема да биде нула само ако се одржува условот брзината на разрежување, или односот $D = v_o / V$, да биде еднаква на специфичната брзина на растење на клејќиите μ* . Овој услов, исто така, значи дека од билансната равенка (106) за CSTR со познат волумен може да се пресмета само μ , но не и нивото на популацијата на клетки во реакторот, односно во излезната струја. Што тогаш се пресметува со равенката (106)? Ако специфичната брзина на растење на клетки се замени со равенката на Monod (66), тоа значи дека ќе ја пресметаме концентрацијата на супстратот во услови на континуиран довод на стерилен медиум:

$$D = \mu = \mu_{\max} \frac{C_S}{K_S + C_S}$$

$$C_{S, \text{стерилен медиум}} = \frac{DK_S}{\mu_{\max} - D} \quad (107)$$

Понатаму изразот (107) ќе го замениме во равенката на масениот биланс на супстратот (104₂) на следниов начин:

Прво ја бараме врската помеѓу концентрациите на клетките и супстратот:

$$\begin{aligned}0 &= D(C_{So} - C_S) + r_S \\ D(C_{So} - C_S) &= (-r_S) = Y_{S/C} r_C = Y_{S/C} \mu C_C \\ D &= \mu \\ C_C &= Y_{C/S}(C_{So} - C_S)\end{aligned}\tag{108}$$

Равенката (108) е исто што и една од релациите (79)! Исто така, оваа релација е добиена со симултано решавање на равенките на молските биланси на клетките и на супстратот (две од трите равенки од системот равенки (104)!). Понатаму, со оглед на тоа дека равенката (108) е изведена со условот за стерилен медиум, комбинацијата на оваа равенка со равенката (107) ќе резултира во равенка за концентрацијата на клетките во реакторот и во излезната струја:

$$C_{C, \text{стерилен медиум}} = Y_{C/S} \left(C_{So} - \frac{DK_S}{\mu_{\max} - D} \right).\tag{109}$$

Кога CSTR се користи за кинетички мерења, значи како хемостат, се менуваат влезниот волуменски проток на стерилниот медиум и концентрацијата на лимитирачкиот супстрат. Притоа најмалку што мора да се мери е концентрацијата на супстрат во излезната струја. Ако равенката на Monod е реален модел за растење на клетките, овие податоци ќе бидат доволни за да се потврди тој модел. Во производни системи прикажаниот модел ќе се употреби за дизајн на ферменторот, за определување на операционите услови итн.

3) Равенките (107) и (109) се експлицитни зависности на концентрациите на клетките и супстратот од брзината на разређувањето. Со равенката (106) веќе е поставен условот за одржување на нивото на концентрацијата на клетките. Сега ја бараме максималната вредност на брзината на разређување, по која би се случувало намалување на концентрацијата на клетките во излезната струја.

Од равенката (107) јасно се гледа дека со намалување на брзината на разредување (се намалува влезниот проток во реактор со даден волумен) се намалува концентрацијата на супстратот во излезната струја од реакторот. Кога $D \rightarrow 0$, и $C_S \rightarrow 0$. И бидејќи секоја влезна количина супстрат ќе биде консумирана од клетките, нивната концентрација во излезната струја, согласно со равенката (109), ќе се стреми кон вредноста $C_{C, \text{стерилен медиум}} \rightarrow Y_{C/S} C_{S0}$.

Ако пак брзината на разредувањето се зголемува, ќе се зголемува и концентрацијата на супстратот во излезната струја. Согласно со равенката (107), за мали вредности на D концентрацијата на супстратот ќе се зголемува линеарно, додека за високи вредности на D , сè до $D \rightarrow \mu_{\max}$ (до кога има физичка смисла), таа ќе се зголемува многу побргу. Со други зборови, C_S ќе се зголемува затоа што со намалување на времето на задржување ќе се консумира помалку супстрат. Обратно од концентрацијата на супстратот, концентрацијата на клетките ќе опаѓа. Согласно со равенката (109), кога вредноста на D се доближува до $\mu_{\max}$, концентрацијата на клетките мора да се доближи до нула, бидејќи тоа е единственото со физичка смисла решение на равенката (вториот собирок не може да биде поголем од C_{S0} !). Која е вредноста за D кога концентрацијата на клетките во стационарен режим на работа на ферменторот ќе падне на нула?

Двата гранични случаја за вредноста на брзината на разредување во смисла на тоа кога концентрацијата на клетките паѓа на нула и кога е максимална, се определуваат на следниов начин:

а) $C_C = 0$:

Вредноста на брзината на разредувањето при која се достигнува $C_C = 0$ се определува од изразот (109):

$$C_C = 0 = Y_{C/S} \left(C_{S0} - \frac{DK_S}{\mu_{\max} - D} \right)$$

$$D = D_{\max} = \frac{\mu_{\max} C_{S0}}{K_S + C_{S0}} \quad (110)$$

Ова значи дека кога вредноста на D е колку $D_{\max}$ ($< \mu_{\max}$), при стационарен режим на работа на ферменторот, се случува целосна загуба на клетките во него и во излезната струја. Оваа состојба е позната како **измивање на клетките** (wash-out). Според тоа, работата на реакторот со која се одржува максимална брзина на растење на клетките и нивна последична највисока концентрација, мора да се одвива со вредности за брзината на разредување сосема малку пониски од $D_{\max}$!

$$\text{б) } D \equiv D_{\text{max.продукција на клетки}}$$

Другиот граничен случај се однесува на вредност на брзината на разредување при која брзината на растење, или продукција, на клетките во ферменторот е највисока, односно максимална. Ова особено е важно кога ферментор од типот на CSTR се користи за продукција на биомаса. За да се определи ова D , се поаѓа од равенката (106):

$$DC_C = r_C = \mu C_C . \quad (106)$$

Максимална брзина на растење на клетките се добива со диференцирање на равенката (106) во однос на D и со примена на условот за максимум:

$$\frac{d(DC_C)}{dD} = 0 . \quad (111)$$

Концентрацијата на клетките во изводот (111), со примена на равенката (109), се заменува како зависност од концентрацијата на супстрат во влезната струја:

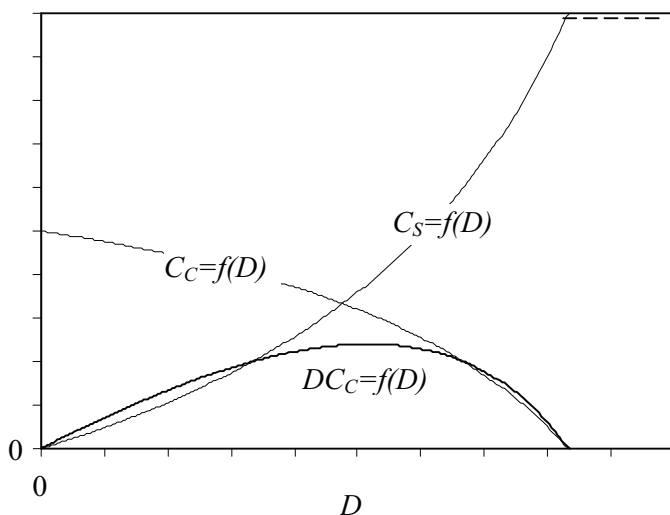
$$DC_C = DY_{C/S} \left(C_{So} - \frac{DK_S}{\mu_{\max} - D} \right) .$$

Решението на равенката (111) е:

$$D \equiv D_{\text{max.продукција на клетки}} = \mu_{\max} \left(1 - \sqrt{\frac{K_S}{C_{So} + K_S}} \right) . \quad (112)$$

Значи, додека со изразот (110) се пресметува максимална вредност на брзината на разредување со која концентрацијата на

клетките би паднала на вредност нула, со изразот (112) се пресметува за каква вредност на брзината на разредување се постигнува максимална продукција на клетки. Карактерот на решенијата на равенките (110) и (112), како зависимости на концентрацијата на клетките C_C , на супстратот C_S и на брзината на продукција на клетките DC_C од брзината на разредување D , се дадени на сликата 6.



Сл. 6. Зависности $C_C = f(D)$, $C_S = f(D)$ и $DC_C = f(D)$ во ферментор од типот на CSTR, односно во хемостат

4) Ако сме фокусирани на состојбите во ферменторот само во однос на концентрацијата на супстратот и нивото на клетките, тогаш пресметката на ферменторот се врши со решавање на првите две равенки од сетот (104). Меѓутоа, за пресметка и анализа на концентрацијата на продуктот во излезната струја ќе треба да се решава и третата равенка од сетот (104),

$$0 = D(C_{P0} - C_P) + r_P, \quad (104_3)$$

каде што брзината на формирање продукт се заменува со брзината на растење на клетките и коефициентот на принос $Y_{P/C}$. Се добива следнава равенка:

$$r_P = Y_{P/C} r_g = Y_{P/C} \mu C_C:$$

$$C_P = C_{P_0} + \frac{Y_{P/C} \mu C_C}{D}. \quad (113)$$

Користејќи ги релациите за μ и C_C со процесните параметри, равенката (113) ќе овозможи определување на концентрацијата на продуктот во излезната струја од ферменторот. Брзината со која се создава продуктот, $C_P D$, е максимална кога ферменторот работи со брзина на разредување дадена со изразот (112).

3.3.2.2. Математички модел за идеален ферментор од типот на CSTR во нестационарен период на работа

Во вториот дел, во поглавјето 8, е разгледувана нестационарната работа на реакторите и тоа: транзициониот период на работа на CSTR и дизајнот на полушаржен реактор. Транзициониот период на работа на ферменторот од типот на CSTR математички се опишува аналогно на класичниот CSTR за хемиски реакции. Тоа се равенките на масени биланси за сите учесници во ферментациониот процес. Бројот на равенките е најмалку три: масениот биланс за популацијата на клетките, за лимитирачкиот супстрат и за продуктот. Равенките на масените биланси за константен волумен на смесата во ферменторот се равенките (100):

$$\text{Клејки:} \quad V \frac{dC_C}{dt} = v_o C_{C_0} - v C_C + r_C V \quad (100_1)$$

$$\text{Супстрат:} \quad V \frac{dC_S}{dt} = v_o C_{S_0} - v C_S + r_S V \quad (100_2)$$

$$\text{Продукт:} \quad V \frac{dC_P}{dt} = v_o C_{P_0} - v C_P + r_P V \quad (100_3)$$

Како што се гледа, ова е сет од три диференцијални равенки кои ја опишуваат временската промена на концентрацијата на главните учесници во ферментациониот процес. Со решавање на равенките се добива одговор за однесувањето на ферменторот во транзициониот период на работа или се анали-

зира динамиката на ферменторот. Овие равенки се валидни сè до достигнување стационарен режим на работа на ферменторот, што значи дека со нивно решавање се пресметува и времето на транзициониот период. Бидејќи станува збор за автокаталитичка реакција во CSTR (слично како автотермичката егзотермна реакција во неизотермен CSTR), не е можно да се утврди стабилноста на стационарните состојби во ферменторот без да се анализира транзициониот период на работа со различни почетни услови.

Да земеме дека работата на проточниот ферментор започнува со иницијално наполнет реактор со стерилен медиум. Потоа, на веќе подготвени сите други услови за почеток на работата на ферменторот, се додава одредена, иницијална, количина клетки (култура, инокулум). Започнува континуирано доведување на стерилен медиум (влезна струја) и континуирано одведување на ферментациона смеса (излезна струја), односно започнува транзициониот период на работа на ферменторот.

За константни и еднакви волуменски протоци на влезот и излезот од ферменторот, за константен волумен на смесата во него и со замена на волуменскиот проток со брзината на разредување, равенките (100) ја добиваат следнава форма:

$$\text{Клетки:} \quad \frac{dC_C}{dt} = D(C_{Co} - C_C) + r_C \quad (114_1)$$

$$\text{Субстрат:} \quad \frac{dC_S}{dt} = D(C_{So} - C_S) + r_S \quad (114_2)$$

$$\text{Продукт:} \quad \frac{dC_P}{dt} = D(C_{Po} - C_P) + r_P \quad (114_3)$$

За равенките (114) да се решат, потребни се изразите за брзините вклучени во нив. Равенката на Monod се покажала како добра апроксимација за многу микробни ферментации во стационарен CSTR. Но за анализа на динамичното однесување на ферментационите системи комплексните кинетички модели се покажале посоодветни. Сепак, за почеток е добро да се анализираат решенијата на равенките (114) со специфичната брзина на расте-

ње на клетките согласно со равенката на Monod. Со комбинација со факторите на приносите, равенките (114) ќе изгледаат вака:

$$\text{Клетки:} \quad \frac{dC_C}{dt} = D(C_{Co} - C_C) + \frac{\mu_{\max} C_C C_S}{K_S + C_S} \quad (115_1)$$

$$\text{Субстрат:} \quad \frac{dC_S}{dt} = D(C_{So} - C_S) - Y_{S/C} \frac{\mu_{\max} C_C C_S}{K_S + C_S} \quad (115_2)$$

$$\text{Продукт:} \quad \frac{dC_P}{dt} = D(C_{Po} - C_P) + Y_{P/C} \frac{\mu_{\max} C_C C_S}{K_S + C_S} \quad (115_3)$$

Равенките (115) се равенките за дизајн на ферментор од типот на CSTR во нестационарен период на работа, со константен волуменски проток и со кинетика која се опишува со равенката на Monod.

Иницијалните (почетни) услови за решавање на равенките (114) или (115), за случај со стерилен медиум, се дефинираат на следниов начин (со индекс "o" се обележуваат условите во влезната струја, додека со индекс "i" се обележуваат условите во ферменторот во време $t = 0$) :

$$t = 0: \quad C_C = C_{C,i}; \quad C_S = C_{S,i} = C_{So}; \quad C_{P,i} = 0. \quad (116)$$

Со овие услови се очекуваат две решенија на равенките (115), односно две стационарни состојби на ферменторот. Која состојба ќе се одржува во стационарен режим на работа на ферменторот, се добива со следнава анализа:

1) Кога брзината на разредување е $D < [\mu_{\max} C_{So} / (K_S + C_{So})]$, со равенките (115) се пресметува, односно се докажува, стабилната стационарна состојба дефинирана со равенките (107) и (109). Во исто време се пресметува и должината на транзициониот период. Измивањето на клетките е другата нестабилна стационарна состојба.

2) Кога брзината на разредување е $D > [\mu_{\max} C_{So} / (K_S + C_{So})]$, со равенките (115) се докажува стабилната стационарна состојба измивање на клетки (wash-out). Оваа состојба не е возможно да

се пресмета со равенките (107) и (109)! Всушност ќе се добијат необични решенија, физички неодржливи. Тоа е другата стационарна состојба, нестабилна.

3.3.2.3. Математички модел за полушаржен ферментор (fed-batch fermentor)

Полушаржните реактори со хемиски реакциони системи беа анализирани во вториот дел, во поглавјето 8. Овој тип реактори се со иста конструкција како шаржниот реактор или како CSTR. Разликата е во начинот на работа: полушаржниот реактор работи така што еден од реактантите се додава шаржно, додека другиот континуирано. Или сите реактанти се додаваат шаржно, а еден од продуктите се одведува континуирано. Кога ваков начин на работа се применува за ферментациони системи, тогаш тоа главно значи дека реакторот се полни со реакциониот медиум, а процесот започнува со континуирано доведување свеж (стерилен) супстратен медиум. За овој тип биореактори, понатаму, ќе го користиме терминот полушаржни ферментори (fed-batch fermentors).

Полушаржната работа на ферменторите, биореакторите генерално, се користи кога е потребно во текот на процесот да се додава течна струја. Таа може да биде прекурсор за сакан продукт, компонента за регулација на даден момент од шаржен процес. Но најчесто супстратниот медиум се додава континуирано поради одржување ниско ниво на неговата концентрација во реакторот. Причина за ова може да биде катаболична репресија (слично како ефектите од егзотермни реакции) или пак продолжување на стационарната фаза за процеси во кои продуктите се формираат во таа фаза.

Комерцијални полушаржни ферментори се применуваат за производство на пеницилин, рекомбинирани протеини како што е, на пример, вакцината за хепатитис В, за производство на биомаса, за хидролиза на целулоза и друго.

За математички да се опише работата на ваков ферментационен систем, повторно се потребни масените биланси на сите учесници во процесот. Со билансните равенки всушност се опи-

шува временската промена на составот на реакционата смеса во ферменторот: режимот на неговата работа е нестационарен! Базични се масените биланси на клетките, супстратот и продуктот. Бидејќи и во овој случај се користи апроксимацијата за идеално мешање, билансните равенки ќе се однесуваат на систем со волумен колку што е волуменот на материјалот во реакторот. Но, за разлика од шаржен реактор кога волуменот на смесата се зема константен, во полушаржните системи тој ќе се менува. Затоа кон билансните равенки треба да се додаде и равенка со која ќе се опишува временската промена на волуменот на смесата.

Равенките на масените биланси ја имаат следнава општа форма (види го поглавјето 8.2 во вториот дел):

$$\frac{d}{dt}(V C_i) = v_o C_{io} + V r_i. \quad (117)$$

Равенката (117) мора да се комбинира со равенка која ќе ја опишува промената на волуменот на смесата во реакторот. Таа равенка се добива од вкупниот масен биланс на содржината во реакторот:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{d(\rho V)}{dt} = \rho_o v_o. \quad (118)$$

Равенката (118) се упростиува кога ќе се земе дека густината на влезната струја со супстратот и смесата со клетките во реакторот се еднакви. Со интегрирање на равенката ќе се добие познатиот израз:

$$\frac{dV}{dt} = v_o \Rightarrow V = V_o + v_o t. \quad (119)$$

Извршувајќи го диференцирањето назначено на левата страна на равенката (117) и комбинирајќи со равенката (119), се добива следнава општа диференцијална равенка за масен биланс, за кој било учесник:

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{v_o}{V(t)} (C_{io} - C_i) + r_i. \quad (120)$$

Равенката (120), применета на биомасата, супстратот и продуктот, со познати кинетички изрази и заедно со равенката (119) ќе се користи за дизајн на ферменторот, но и за анализа на ефектот од континуирано додаваната струја врз неговата перформанса.

Еве како би изгледале равенките на масените биланси за клетките, супстратот и продуктот во полушаржен ферментор:

$$\text{Клетки:} \quad \frac{dC_C}{dt} = r_C - \frac{v_o}{V(t)} C_C \quad (121_1)$$

$$\text{Супстракт:} \quad \frac{dC_S}{dt} = r_S + \frac{v_o}{V(t)} (C_{S_0} - C_S) \quad (121_2)$$

$$\text{Продукт:} \quad \frac{dC_P}{dt} = r_P - \frac{v_o}{V(t)} C_P \quad (121_3)$$

Равенките (121) се равенките за дизајн на полушаржен ферментор. Вториот член во равенките за клетките и продуктот е со негативен знак! Овој „негативен придонес“ на порастот на нивната концентрација е резултат на разрежувањето заради зголемување на волуменот на смесата. Тие се продукти! Во равенката за супстракт r_S е негативно (супстрактот се троши), но неговата концентрација може да се зголемува ако се додава побрзо отколку што се троши. За решавање на равенките (121) потребни се почетен и граничен услов: со почетниот услов се дефинира состојбата во реакторот во време $t = 0$, додека со граничниот услов се дефинира влезната струја во реакторот.

3.3.2.4. Математички модел за идеален цевен ферментор

Ферменторите од типот цевни реактори или од колонски тип главно се користат за хетерогени ферментациони системи или за биолошки третман на отпадни струи, или пак за различни други производствени сепарациони процеси. Кога се користат како ферментори, најчесто се од типот реактори со фиксен или флуидизиран слој цврста фаза. Цврстата фаза ја претставуваат имобилизираните клетки или нивни флокули. Ако се претпос-

тави клипно течење на реакциониот медиум, тогаш математичкиот опис на однесувањето на ферменторот е аналогно на PFR (plug flow reactor) (втор дел, поглавје 5) или PBR (packed bed reactor) (четврти дел) за хемиските реакциони системи.

За да се добие општ облик на масен биланс за стационарен режим на работа на реакторот за кој било учесник, се разгледува што се случува во диференцијален волумен од реакторот, бидејќи промените се случуваат од влезот до излезот од реакторот, односно со положбата. Ако се претпостави константен волуменски проток, тогаш масениот биланс на кој било учесник ќе ја има следнава форма:

$$\frac{d(C_i v)}{dV} = r_i \Rightarrow v \frac{dC_i}{dV} = r_i. \quad (122)$$

Кога волуменскиот проток низ цевниот реактор е константен, волуменското време τ и вкупното време на задржување $t_{\text{вк}}$ се изедначуваат (види во вториот дел, поглавјето 5). Со примена на релациите помеѓу волуменскиот проток (v), волуменското време (τ) и волуменот на реакторот (V), координатата волумен во равенката (122) се заменува со координатата време (време на задржување):

$$v = v_o; \quad \tau = \frac{V}{v_o} \equiv \frac{V}{v}; \quad \tau = t_{\text{вкупно}}; \quad dV = v_o d\tau$$

$$\frac{dC_i}{d\tau} = r_i \quad (123)$$

Равенката (123) е идентична со равенката (94) за шаржен ферментор: клипното течење во идеален цевен реактор подразбира дека не се случува аксијална дисперзија, односно дека секој елемент од смесата низ реакторот се движи како мал шаржен реактор! Кога времето на задржување во цевен реактор е еднакво со времето на реакција во шаржен реактор, тогаш излезната струја од PFR е со ист состав како смесата на крајот на работата на шаржниот реактор. Другата споредба на овие два типа реактори е дека во шаржниот реактор сите фази на одвивање на реакцијата се случуваат на исто место една по друга, додека во

цевниот реактор тие фази се поврзуваат со позицијата во реакторот. Равенката (123) се применува на секој учесник во системот и се решава откако ќе се заменат соодветни изрази за брзината на реакцијата и ќе се дефинира еден граничен услов (условот на влезот во реакторот).

Еден пример за примена на равенката (123) би бил ферментатор од типот PFR со кинетика согласно со равенката на Monod. Ако се занемарат брзината на изумирање на клетките и брзината на потрошувачка на супстрат за одржување на клетките во живот, односно со занемарување на lag-фазата и фазата на изумирање на клетките, масените биланси ќе ја имаат следнава форма:

$$\text{Клетки:} \quad \frac{dC_C}{d\tau} = r_C = r_g = \frac{\mu_{\max} C_S C_C}{K_S + C_S} \quad (124_1)$$

$$\text{Субстрат:} \quad \frac{dC_S}{d\tau} = r_S = -Y_{S/C} r_g = Y_{S/C} \frac{\mu_{\max} C_S C_C}{K_S + C_S} \quad (124_2)$$

$$\text{Продукт:} \quad \frac{dC_P}{d\tau} = r_P = Y_{P/C} r_g = Y_{P/C} \frac{\mu_{\max} C_S C_C}{K_S + C_S} \quad (124_3)$$

Граничен услов за решавање на равенките (124) е:

$$\tau = 0 (V = 0): \quad C_C = C_{C0} \neq 0; \quad C_S = C_{S0}; \quad C_P = C_{P0} (= 0).$$

Равенките (124) се равенките за дизајн на ферментатор од типот PFR или PBR со константен волуменски проток и со кинетика која се опишува со равенката на Monod.

Забелешки:

1) Ако се комбинираат равенките (124₁) и (124₂), ќе се добие врската помеѓу концентрацијата на клетките и на супстратот (релациите (79)):

$$C_C = C_{C0} + Y_{C/S} (C_{S0} - C_S). \quad (125)$$

Со замена на оваа релација во равенката (124₂) ќе се добие диференцијална равенка што може да се реши аналитички:

$$\frac{dC_S}{d\tau} = Y_{S/C} \frac{\mu_{\max} C_S (C_{Co} + Y_{C/S} (C_{So} - C_S))}{K_S + C_S} \quad (126)$$

$$\begin{aligned} C_{Co} + Y_{C/S} (C_{So} + K_S) \ln \left(\frac{C_{Co} + Y_{C/S} (C_S - C_{So})}{C_{Co}} \right) - K_S Y_{C/S} \ln \left(\frac{C_S}{C_{So}} \right) = \\ = \mu_{\max} \tau (C_{Co} + Y_{C/S} C_{So}) \end{aligned} \quad (127)$$

Со равенката (127) се пресметува концентрацијата на супстратот во која било позиција во ферменторот, како и во излезната струја. Потоа концентрацијата на клетките се пресметува со равенката (125)! Но намерата на изведба на оваа равенка не беше таа да се употреби за пресметка на C_S . Со примена на солвер за диференцијални равенки, на пример од POLYMATH, со решавање на сетот равенки (124) одговорот за составот на излезната струја би го имале веднаш! Впрочем, воопшто не е лесно од равенката (127) да се пресмета C_S иако е единствената непозната. Изведбата на равенката (127) е со намера да се покаже дека ферменторот од типот на PFR, за разлика од CSTR, не може да работи со стерилен медиум. Ако е тоа случај, концентрацијата на клетки на излезот автоматски ќе биде нула, како што лесно може да се согледа од равенката (127)! Ова е така затоа што со клипно течење се оневозможува каква било инокулација на елементот што се движи низ реакторот, како последица на што не може ниту да започне ферментацијата. Кинетиката што се опишува со равенката на Monod ја вклучува и концентрацијата на продуктот – клетките. Значи, станува збор за автокаталитичка реакција (абнормална кинетика). Затоа овој тип ферментор мора да работи со влезна струја во која има клетки! Најдобар начин да се обезбеди континуирана инокулација на влезната струја е рециркулација на дел од излезната струја од ферменторот (види во вториот дел, поглавјето 10).

2) Изборот помеѓу двата типа континуирани ферментори (во стационарен режим на работа), значи на CSTR и PFR, зависи пред сè од реакционата кинетика. За биохемиски реакции со обична кинетика, какви што се, на пример, ензимските реакции со Michaelis-Menten-овата кинетика, кога брзината на реакцијата

опаѓа со потрошувачката на супстратот, PFR дава повисока конверзија на супстратот со повисока концентрација на продуктот отколку CSTR со ист волумен. Меѓутоа, ако се работи за автокаталитичка реакција кога брзината се зголемува со потрошувачката на супстратот, тогаш CSTR ќе биде подобар избор. За микробните ферментации PFR би давал максимална продукција, но со континуирана инокулација. Ако на овој проблем се додадат и тешкотиите со размената на гасови и кога е важно концентрацијата на крајниот продукт да биде висока, тогаш би се избирал шаржен ферментор. За експоненцијално растење на клетките сепак CSTR е подобар избор и од PFR и од шаржен ферментор.

3) Кога се применуваат равенките (124) за ферментор со фиксен слој цврста фаза (PBR), која ја претставуваат имобилизираните клетки врз цврст или полуцврст носач, брзинските изрази мораат да ги опишуваат и трансфер-процесите во цврстата фаза. Наједноставен облик за брзински израз се добива со примена на факторот на ефективност η (види го четвртиот дел!).

3.4. Примери за микробна ферментација и ферментори

Пример 1

Во шаржен лабораториски реактор е испитувано растењето на клетките (бактерии) во раствор на лактоза. Измерените податоци се дадени во табелата подолу. Да се покаже дали и колку добро мерените кинетички податоци се сложуваат со равенката на Monod.

Решение:

Согласно со дадените податоци најнапред се конструира график за промената на концентрациите на супстратот и клетките со времето.

За да се нацрта промената на концентрацијата на супстратот со времето, потребно е да се пресмета средината на временските интервали, бидејќи податоците за концентрациите се однесуваат на средината на интервалот. Тие податоци се претставени во табелата во колоната 5. Со податоците од колоните 3 и 5 се

црта зависноста $\bar{C}_S = f(t)$. Кривата е претставена на графикот 1 (податоците се обележени со полно крукче).

За да се нацрта промената на концентрацијата на клетките со времето, се составува колоната 6 која го претставува времето на оваа микробна ферментација во континуитет. Потоа се составува колоната 8. Со податоците од колоните 6 и 8 се црта зависноста $C_C = f(t)$. Кривата е претставена на графикот 1 (податоците се обележени со ѕвезда).

Табела со измерени и пресметани податоци:

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Број на временски интервали	Δt (h)	$\bar{C}_S$	C_C	$t_{\text{средина интервал}} (h)$	t (h)	C_S (график 1)	C_C	$Y_{C/S}$
					0	145	15,5	
1	0,54	137	15,5 до 23,0	0,27	0,54	122	23,0	0,326
2	0,36	114	23,0 до 30,0	0,72	0,90	100	30,0	0,322
3	0,33	90	30,0 до 38,8	1,065	1,23	65	38,8	0,291
4	0,35	43	38,8 до 48,5	1,405	1,58	32	48,5	0,292
5	0,37	29	48,5 до 58,3	1,765	1,95	14	58,3	0,326
6	0,38	9	58,3 до 61,3	2,14	2,33	6	61,3	0,329
7	0,37	2	61,3 до 62,5	2,515	2,70	1	62,5	0,326

Забелешки кон податоците во табелата: 1) со временски интервали се назначува време помеѓу две проби; 2) концентрацијата на супстратот е средна во временски интервал; 3) концентрацијата на клетките (бактериите) се однесува на почетокот и крајот на временскиот интервал; 4) вториот дел од табелата е со пресметки.

Следниот чекор е од кривата $\bar{C}_S = f(t)$ да се прочитаат податоци за концентрацијата на супстратот во времиња соодветни на времињата на мерените концентрации на клетките. Податоците за концентрацијата на супстратот во време $t = 0$ и $t = 2,7$ h се добиени со екстраполација на кривата $\bar{C}_S = f(t)$. Сите податоци $C_S(t)$ се поместени во колоната 7 во табелата, а на графикот 1 се обележени со бело кружче.

Секако, за тоа колку се точни кривите $\bar{C}_S = f(t)$ и $C_C = f(t)$ и колку се коректни прочитаните податоци за $C_S(t)$ одлучува само нашата процена. Се покажало дека очите се одлични проценувачи!

За да може да се примени сетот од диференцијални равенки што ќе ги претставуваат масените биланси на супстратот и клетките во шаржен реактор ферментор, потребен е податок за коефициентот на приносот на клетките. За таа цел ги користиме релациите (79), првата од нив е:

$$Y_{C/S} = \text{const.} \Rightarrow C_C - C_{Co} = Y_{C/S}(C_{So} - C_S).$$

Коефициентот на приносот се пресметува со податоците од табелата, колоните 7 и 8. На пример, во време $t = 0,54$ h концентрацијата на клетките е $C_C = 23,0$, додека на супстратот $C_S = 122$. За $Y_{C/S}$ се добива вредноста:

$$Y_{C/S} = \frac{C_C - C_{Co}}{C_{So} - C_S} = \frac{23 - 15,5}{145 - 122} = 0,326.$$

Потоа, во време $t = 1,58$ h концентрациите на клетките и на супстратот се $C_C = 48,5$ и $C_S = 32$. За $Y_{C/S}$ се добива вредноста:

$$Y_{C/S} = \frac{C_C - C_{Co}}{C_{So} - C_S} = \frac{48,5 - 15,5}{145 - 32} = 0,292$$

итн., сè до $t = 2,7$ h. Податоците за пресметаните $Y_{C/S}$ се прикажани во колоната 9. За пресметките понатаму ќе се користи средната аритметичка вредност на коефициентот на принос на клетките, $Y_{C/S} = 0,314$.

Реципрочната вредност на $Y_{C/S}$ е коефициент на принос на супстратот, $Y_{S/C} = 1/0,314 = 3,165$, и ќе биде употребен во релацијата на брзини.

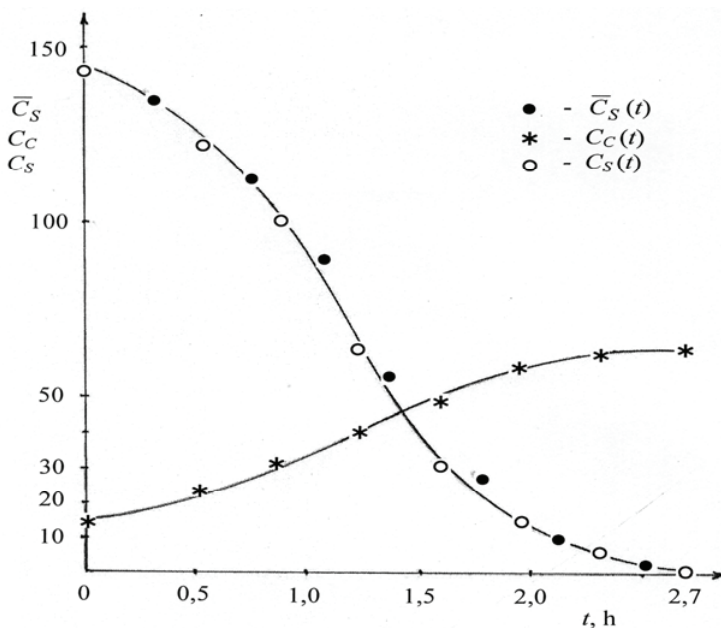


График 1. Зависности $\bar{C}_S = f(t)$, $C_S = f(t)$ и $C_C = f(t)$

За обработка на експериментални кинетички податоци постојат повеќе методи. Кој метод и да биде избран, појдовни се равенките за дизајн на реакторот во кој се изведени експериментите. Во овој проблем тоа е шаржен реактор.

Равенките за дизајн на реакторот се масените биланси на сите учесници во процесот. Бидејќи станува збор за микробна ферментација за која се претпоставува дека брзината на растење на клетките може да се претстави со равенката на Monod (на графикот 1 не се забележува типичната lag-фаза!), равенките на масените биланси на клетките и супстратот се како равенките (94):

$$V \frac{dC_C}{dt} = r_C V \Rightarrow \frac{dC_C}{dt} = (r_g - r_d)$$

$$V \frac{dC_S}{dt} = r_S V \Rightarrow \frac{dC_S}{dt} = -(Y_{S/C} r_g + r_{sm})$$

Занемарувајќи ги брзината за одржување на клетките во живот и брзината на нивното изумирање, равенките (94) се упростоуваат и ја добиваат формата на равенките (96):

$$\frac{dC_C}{dt} = r_g$$

$$\frac{dC_S}{dt} = -Y_{S/C} r_g$$

Понатаму можеме да избереме да решаваме систем од двете диференцијални равенки или да избереме само една од нив! Во вториов случај ќе биде потребна стехиометрија, односно релацијата помеѓу концентрацијата на клетките и концентрацијата на супстратот (овие концентрации се содржани во равенката за брзина на растење на клетките). Ќе се определиме за системот диференцијални равенки.

Што знаеме, а што пресметуваме со решавање на равенките? Познати се податоците за временската промена на концентрациите на супстратот и клетките, $C_S(t)$ и $C_C(t)$. Но не знаеме дали брзината на растење на клетките во испитуваната ферментација се опишува со равенката на Monod. За да го откриеме одговорот, ќе избереме да ги симулираме вредностите за параметрите во равенката (67),

$$r_g = \mu_{\max} \frac{C_C C_S}{K_S + C_S}.$$

За решавање на сетот од двете обични диференцијални равенки ќе го избереме солверот од софтверскиот пакет *E-Z Solve*. За тоа е потребно да се состави програма, да се дефинира почетниот услов и да се внесе изразот за брзината на растењето на клетките, односно равенката на Monod. Интегрирањето на

равенките ќе се извршува до $t = 2,7$ h, а вредностите за параметрите $\mu_{\max}$ и K_S ќе се симулираат. Симулацијата ќе заврши кога кривите што ќе се еволуираат за $C_S(t)$ и $C_C(t)$ ќе се совпаднат со експерименталните податоци. Еве како изгледа програмата и почетните услови:

- 1) $\frac{dC_C}{dt} = r_g$; $t = 0, C_{Co} = 15,5$;
- 2) $\frac{dC_S}{dt} = -Y_{S/C}r_g$; $t = 0, C_{So} = 145$;
- 3) $r_g = \mu_{\max} \frac{C_C C_S}{K_S + C_S}$;
- 4) $Y_{S/C} = 3,165$;
- 5) $t_{\text{final}} = 2,7$ h.

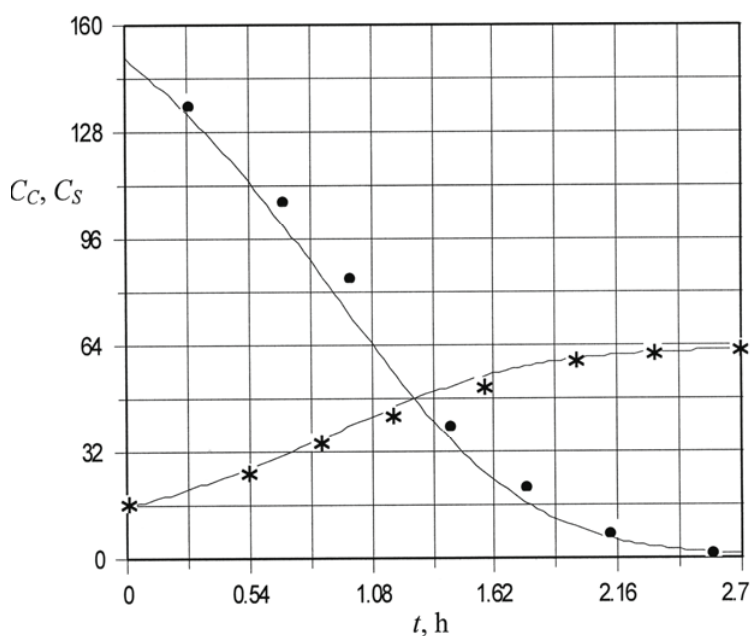


График 2. Пресметани зависимости $C_S = f(t)$ и $C_C = f(t)$

Сосема задоволително сложување на експерименталните и пресметаните временски промени на концентрациите се добива со:

$$\mu_{\max} = 2,1 \text{ h}^{-1} \text{ и } K_S = 135.$$

На графикот 2 се претставени пресметаните зависности $C_S(t)$ и $C_C(t)$ заедно со експерименталните податоци за $\bar{C}_S$ (точки) и C_C (свезди).

Пример 2

Зачудува, но се случи, со два различни волуменски протоци на стерилен медиум на влезот во ферментор од типот на CSTR со волумен од 1 m^3 да се добие иста продукција на клетки! Имено, иста продукција на клетки (квасец) од $DC_C = 100 \text{ g}/(\text{m}^3\text{h})$ е добиена со следниве два различни влезни протоци:

- 1) $\nu_o = 0,5 \text{ m}^3/\text{h}$; $C_{So} = 500 \text{ mol}/\text{m}^3$;
 $C_S = 100 \text{ mol}/\text{m}^3$; $DC_C = 100 \text{ g}/(\text{m}^3\text{h})$,
- 2) $\nu_o = 1,0 \text{ m}^3/\text{h}$; $C_{So} = 500 \text{ mol}/\text{m}^3$;
 $C_S = 300 \text{ mol}/\text{m}^3$; $DC_C = 100 \text{ g}/(\text{m}^3\text{h})$.

Разгледуваната микробна ферментација е супстратно лимитирана и се опишува со равенката на Monod. Согласно со оваа информација и податоците за влезот и излезот од ферменторот, да се пресметаат:

- а) коефициентот на принос на квасецот,
- б) параметрите во равенката на Monod,
- в) вредноста на влезниот волуменски проток за продукцијата на биомаса (квасец) да биде максимална,
- г) максималната продукција на биомаса.

Решение:

а) Коефициентот или факторот на приносот на клетките, $Y_{C/S}$, може да се пресмета со примена на релациите (79), и тоа првата од нив:

$$Y_{C/S} = \text{const.} \Rightarrow C_C - C_{Co} = Y_{C/S}(C_{So} - C_S),$$

$$Y_{C/S} = \frac{C_C - C_{Co}}{C_{So} - C_S}. \quad (1)$$

За да се примени равенката (1), потребно е да се пресметаат концентрациите на клетките на излезот од реакторот за двата случаја. Бидејќи е познат податокот за продукцијата на клетките, најнапред ја пресметуваме брзината на разредување, а потоа концентрацијата на клетките на излезот од ферменторот. Со така добиените податоци се пресметуваат следниве вредности за коефициентот на принос на клетките:

$$1) \quad D = \frac{v_o}{V} = \frac{0,5 \text{ m}^3/\text{h}}{1 \text{ m}^3} = 0,5 \text{ h}^{-1}$$

$$DC_C = 100 \text{ g}/(\text{m}^3 \text{ h}) \Rightarrow C_C = \frac{100}{D} = \frac{100}{0,5} = 200 \text{ g}/\text{m}^3$$

$$Y_{C/S} = \frac{C_C - C_{Co}}{C_{So} - C_S} = \frac{200 - 0}{500 - 100} = 0,5 \text{ g}_C/\text{mol}_S$$

$$2) \quad D = \frac{v_o}{V} = \frac{1,0 \text{ m}^3/\text{h}}{1 \text{ m}^3} = 1,0 \text{ h}^{-1}$$

$$DC_C = 100 \text{ g}/(\text{m}^3 \text{ h}) \Rightarrow C_C = \frac{100}{D} = \frac{100}{1,0} = 100 \text{ g}/\text{m}^3$$

$$Y_{C/S} = \frac{C_C - C_{Co}}{C_{So} - C_S} = \frac{100 - 0}{500 - 300} = 0,5 \text{ g}_C/\text{mol}_S$$

б) Параметрите во равенката на Monod ќе ги пресметаме со примена на равенката за дизајн на ферменторот од типот на CSTR кој работи во стационарен режим и со стерилен медиум. Тоа е равенката (106),

$$DC_C = \mu C_C \Rightarrow D = \mu \quad (106)$$

Следниот чекор е во равенката (106) да се замени функционалната зависност за специфичната брзина на растење на

клетки μ и концентрацијата на супстрат во медиумот C_S , односно равенката на Monod (66),

$$\mu = \mu_{\max} \frac{C_S}{K_S + C_S}. \quad (66)$$

Параметрите во равенката (66), максималната специфична брзина на растење на клетки $\mu_{\max}$ и константата K_S , ќе ги определиме од комбинацијата на равенките (106) и (66) и од податоците за брзината на разредување. Во таа смисла, равенката што ќе се добие,

$$D = \mu = \mu_{\max} \frac{C_S}{K_S + C_S} \Rightarrow \mu_{\max} = \frac{DK_S}{C_S} + D, \quad (2)$$

ќе ја користиме како модел. Равенката (2) е експлицитна алгебарска равенка во која две величини се познати (D , C_S), додека двете други ($\mu_{\max}$ и K_S) се непознатите. Бидејќи располагаме со два пара податоци за D и C_S , составуваме две равенки со две непознати:

$$\begin{aligned} \mu_{\max} &= \frac{0,5K_S}{100} + 0,5 \\ \mu_{\max} &= \frac{1,0K_S}{300} + 1,0 \end{aligned} \quad (3)$$

и ги пресметуваме следниве вредности за параметрите $\mu_{\max}$ и K_S :

$$\mu_{\max} = 2,0 \text{ h}^{-1} \text{ и } K_S = 300 \text{ mol/m}^3.$$

в) Вредноста на влезниот волуменски проток за максимална продукција на биомаса (квасец) се пресметува со примена на изразот (112):

$$D \equiv D_{\text{max.продукција на клетки}} = \mu_{\max} \left(1 - \sqrt{\frac{K_S}{C_{S0} + K_S}} \right). \quad (112)$$

За брзината на разредување се добива вредноста:

$$D \equiv D_{\text{max.продукција на клетки}} = 2,0 \left(1 - \sqrt{\frac{300}{500 + 300}} \right) = 0,775 \text{ h}^{-1}.$$

Влезниот волуменски проток за оваа вредност на брзината на разредување е:

$$D = \frac{\nu_o}{V} \Rightarrow \nu_o = V D = 1,0 \cdot 0,775 = 0,775 \text{ m}^3/\text{h}.$$

Согласно со овој податок за протокот со кој се добива максимална продукција на биомаса (квасец), може да се констатира дека експерименталните податоци се однесуваат на два влезни протоци кои се едниот помал, а другиот поголем од овој проток!

Само за споредба, со примена на изразот (110) ќе пресметаме брзина на разредување при која се случува целосна загуба на клетките во ферменторот, како и протокот на стерилниот медиум соодветен на таа брзина:

$$D = D_{\text{max}} = \frac{\mu_{\text{max}} C_{So}}{K_S + C_{So}}; \quad (110)$$

$$D = D_{\text{max}} = \frac{2,0 \cdot 500}{300 + 500} = 1,25 \text{ h}^{-1} \Rightarrow \nu_o = V D = 1,0 \cdot 1,25 = 1,25 \text{ m}^3/\text{h}.$$

Двата гранични случаја за брзината на разредување во овој пример се $D = 0$ и $D = 1,25 \text{ h}^{-1}$. Прашањето е дали ферменторот да работи со еден од дадените влезни протоци на медиумот или пак со протокот со кој се добива максимална продукција на квасец. Да ја пресметаме максималната продукција:

$$\text{г) } D_{\text{max.продукција на клетки}} C_C = ?$$

За пресметка на максимална продукција на квасец е потребен податок за концентрацијата на клетките во ферменторот и во протокот на неговиот излез кога тој работи со брзина на разредување од $D = 0,775 \text{ h}^{-1}$. За таа цел можеме да нацртаме график $C_C(D)$ со податоците за C_C за двата гранични случаја и двата експериментални податока или едноставно да ја примениме равенката (109):

$$C_{C, \text{стерилен медиум}} = Y_{C/S} \left(C_{S0} - \frac{DK_S}{\mu_{\max} - D} \right). \quad (109)$$

Се добиваат следниве резултати:

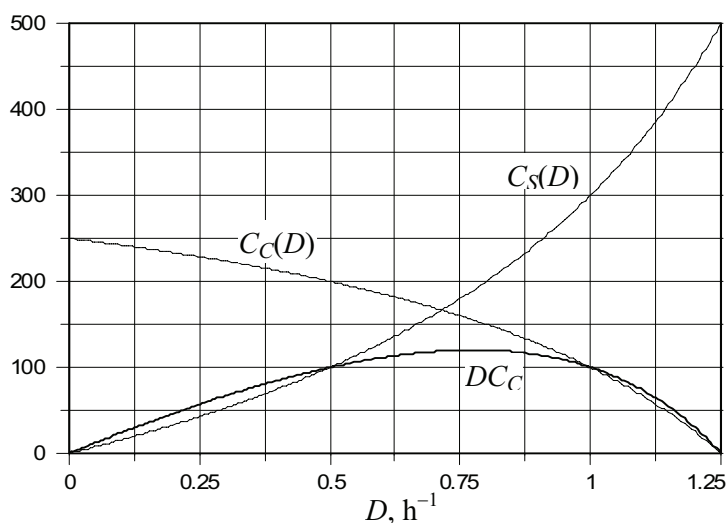
D, h^{-1}	0	0,5	0,775	1,0	1,25
$C_C, \text{g/m}^3$	250	200	155	100	0

Максималната продукција на квасец е:

$$D_{\text{max.продукција на клетки}} C_C = 0,775 \cdot 155 = 120 \text{ g/(m}^3\text{h)}.$$

Сосема јасна слика за иста продукција на квасец со два различни протока на стерилен медиум се добива со графичко претставување на зависноста $DC_C = f(D)$. Тоа е крива со максимум во точката $D = 0,775$, па не треба да сме зачудени од експерименталните податоци за иста продукција кои се однесуваат на влезни протоци со помал и поголем проток од $\nu_o = 0,775 \text{ m}^3/\text{h}$!

Еве како изгледа графикот со зависностите $C_C = f(D)$, $C_S = f(D)$ и $DC_C = f(D)$:



Пример 3

Алкохолна ферментација на глукоза се изведува во шаржен реактор во присуство на микроорганизмот *Saccharomyces cerevisiae* (квасец). Почетната концентрација на квасецот (инокулум) е $C_{Co} = 1 \text{ g/dm}^3$, додека на супстратот $C_{So} = 250 \text{ g/dm}^3$.

Да се пресметаат и нацртаат временските промени на концентрациите на клетките, супстратот и продуктот. Исто така, да се определи времето на фазата на растење на клетките и времето на стационарната фаза. Да се пресметаат и нацртаат временските промени на брзината на растење на клетките, нето-брзината на потрошувачка на супстратот, брзината на изумирање на клетките и брзината на формирање на продуктот.

За условите под кои се изведува оваа алкохолна ферментација познати се и следниве податоци:

1) коефициентите на принос:

$$Y_{C/S} = 0,08 \text{ g/g}; Y_{P/S} = 0,45 \text{ g/g}; Y_{P/C} = 5,6 \text{ g/g}$$

2) потребните константи и параметрите на равенката на Monod:

$$\mu_{\max} = 0,33 \text{ h}^{-1}; K_S = 1,7 \text{ g/dm}^3$$

$$C_P^* = 93 \text{ g/dm}^3; n = 0,52$$

3) потребните константи за брзините на изумирање на клетките и потрошувачката на супстрат за нивно одржување во живот:

$$k_d = 0,01 \text{ h}^{-1}; m = 0,03 \text{ g}_{\text{ГЛУКОЗА}}/(\text{g}_{\text{КЛЕТКИ}} \text{ h})$$

Пресметките и анализите на процесот да се изведат со равенките за дизајн (94), но и со скраќената постапка!

Решение:

а) Дизајн на ферментаторот со равенките (94)

За да се пресметаат временските промени на концентрациите на клетките, супстратот и продуктот, ќе бидат потребни нивни масени биланси во шаржен ферментор. Познато е дека продуктот (етанол) се создава заедно со растењето на клетките,

односно во втората фаза, и дека продуктот ја контролира брзината на растењето на клетките. Станува збор за микробна ферментација лимитирана од продуктот. Равенките на масените биланси се равенките (94),

$$\begin{aligned}\frac{dC_C}{dt} &= r_C = (r_g - r_d) \\ \frac{dC_S}{dt} &= r_S = -(Y_{S/C}r_g + r_{sm}) \\ \frac{dC_P}{dt} &= r_P = Y_{P/C}r_g\end{aligned}\quad (94)$$

За да се реши овој систем од три обични диференцијални равенки, ќе биде потребно следново:

Брзински изрази: Тоа се равенките (69), (72) и (83):

$$r_g = k \frac{\mu_{\max} C_C C_S}{K_S + C_S} \quad (69)$$

$$k = \left(1 - \frac{C_P}{C_P^*}\right)^n$$

$$n=0,52; \quad C_P^*=93 \text{ g/dm}^3$$

$$r_d = (k_d + k_t C_t) C_C \equiv k_d C_C \quad (72)$$

$$r_{sm} = m C_C \quad (83)$$

Стехиометрија: Потребна е релацијата помеѓу брзината на растењето на клетките и брзината на формирањето на продуктот, како и релацијата помеѓу коефициентите на приносите:

$$r_P = Y_{P/C} r_g \quad (85)$$

$$Y_{S/C} = 1/Y_{C/S} \quad (77)$$

Комбинација на масените биланси, брзинските изрази и стехиометријата:

Конечниот систем од диференцијални равенки што треба да се реши и да даде одговор за временската промена на концентрациите на сите учесници во оваа микробна ферментација е:

$$\begin{aligned}\frac{dC_C}{dt} &= \mu_{\max} \left(1 - \frac{C_P}{C_P^*}\right)^{0,52} \frac{C_C C_S}{K_S + C_S} - k_d C_C \\ \frac{dC_S}{dt} &= -Y_{S/C} \mu_{\max} \left(1 - \frac{C_P}{C_P^*}\right)^{0,52} \frac{C_C C_S}{K_S + C_S} - m C_C \\ \frac{dC_P}{dt} &= Y_{P/C} r_g = Y_{P/C} \mu_{\max} \left(1 - \frac{C_P}{C_P^*}\right)^{0,52} \frac{C_C C_S}{K_S + C_S}\end{aligned}$$

За решавање на овој систем диференцијални равенки се потребни почетни услови и вредности за сите константи и коефициенти на приносите. Решението на овој систем диференцијални равенки се временските промени на сите концентрации и брзини. За таа цел ќе го користиме солверот за диференцијални равенки од програмскиот пакет POLYMATH.

Ако се занемари времето на lag-фазата, решавањето на равенките треба да се одвива во три чекори:

1) Во првиот чекор равенките се решаваат со следниов почетен услов:

$$t = 0: C_{C_0} = 1 \text{ g/dm}^3; C_{S_0} = 250 \text{ g/dm}^3; C_{P_0} = 0.$$

Со решавањето на равенките се определува временската промена на концентрациите на сите учесници во процесот во *фазата на распејуење на клејкиите* (втората фаза, кога се формира и продуктот), како и времето на таа фаза. Процената за тоа кога завршува фазата на растење на клетките може да се направи врз неколку основи: а) кога ќе дојде до приближно изедначување на r_g со r_d , односно кога r_C ќе се приближи до нула, б) кога ќе се појави плато за $C_C(t)$, в) кога $dC_P/dt = 0$ или кога $C_P \rightarrow C_P^*$.

Се покажува дека *времето на фазата на распејуење на клејкиите е најмногу 13,04 h*. Имено, во ова време $r_C = 0$, $C_C = C_{C,\max} = 16,559 \text{ g/dm}^3$, а концентрацијата на продуктот $C_P = 92,88 \text{ g/dm}^3$. Во времето $t = 13,293 \text{ h}$ C_C веќе го има поминато макси-

мумот; r_C е негативно (клетките веќе се трошат!); $C_P = C_P^*$ и $dC_P/dt = r_P \rightarrow 0$. Што се однесува до концентрацијата на супстратот, таа, по времето $t = 13,293$ h, започнува бавно да опаѓа (супстратот се троши само за одржување на клетките во живот). Овие констатации се очигледни од графичкиот приказ на резултатите даден подолу.

Времето од 13,293 h е избрано за анализа затоа што со секој солвер за диференцијални равенки решението на равенките од овој пример завршува: 1) математички гледано нема решение за $C_P > C_P^*$; 2) физички гледано, кога $C_P = C_P^*$, престанува секаков метаболизам на клетките!

Добиените резултати со POLYMATH, во форма на извештај и график, за време на ферментација $t = 13,293$ h се следните:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0	0	13.293	13.293
Cc	1	1	16.558837	16.538516
Cs	250	39.205975	250	39.205975
Cp	0	0	92.999588	92.999588
kd	0.01	0.01	0.01	0.01
Cpr	93	93	93	93
rd	0.01	0.01	0.1655894	0.1653852
Ypc	5.6	5.6	5.6	5.6
mimax	0.33	0.33	0.33	0.33
m	0.03	0.03	0.03	0.03
k	1	0.0016453	1	0.0016453
Ks	1.7	1.7	1.7	1.7
rg	0.3277712	0.0086062	2.145305	0.0086062
rc	0.3177712	-0.156779	2.0359457	-0.156779
rsm	0.03	0.03	0.4967683	0.4961555
rp	1.8355185	0.0481946	12.013708	0.0481946
Ysc	12.5	12.5	12.5	12.5
rs	-4.1271395	-27.150716	-0.6037328	-0.6037328
mi	0.3277712	0.3162856	0.3277712	0.3162856

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

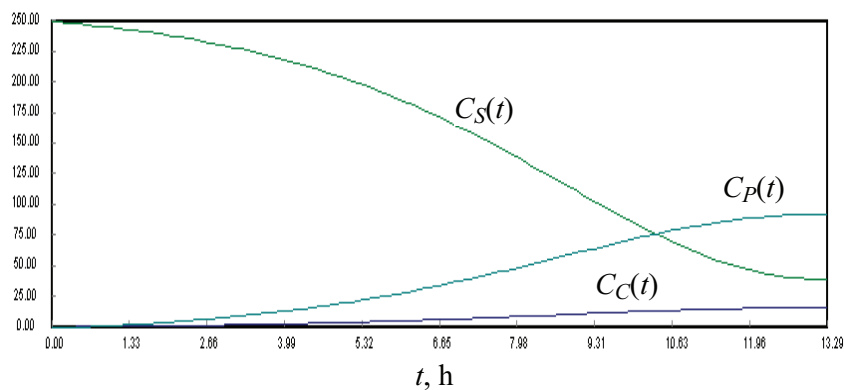
[1] $d(Cc)/d(t) = rc$

[2] $d(Cs)/d(t) = rs$

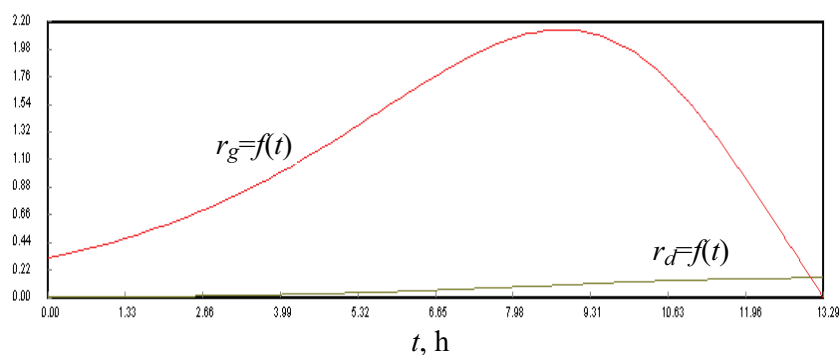
[3] $d(Cp)/d(t) = rp$

Explicit equations as entered by the user

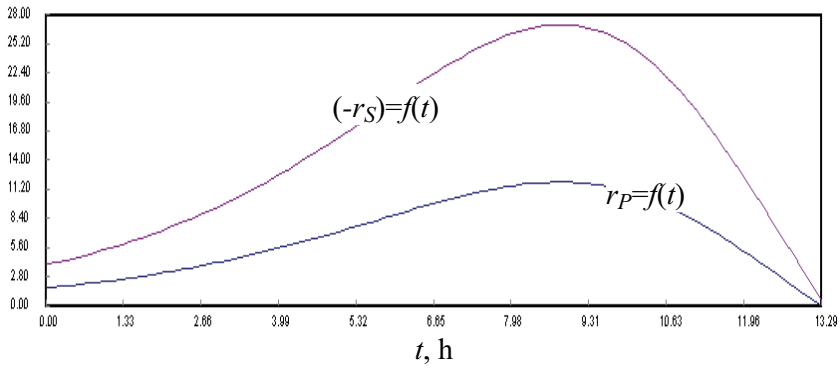
```
[1] kd = 0.01
[2] Cpr = 93
[3] rd = kd*Cc
[4] Ypc = 5.6
[5] mimax = 0.33
[6] m = 0.03
[7] k = (1-(Cp/Cpr))^0.52
[8] Ks = 1.7
[9] rg = k*mimax*Cc*Cs/(Ks+Cs)
[10] rc = rg-rd
[11] rsm = m*Cc
[12] rp = Ypc*rg
[13] Ysc = 1/0.08
[14] rs = -(Ysc*rg+rsm)
[15] mi = mimax*Cs/(Ks+Cs)
```



Зависности $C_C(t)$, $C_S(t)$ и $C_P(t)$



Зависности $r_g=f(t)$ и $r_d=f(t)$



Зависности $r_P = f(t)$ и $(-r_S) = f(t)$

2) Во вториот чекор треба да се пресмета *стаационарната фаза*. Од прикажаните резултати од првиот чекор јасна е констатацијата дека оваа фаза при алкохолната ферментација не е долга: платото на C_C е кусо! Можеме да усвоиме дека фазата на растење на клетките завршува набрзо по максимумот на кривата $r_g = f(t)$ или пак непосредно пред $C_{C,max}$. Согласно со резултатите (и графиците) тоа време би било помеѓу 9 и 12 часа. Затоа за *крајот на стаационарната фаза ќе го усвоиме времето од 13 часа*.

3) Во третиот чекор се пресметува *фазата на изумирање на клетките*. За таа цел се решава нешто изменет систем од трите диференцијални равенки,

$$\frac{dC_C}{dt} = -k_d C_C$$

$$\frac{dC_S}{dt} = -m C_C$$

$$\frac{dC_P}{dt} = 0$$

Како што може да се забележи од равенките, клетките и супстратот ќе се трошат, додека за концентрацијата на продуктот се усвојува дека нема да се менува!

Почетниот услов е дефиниран со крајот на фазата на растење на клетките, односно на стаационарната фаза:

$$t = 13,0\text{h}; C_C = 16,5586 \text{ g/dm}^3; C_S = 39,7069 \text{ g/dm}^3; C_P = 92,84 \text{ g/dm}^3.$$

Забелешка: Решавањето на равенките може да започне и со $t = 0$!

Подолу се прикажани резултатите за $t_{\text{final}}=143\text{h}$:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	13	13	143	143
Cc	16.5586	4.5127449	16.5586	4.5127449
Cs	39.7069	3.5693348	39.7069	3.5693348
Cp	92.84	92.84	92.84	92.84
kd	0.01	0.01	0.01	0.01
m	0.03	0.03	0.03	0.03
rd	0.165586	0.0451274	0.165586	0.0451274
rsm	0.496758	0.1353823	0.496758	0.1353823

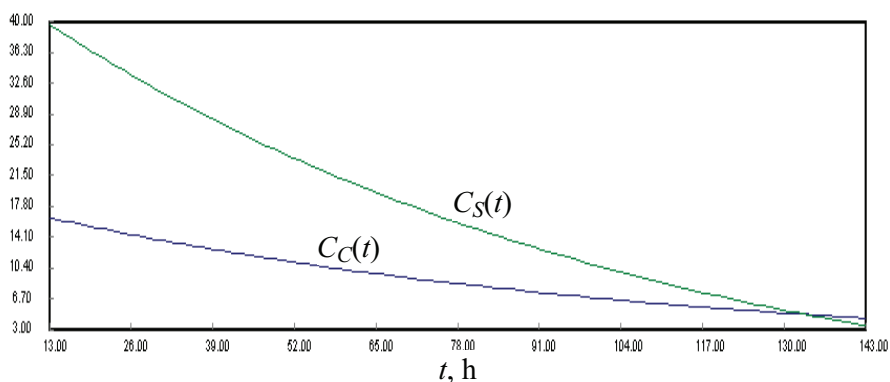
ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

- [1] $d(C_C)/d(t) = -rd$
- [2] $d(C_S)/d(t) = -rsm$
- [3] $d(C_P)/d(t) = 0$

Explicit equations as entered by the user

- [1] $kd = 0.01$
- [2] $m = 0.03$
- [3] $rd = kd \cdot C_C$
- [4] $rsm = m \cdot C_C$



Зависности $C_C(t)$ и $C_S(t)$ во фазата на изумирање на клетките

За анализа на фазата на изумирање на клетките е избрано десет пати подолго време од времето на фазата на растење на клетките и стационарната фаза! Целта е да се процени кога реално завршува овој ферментационен процес. Како што се гледа од резултатите, концентрациите на супстратот и на клетките опаѓаат со времето и се изедначуваат (тоа е вредноста од околу 5 g/dm^3) за време од 133 часа! Секако, реален процес не се одвива толку долго! Реалното време за алкохолна ферментација не ја вклучува фазата на изумирање на клетките и завршува некаде во стационарната фаза, бидејќи во оваа фаза продуктот не се формира, а кога ќе достигне концентрација од околу 12% (v/v), тој дејствува како инхибитор. (Проверете ја концентрацијата на алкохолот на крајот од фазата на растење на клетките!). Времето на ферментациониот циклус во комерцијален шаржен ферментор е околу 30–40 часа, додека во континуирана серија ферментори од типот на CSTR со покусно вкупно време на задржување, до 9 часа, се добива повисока продуктивност!

б) *Скрашена постојанка за дизајн на шаржен ферментатор*

Како што е опишано во поглавјето 3.3.1.2, со скратената постапка се користат две претпоставки: коефициентите на приносите се константни, а брзината на одржување на клетките во живот и брзината на изумирање на клетките се занемаруваат. Се избира една од диференцијалните равенки (96) и се решава со помош на стехиометрија, односно со примена на релациите (79).

На пример, ќе се определиме за масениот биланс на клетките,

$$\frac{dC_C}{dt} = r_g \cdot$$

За интегрирање на равенката ќе биде потребна релацијата помеѓу концентрацијата на клетките и концентрацијата на супстратот (овие концентрации се содржани во равенката (69)). Како резултат на решавањето ќе се добие временската промена на концентрацијата на клетките. Временската промена на концентрациите на супстратот и на продуктот се пресметува со релациите (79). Ако ова решение битно се разликува од решението добиено со примена на системот диференцијални равенки (94), пресметката што следи ќе ја прифатиме само како процена!

За користење на солверот за диференцијални равенки од POLYMATH ќе ја составиме следнава програма:

$$1) \frac{dC_C}{dt} = r_g$$

$$2) r_g = k \frac{\mu_{\max} C_C C_S}{K_S + C_S}$$

$$3) C_S = C_{S0} - Y_{S/C}(C_C - C_{C0})$$

$$4) C_P = C_{P0} + Y_{P/C}(C_C - C_{C0})$$

$$5) \text{ Почетен услов, } t = 0 : C_{C0} = 1 \text{ g/dm}^3; C_{S0} = 250 \text{ g/dm}^3; C_{P0} = 0$$

Подолу се прикажани резултатите до времето $t = 12,873$ h. Сите забелешки дадени во решението под а) за времето од $t = 13,293$ h важат и за скратената постапка. Разликата е дека сега побргу се постигнува $C_P = C_P^*$.

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	12.873	12.873
Cc	1	1	17.606894	17.606894
Cpr	93	93	93	93
Ypc	5.6	5.6	5.6	5.6
Ks	1.7	1.7	1.7	1.7
mimax	0.33	0.33	0.33	0.33
Cp	0	0	92.995527	92.995527
Ysc	12.5	12.5	12.5	12.5
k	1	0.0056845	1	0.0056845
Cs	250	42.420698	250	42.420698
rg	0.3277712	0.0317548	2.2239118	0.0317548

ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

[1] $d(Cc)/d(t) = rg$

Explicit equations as entered by the user

[1] $Cpr = 93$

[2] $Ypc = 5.6$

[3] $Ks = 1.7$

[4] $mimax = 0.33$

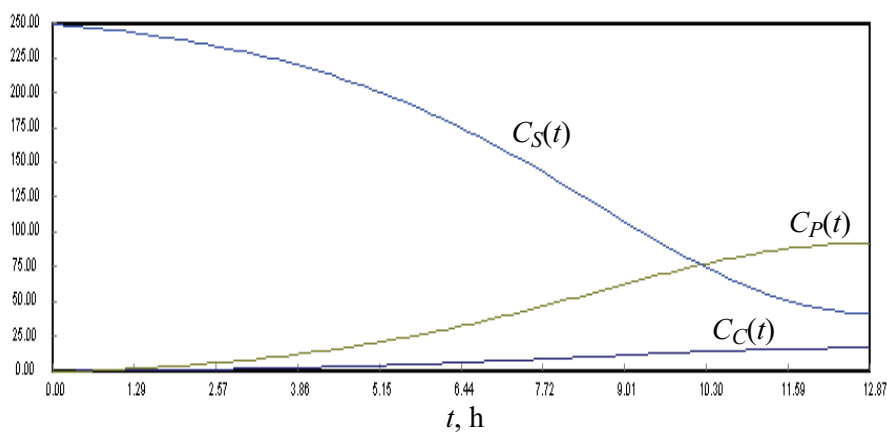
[5] $Cp = Ypc \cdot (Cc - 1)$

[6] $Ysc = 1/0.08$

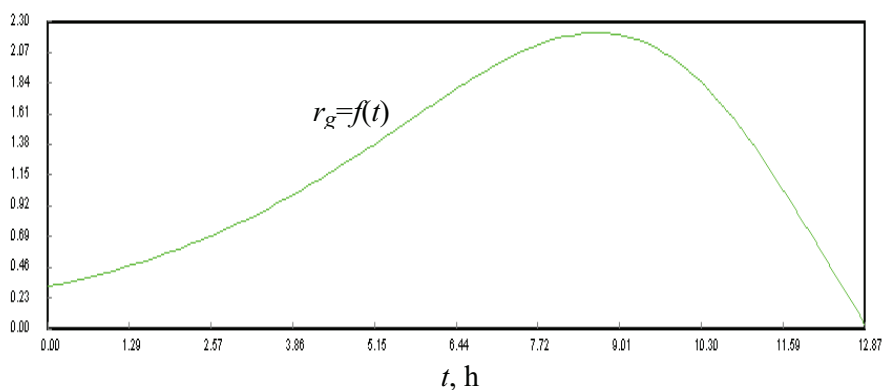
[7] $k = (1 - (Cp/Cpr))^{0.52}$

[8] $Cs = 250 - Ysc \cdot (Cc - 1)$

[9] $rg = k \cdot mimax \cdot Cc \cdot Cs / (Ks + Cs)$



Зависности $C_C(t)$, $C_S(t)$ и $C_P(t)$



Зависност $r_g = f(t)$

Со споредба на резултатите за фазата на растење на клетките (кога се формира и продуктот) добиени со двете пресметковни постапки, ќе се констатира дека не се многу различни!

Пример 4

Брзината на растење на бактериите *Escherichia coli* (*E. coli*) во супстратен медиум со глукоза се опишува согласно со равенката на Monod.

Оваа микробна ферментација се одвива во ферментор од типот на CSTR со волумен од $V = 1 \text{ m}^3$, со влезна струја која претставува раствор на глукоза со концентрација $C_{S0} = 6 \text{ kg/m}^3$.

а) Да се определи каков мора да биде волуменскиот проток на влезната струја во ферменторот за да се добие максимална продукција на клетки (бактерии). При овие услови да се пресмета потрошувачката на супстрат и продукцијата на *E. coli*.

б) Да се определи која е најголемата вредност на влезниот проток за која сè уште ќе има клетки во ферменторот.

в) Да се пресмета времето за постигнување стационарен режим на работа на ферменторот со влезен волуменски проток како за максимална продукција на бактерии (решение под а) и, исто така, да се нацрта временската промена на концентрацијата на бактериите и глукозата. Работата на ферменторот започнува со инокулација со *E. coli* на супстратниот медиум (раствор на глукоза) веќе додаден во реакторот и со старт на континуирано додавање на медиумот. Иницијалните концентрации на бактериите *E. coli* и на супстратот во смесата во реакторот се:

$$C_{C,i} = 0,1 \text{ kg/m}^3; \quad C_{S,i} = C_{S0} = 6 \text{ kg/m}^3.$$

Равенката на Monod и коефициентот на принос на клетките (бактериите *E. coli*) за овој процес се:

$$r_g = \frac{\mu_{\max} C_C C_S}{K_S + C_S} \text{ (kg/m}^3\text{)/h}; \quad C_C, C_S \text{ (kg/m}^3\text{)}$$

$$\mu_{\max} = 4 \text{ h}^{-1}; \quad K_S = 0,4 \text{ kg/m}^3; \quad Y_{C/S} = 0,1$$

Решение:

Молскиот биланс на клетките, во овој пример бактериите *E. coli*, за ферменторот во стационарен режим на работа со константен влезен волуменски проток на стерилен медиум е равенката (105):

$$C_{C0} = 0 \Rightarrow DC_C = r_C. \quad (105)$$

Со замена на равенката на Monod во билансот (105) се добива релацијата помеѓу брзината на разредувањето и концентрацијата на супстратот, односно равенката (107):

$$D = \mu = \mu_{\max} \frac{C_S}{K_S + C_S}$$

$$C_{S, \text{стерилен медиум}} = \frac{DK_S}{\mu_{\max} - D} \quad (107)$$

Со равенката (107) потоа се изведува равенка за пресметка на концентрацијата на клетките во излезната струја:

$$C_{C, \text{стерилен медиум}} = Y_{C/S} \left(C_{S0} - \frac{DK_S}{\mu_{\max} - D} \right). \quad (109)$$

Двата гранични случаја за работата на ферменторот во стационарен режим се влезен проток на медиум за кој концентрацијата на клетките е максимална,

$$D \equiv D_{\text{max.продукција на клетки}} = \mu_{\max} \left(1 - \sqrt{\frac{K_S}{C_{S0} + K_S}} \right), \quad (112)$$

и кога се случува измивање на клетки, односно wash-out,

$$D = D_{\max} = \frac{\mu_{\max} C_{S0}}{K_S + C_{S0}}. \quad (110)$$

а) Брзина на разредување за максимална продукција на бактериии:

Брзината на разредување за максимална продукција на бактериите ќе ја пресметаме со равенката (112):

$$D \equiv D_{\text{max.продукција на клетки}} = 4 \left(1 - \sqrt{\frac{0,4}{6 + 0,4}} \right) = 3 \text{ h}^{-1}.$$

Сега можеме да го пресметаме влезниот волуменски проток на стерилен медиум со кој се постигнува брзина на разредување од 3 h^{-1} :

$$\nu_o = D_{\text{max.продукција на клетки}} V = 3 \cdot 1 = 3 \text{ m}^3/\text{h}.$$

Значи, ова е протокот со кој треба да се додава растворот на глукоза во ферменторот за да се постигне максимална продукција на бактериите.

За да ги пресметаме концентрациите на супстратот и бактериите во излезната струја од ферменторот, ќе ги примениме равенките (107) и (109):

$$C_S = C_{S,\text{излез}} = \frac{3 \cdot 0,4}{4 - 3} = 1,2 \text{ kg/m}^3$$

$$C_C = C_{C,\text{излез}} = Y_{C/S} \left(C_{S_0} - \frac{DK_S}{\mu_{\max} - D} \right) = Y_{C/S} (C_{S_0} - C_S)$$

$$C_C = 0,1(6 - 1,2) = 0,48 \text{ kg/m}^3$$

Потрошувачката на супстратот и продукцијата на *E. coli* се следните:

$$\dot{m}_S = v_o (C_{S_0} - C_S) = 3 \cdot (6 - 1,2) = 14,4 \text{ kg/h}$$

$$\dot{m}_C = v_o C_C = 3 \cdot 0,48 = 1,44 \text{ kg/h}$$

б) Брзина на разредување при која се случува измивање на клетките (wash out):

За да се определи брзината на разредување, односно влезниот волуменски проток кога се случува целосно измивање (wash-out) на бактериите *E. coli* во ферменторот, ќе го примениме изразот (110):

$$D \equiv D_{\max} = \frac{4 \cdot 6}{0,4 + 6} = 3,75 \text{ h}^{-1}.$$

Влезниот волуменски проток кој одговара на $D = 3,75$ треба да биде:

$$D_{\max} = \frac{v_{o,\max}}{V} \Rightarrow v_{o,\max} = 1 \cdot 3,75 = 3,75 \text{ m}^3/\text{h}.$$

Значи, кога во ферменторот се додава раствор на глукоза со волуменски проток од $3,75 \text{ m}^3/\text{h}$, во ферменторот нема да остане ниту една бактерија! Овој момент е wash-out. Оваа ситуација имплицира дека супстратот нема да се троши! Еве ги докажете:

$$C_S = C_{S,\text{излез}} = \frac{DK_S}{\mu_{\max} - D} = \frac{3,75 \cdot 0,4}{4 - 3,75} = 6 \text{ kg/m}^3$$

$$C_{S_0} - C_{S,\text{излез}} = 6 - 6 = 0$$

$$C_{C,\text{излез}} = Y_{C/S} (C_{S_0} - C_{S,\text{излез}}) = 0,1 \cdot (6 - 6) = 0.$$

в) Транзиционен период на работа

За да се пресмета времето на транзициониот (нестационарен) период на работа на ферментаторот, треба да се решат равенките на масените биланси (114). Овие равенки се изведени за константни и еднакви волуменски протоци на влезот и излезот од ферментаторот и за константен волумен на смесата во него. За решавање на овој пример потребни се само равенките за клетките (бактериите во овој пример) и за супстратот (глюкозата во овој пример):

$$\text{Клетки:} \quad \frac{dC_C}{dt} = D(C_{C_0} - C_C) + r_C \quad (114_1)$$

$$\text{Супстрат:} \quad \frac{dC_S}{dt} = D(C_{S_0} - C_S) + r_S \quad (114_2)$$

Почетен услов за решавање на равенките (114) е следниов:

$$t = 0: C_{C,i} = 0,1 \text{ kg/m}^3; C_{S,i} = 6 \text{ kg/m}^3.$$

Брзините r_C и r_S се заменуваат на следниов начин:

$$r_C = r_g = \frac{\mu_{\max} C_C C_S}{K_S + C_S} \text{ kg/(m}^3/\text{h)}$$

$$r_S = Y_{S/C} r_C = 10 \frac{\mu_{\max} C_C C_S}{K_S + C_S} \text{ kg/(m}^3/\text{h)}; Y_{S/C} = 1/Y_{C/S} = 10$$

Ако се определиме за солверот за диференцијални равенки од софтверскиот пакет POLYMATH, потребно е да се состави програма со двете диференцијални равенки, во која се додаваат експлицитните изрази за брзините, брзината на разрежување

пресметана за максимана продукција на бактерии и почетниот услов. Се добиваат следниве резултати во форма на извештај и график:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0	0	10	10
Cc	0.1	0.1	0.48	0.48
Cs	6	1.2	6	1.2
Cco	0	0	0	0
D	3	3	3	3
r	0.375	0.375	1.44	1.44
Cso	6	6	6	6

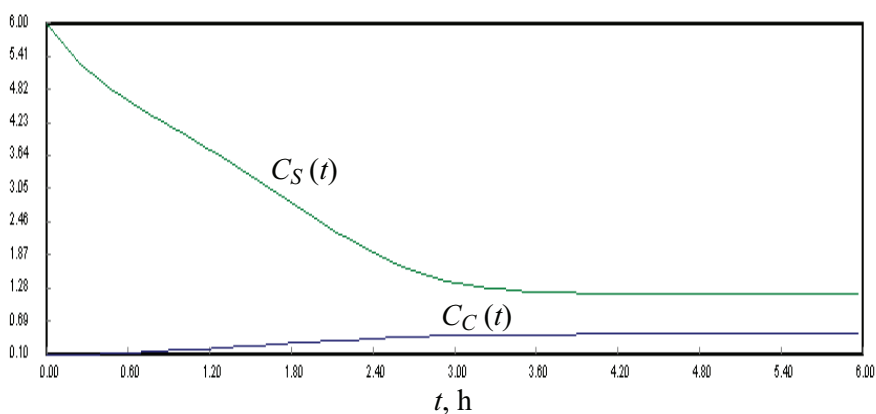
ODE Report (RK45)

Differential equations as entered by the user

- [1] $d(C_c)/d(t) = D*(C_{co}-C_c)+r$
- [2] $d(C_s)/d(t) = D*(C_{so}-C_s)-(10*r)$

Explicit equations as entered by the user

- [1] $C_{co} = 0$
- [2] $D = 3$
- [3] $r = 4*C_c*C_s/(0.4+C_s)$
- [4] $C_{so} = 6$



Како што може да се види од графикот и поточно од табеларниот приказ на резултатите (не е претставен тука), стационарниот период на работа на ферменторот се постигнува за

минимум 4 часа (или за максимум 7 часа, но промените на концентрациите од четвртиот до седмиот час се јавуваат на втора односно трета децимала!). Должината на овој период на работа на ферменторот, при сите други услови исти, се зголемува со намалување на иницијалната концентрација на бактериите. Провери!

Пример 5

Кинетиката на инхибирана ферментација е испитувана во хемостат. За брзината на растење на клетките е добиен изразот:

$$r_g = \frac{\mu_{\max} C_C C_S}{K_S + C_S + C_I K_S / K_I} \quad (\text{a})$$

За параметрите $\mu_{\max}$, K_S и K_I се пресметани следниве вредности:

$$\mu_{\max} = 0,5 \text{ h}^{-1}; K_S = 1 \text{ g/l}; K_I = 0,01 \text{ g/l}.$$

а) Да се нацртаат кривите

$$C_C = f(D), C_S = f(D) \text{ и } DC_C = f(D)$$

за стационарен режим на работа на ферментор од типот на CSTR и, врз база на тие податоци, да се дизајнира ферментор за максимална продукција на биомаса. Влезната смеса во ферменторот е стерилен медиум со концентрација на супстрат од $C_{S0} = 10 \text{ g/l}$ и концентрација на инхибитор од $C_I = 0,05 \text{ g/l}$. Коефициентот на принос на клетките е $Y_{C/S} = 0,1 \text{ g}_C/\text{g}_S$.

б) Решението под а) да се повтори со претпоставката дека $C_I = 0$.

в) Што ќе се случи во ферментор дизајниран за неинхибиран процес и максимална продукција на биомаса ако во него се додава смеса со концентрација на инхибитор како под а)?

Решение:

а) За цртање на кривите

$$C_C = f(D), C_S = f(D) \text{ и } DC_C = f(D)$$

е потребно прво да се изведат тие зависимости за ферментор од типот на CSTR во стационарен режим на работа, односно за хемостат. Всушност, треба да се изведат равенки аналогни на равенките (107) и (109). Ќе тргнеме од масените биланси за клетки (биомаса) и супстрат:

$$\text{Клетки:} \quad 0 = D(C_{Co} - C_C) + r_C \quad (104_1)$$

$$\text{Супстрат:} \quad 0 = D(C_{So} - C_S) + r_S \quad (104_2)$$

Во масениот биланс за клетките го заменуваме изразот за растење на клетките при инхибирана ферментација (а) и за условот стерилан медиум, $C_{Co} = 0$, се добива:

$$r_C = r_g = \frac{\mu_{\max} C_C C_S}{K_S + C_S + C_I K_S / K_I} = \mu_I C_C \quad (б)$$

$$0 = -D C_C + \mu_I C_C \Rightarrow D = \mu_I. \quad (в)$$

Равенката (в) се комбинира со изразот (б) и за концентрацијата на супстратот на излезот од ферменторот се добива изразот:

$$\mu_I = \frac{\mu_{\max} C_S}{K_S + C_S + C_I K_S / K_I} = \frac{0,5 C_S}{1 + C_S + 0,05 \cdot 1 / 0,01} = \frac{0,5 C_S}{6 + C_S},$$

$$\mu_I = D \Rightarrow C_S = \frac{6D}{0,5 - D}. \quad (г)$$

Сега, со комбинација на равенката на масениот биланс на супстратот и равенката (в) и изразот (г), ќе го изведеме изразот за C_C :

$$0 = D(C_{So} - C_S) + r_S; \quad (-r_S) = Y_{S/C} r_g = Y_{S/C} \mu_I C_C; \quad \mu_I = D:$$

$$D(C_{So} - C_S) = (-r_S) = Y_{S/C} \mu_I C_C$$

$$C_C = Y_{C/S}(C_{So} - C_S) = Y_{C/S} \left(C_{So} - \frac{6D}{0,5 - D} \right)$$

$$C_C = 0,1 \left(10 - \frac{6D}{0,5 - D} \right) = 1 - \frac{0,6D}{0,5 - D} \quad (д)$$

Следниот чекор е да се пресметаат C_C , C_S и DC_C за различни вредности на брзината на разрежување D . Но упатно е претходно да се пресметаат граничните случаи:

1) Кога $D \rightarrow 0$, $C_S \rightarrow 0$, концентрацијата на клетките во излезната струја ќе се стреми кон вредноста

$$C_C \rightarrow Y_{C/S} C_{S_0} = 0,1 \cdot 10 = 1,0 \text{ g/l}.$$

2) Вредноста на брзината на разрежувањето при која се достигнува $C_C = 0$, се пресметува од изразот (110):

$$D = D_{\max} = \frac{\mu_{\max} C_{S_0}}{K_S + C_{S_0} + C_I K_S / K_I}$$

$$D_{\max} = \frac{0,5 \cdot C_{S_0}}{1 + C_{S_0} + 0,05 \cdot 1 / 0,01} = \frac{0,5 C_{S_0}}{6 + C_{S_0}} = \frac{0,5 \cdot 10}{6 + 10} = 0,3125 \text{ h}^{-1}$$

Со примена на солверот за решавање на систем од алгебарски равенки од софтверскиот пакет *E-Z Solve*, со опцијата "sweep", резултатите во табеларна и графичка форма се добиваат директно. Добиените резултати се прикажани на графикот 1:

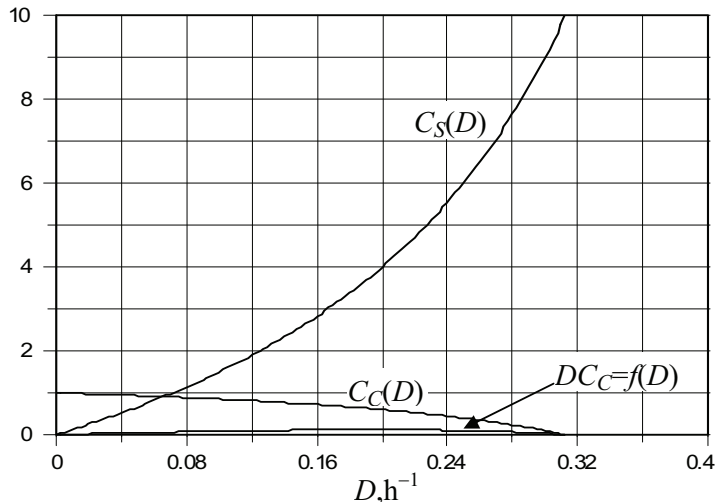


График 1. Зависности $C_C = f(D)$, $C_S = f(D)$ и $DC_C = f(D)$ за случај со инхибирана ферментација

Да се комплетира решението под а), односно да се дизајнира ферментор за максимална продукција на биомаса, значи да се определи брзината на разредувањето за таква продукција. Согласно со добиените резултати прикажани на графикот 1, максимална продукција на биомаса се добива кога:

$$D \equiv D_{\text{max.продукција на клетки}} = 0,195 \text{ h}^{-1};$$

$$C_C = 0,616 \text{ g/l}; \quad C_S = 3,836 \text{ g/l}.$$

б) За цртање на кривите

$$C_C = f(D), \quad C_S = f(D) \text{ и } DC_C = f(D),$$

за случај кога концентрацијата на инхибитор во влезната струја е $C_I = 0$, потребно е тие да се пресметаат согласно со равенките (107), (109) и да се формираат соодветните производи DC_C . Изразите што ќе се користат согласно со податоците во овој пример се:

$$C_S = \frac{DK_S}{\mu_{\text{max}} - D} = \frac{D}{0,5 - D} \quad (\text{f})$$

$$C_C = Y_{C/S} \left(C_{S_0} - \frac{DK_S}{\mu_{\text{max}} - D} \right) = 0,1 \left(10 - \frac{D}{0,5 - D} \right) = 1 - \frac{0,1D}{0,5 - D} \quad (\text{e})$$

Пред да се извршат пресметките со изразите (f) и (e), ќе ги пресметаме граничните случаи:

1) Кога $D \rightarrow 0$, $C_S \rightarrow 0$, концентрацијата на клетките во излезната струја се стреми кон вредноста

$$C_C \rightarrow Y_{C/S} C_{S_0} = 0,1 \cdot 10 = 1,0 \text{ g/l}.$$

2) Вредноста на брзината на разредувањето при која се достигнува $C_C = 0$ се пресметува од изразот (110):

$$D = D_{\text{max}} = \frac{\mu_{\text{max}} C_{S_0}}{K_S + C_{S_0}} = \frac{0,5 \cdot C_{S_0}}{1 + C_{S_0}} = \frac{0,5 \cdot 10}{1 + 10} = 0,4545 \text{ h}^{-1}.$$

Сега, со примена на солверот за решавање на систем од алгебарски равенки од софтверскиот пакет *E-Z Solve*, со опцијата "sweep", се добиваат резултатите прикажани на графикот 2:

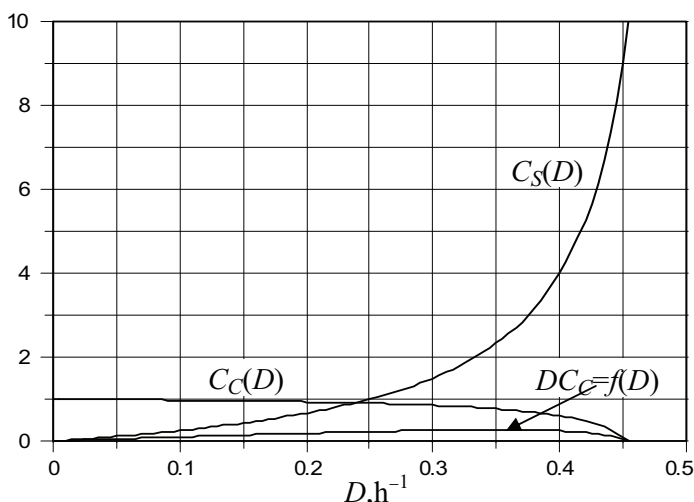


График 2. Зависности $C_C = f(D)$, $C_S = f(D)$ и $DC_C = f(D)$ за случајот со $C_I = 0$

Како што се гледа од добиените резултати, максимална продукција на биомаса се добива кога:

$$D \equiv D_{\text{макс.продукција на клетки}} = 0,35 \text{ h}^{-1};$$

$$C_C = 0,766 \text{ g/l}; \quad C_S = 2,333 \text{ g/l}.$$

в) На прашањето: што ќе се случи во ферментор дизајниран за неинхибиран процес и максимална продукција на биомаса ако во него се додава смеса со концентрација на инхибитор од $C_I = 0,05 \text{ g/l}$, одговорот најдобро ќе го најдеме ако за двата случаја зависностите $C_C = f(D)$ и $DC_C = f(D)$ ги претставиме на ист график. Тоа е графикот 3.

Како што може да се констатира, ако ферменторот проектиран за неинхибирана ферментација (значи дека работи со

проток кој одговара на брзина на разредување за максимална продукција на биомаса, $D = 0,35 \text{ h}^{-1}$) се користи за инхибирана ферментација, таа всушност нема да се случува! $D = 0,35 \text{ h}^{-1}$ е поголема брзина на разредување и од пресметаната за случајот $C_C = 0$, односно поголема од $D_{\text{wash out}} = 0,3125 \text{ h}^{-1}$ кај инхибираната ферментација.

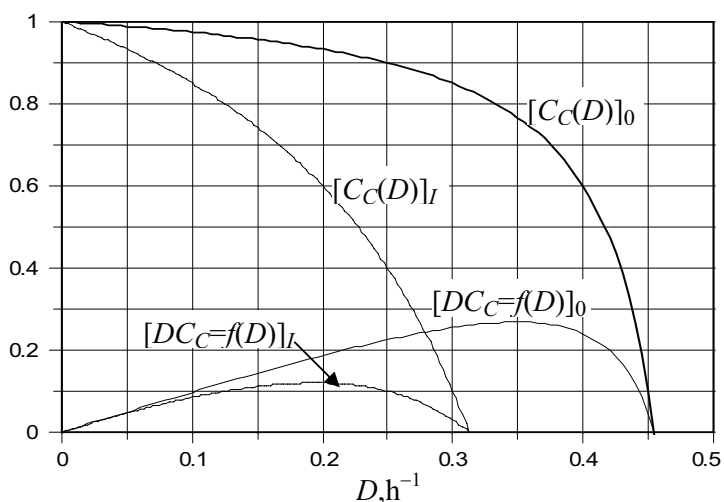


График 3. Зависности $C_C = f(D)$ и $DC_C = f(D)$ за инхибирана и неинхибирана ферментација

ЛИТЕРАТУРА КОН СЕДМИОТ ДЕЛ

1. Bailey, E. J. and D. F. Ollis, *Biochemical Engineering Fundamentals*, Second ed., McGraw-Hill, New York, 1986.
2. Shuler M. L. and K. Fiechter, *Bioprocess Engineering*, 2nd ed., Prentice Hall, 2002.
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. Levenspiel, Octave, *Chemical Reaction Engineering*, 3rd ed., John Wiley&Sons, New York, 1999.
5. Fogler, H. Scott, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 4th ed., Prentice-Hall, Upper Saddle River, N. J., 2006 (POLYMATH Software Package, 1999).
6. Schmidt, L. D., *The Engineering of Chemical Reactions*, Second ed., Oxford University Press, 2005.
7. Coker, A. K., *Modelling of Chemical Kinetics and Reactor Design*, Gulf Professional Publishing, Houston, Texas, 2001.
8. Froment, G. F. and K. B. Bischoff, *Chemical Reactor Analysis and Design*, John Wiley&Sons, New York, 1979 (Paperback, Jan. 16, 1990).
9. Кузманова, Слободанка, *Основи на биотехнологија и на биохемиско инженерство*, Книга I, *Ензимско инженерство*, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“, Скопје, 2005.
10. Кузманова, Слободанка, *Основи на биотехнологија и на биохемиско инженерство*, Книга II, *Микробно инженерство*, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“, Скопје, 2005.

СИМБОЛИ

Симбол	Опис
A	Хемиска компонента (учесник во реакција)
A_i	Хемиска компонента во општа стехиометриска равенка (учесник во реакција); молекулска формула на компонента i
A	Предекспоненцијален фактор (Arrhenius-ов параметар)
$A, A_{\text{вкупна}}$	Површина на топлинска размена; вкупна површина на топлинска размена (m^2)
A, A_c, A_c	Напречен пресек на цевен реактор (m^2)
a	Стехиометриски коефициент
a	Активност на катализатор
a_i	Коефициент на полиномна функција на топлинскиот капацитет
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	Ширина на каталитичка честица со облик на тенка плочка (m)
b	Стехиометриски коефициент
b_i	Коефициент на полиномна функција на топлинскиот капацитет

C	Хемиска компонента (учесник во реакција)
C	Ознака за микроорганизам, клетка (седми дел)
C_b, C_{io}	Молска концентрација и молска референтна концентрација (почетна, влезна) на компонента (учесник во реакција) A_i (i) (mol/dm^3 ; kmol/m^3)
C_T	Вкупна молска концентрација (mol/dm^3 ; kmol/m^3)
C_t	Вкупна молска концентрација на активни места на површината на катализаторот по единица маса на катализаторот (на пример, $\text{mol/g}_{\text{катализатор}}$)
C_v	Молска концентрација на слободни активни места на површината на катализаторот по единица маса на катализаторот (на пример, $\text{mol/g}_{\text{катализатор}}$)
C_{As}	Молска концентрација на реактантот A на надворешната површина на каталитичка честица (mol/dm^3 ; kmol/m^3)
C_{Ab}	Молска концентрација на реактантот A во реакционата смеса околу каталитичките честици (mol/dm^3 ; kmol/m^3)
$C_{A,\text{средна}}$	Средна молска концентрација на реактантот A на ниво на каталитичка честица (mol/dm^3 ; kmol/m^3)
C_C	Концентрација на клетки (седми дел) (на пример, g/dm^3)
$C_i^*, C_{i,\text{рамн.}}$	Молска концентрација на компонента (учесник во реакција) i (A_i) во рамнотежа (mol/dm^3 ; kmol/m^3)
$C_{P,i}$	Топлински капацитет на компонента i ($\text{J}/(\text{mol K})$)
$C_P, C_{P,\text{смеса}}$	Топлински капацитет на смеса ($\text{J}/(\text{mol K})$)
$\tilde{C}_{Pi}$	Средна вредност на топлинскиот капацитет на компонента i ($\text{J}/(\text{mol K})$)
ΔC_P	Промена на топлинскиот капацитет на смеса ($\text{J}/(\text{mol K})$)
c	Стехиометриски коефициент
c_i	Коефициент на полиномна функција на топлинскиот капацитет

D	Хемиска компонента (учесник во реакција); сакан продукт во комплексни паралелни реакции
D	Дијаметар (внатрешен) на цевен реактор (m)
D	Брзина на разредување (израз (103), микробна ферментација, седми дел)
$D_{\max}$	Брзина на разредување на која се случува измивање на клетки (израз (110), микробна ферментација, седми дел)
$D_{\max. \text{продукција на клетки}}$	Брзина на разредување за максимална продукција на клетки (равенка (112), седми дел)
D_P	Дијаметар на каталитичка честица (m)
D_e	Ефективен коефициент на дифузија (cm^2/s)
D_{AB}	Молекуларна дифузивност (cm^2/s)
D_K	Коефициент на Knudsen-ова дифузија (cm^2/s)
D_a	Коефициент на аксијална дисперзија (m^2/s)
d	Стехиометриски коефициент
E	Активациона енергија (Arrhenius-ов параметар) (J/mol)
E	Ознака за ензим
$E(t), E(\theta)$	Дистрибуциона статистичка функција – Функција на распределба на времето на задржување (s^{-1}); нормализирана (бездимензионална) форма на функцијата $E(t)$
$F(t), F(\theta)$	Дистрибуциона статистичка функција – Функција на распределба на кумулативното време на задржување, односно кумулативната дистрибуциона функција; нормализирана (бездимензионална) форма на функцијата $F(t)$
F_i, F_{io}	Молски проток и молски проток на влезот во реактор на компонента (учесник во реакција) $A_i (i)$ (mol/s)

F_T, F_{To}	Вкупен молски проток и вкупен молски проток на влезот во реактор (mol/s)
F_T	Молски проток на трасер (дисперзионен модел, шести дел, поглавје 7) (mol _T /s)
f	Фрикционен фактор или коефициент на триење
G	Масена брзина на реакциона смеса (масен проток по единица цел напречен пресек на реакторот (катализаторски слој)) (kg _f /(m ² s))
H	Висина на цилиндричниот дел на реактор; на обвивка; висина на каталитичка честича со облик тенка плочка (m)
$\Delta H_r, \Delta H_r^o$	Топлина на реакција, стандардна топлина на реакција (J/gmol _A)
$\Delta H_{r,j/i}^o$	Стандардна топлина на реакцијата j изразена во однос на еден мол изреагиран реактант i во таа реакција (J/gmol _A) j
H_i, h_i	Специфична молска енталпија на компонента i (J/gmol _i)
K	Вистинска рамнотежна константа, $K = \exp(-\Delta G_r^o / RT)$
K_C	Рамнотежна константа на база молски концентрации
$K_A, K_B, \dots$	Атсорпциони рамнотежни константи на $A, B, \dots$
$K_{d,A}, K_{d,B}, \dots$	Рамнотежни константи на десорпција на $A, B, \dots$
K_S	Рамнотежна константа на површинска каталитичка реакција
K_S	Константа на Monod (равенка (66), седми дел) (на пример, g/dm ³)

K_m	Дисоцијациона рамнотежна константа на комплекс ензим–супстрат (параметар во кинетичкиот модел на Michaelis-Menten, седми дел)
$K_{m,B-H}$	Константа во кинетичкиот модел на Briggs-Haldane (седми дел)
k	Константа на брзина на реакција, Arrhenius-ова брзинска константа
k_A, k_B, k_S	Брзински константи во елементарните степени на површинска катализа
k_g	Коефициент на пренос на маса низ филмот околу каталитичка честица ($\text{m}_f^3/(\text{m}_{P,\text{ext}}^2 \text{s})$)
k_v	Константа на брзина на реакција на база единица волумен на каталитичка честица
L	Должина на цевка; должина на реактор; дебелина на каталитичка честица со облик тенка плочка (m)
L_e	Параметарот еквивалентна должина на каталитичка честица (должина на ефективен дифузионен пат) (m)
M_i	Молекулска маса на компонента i (g/mol)
$m, m_{\text{смеса}}, m_T$	Маса; количина на смеса; вкупна количина, во масени единици (g)
m, m_o	Количина на трасер, вкупна количина пулсно додаден трасер во влезната струја во масени единици
m_i (kg)	Количина на компонентата i во масени единици
m_P, m_S	Маса на каталитичка честица; маса на цврста фаза (kg)
$\dot{m}$	Масен проток на реакционата смеса (kg_f/s)
N	Број на учесници во реакција, $i = 1, 2, 3, \dots N$
N	Параметар во каскадниот модел (равенки (120) и (121), шести дел, поглавје 7)

N, N_o	Количина на трасер, вкупна количина пулно додаден трасер во влезната струја во молски единици
N_A	Молски флукс на A (на пример, $\text{mol}/(\text{m}^2\text{s})$)
$N_A^V; N_A''; N_A^m$	Молски флукс на A низ филмот околу каталитичка честица на база единица волумен; површина; маса на честица
n	Број на компоненти на реакционен систем
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)
$n_T, n_{\text{BK}}, n_{To}$	Вкупна количина на смеса во молски единици; вкупна почетна количина на смеса во молски единици (mol)
P	Хемиска компонента (продукт на реакција)
P, P_{BK}	Притисок, вкупен притисок (atm)
P_o	Притисок: почетен, влезен, стандарден, референтен (atm)
ΔP	Пад на притисокот низ цевен реактор (низ PFR, PBR) (atm)
Re_L	Број на Peclet за реактор
p_i	Парцијален притисок на компонентата i (atm)
Q	Топлина што се создава/апсорбира со случување реакција (J); топлина што се разменува помеѓу реакционен систем и околина (J),
$\dot{Q}$	Проток на топлина (J/s)
q	Топлински флукс ($\text{J}/(\text{m}^2\text{s})$) или ($\text{J}/(\text{m}^3\text{s})$)
R	Радиус (внатрешен радиус на цевка, реактор) (m)
R	Радиус на каталитичка честица (m)
R	Гасна константа

R	Рециркулационен однос
R	Број на реакции во мултиреакционен систем, $j = 1, 2, 3, \dots R$
R	Брзина на реакција на интензивна база или брзина на промена на досег на реакција во единица волумен реакционен простор (на пример, $\text{mol}/(\text{m}^3\text{s})$)
R_j	Брзина на реакцијата j (на интензивна база) во мултиреакционен систем (на пример, $\text{mol}/(\text{m}^3\text{s})$)
Re	Reynolds-ов број
r	Радиус на цевка (радиус на цевен реактор); координата r (m)
r	Радиус на сферична и цилиндрична каталитичка честица; координата r (m)
r_i	Брзина на реакција на интензивна база во однос на учесникот i во реакцијата (на пример, $\text{mol } i/(\text{m}^3\text{s})$)
$r_A, (-r_A)$	Брзина на реакција на интензивна база во однос на реактантот A : брзина на создавање/формирање, брзина на трошење (на пример, $\text{gmol } A/(\text{m}^3\text{s})$)
$r_{a,A}, r_S, r_{d,B}, \dots$	Брзини на елементарните степени на површинска катализа ($\text{mol}/(\text{g}_{\text{катализатор}}\text{s})$)
$(-r_A)^V; (-r_A)^n; (-r_A)^m$	Брзина на реакција на база единица волумен; површина; маса на каталитичка честица
r_d	Брзина на деактивација на катализатор
$(-r_S)$	Брзина на ензимска реакција на интензивна база во однос на супстрат (на пример, $\text{mol } S/(\text{m}^3\text{s})$)
r_g	Брзина на растење на клетки (на пример, $(\text{g}/\text{dm}^3)/\text{s})$)
r_P	Брзина на формирање продукт (ензимски реакции, микробна ферментација, седми дел)
r_{sm}	Брзина на потрошувачка на супстрат за одржување на клетки во живот (седми дел)
r_d	Брзина на изумирање на клетки (равенка (72), седми дел)

$r_{i,j}$	Брзина на реакција на интензивна база во однос на учесник i во реакција j во мултиреакционен систем (на пример, $(\text{mol}_i/(\text{m}^3\text{s}))_j$)
S	Ознака за едно активно место/активен центар (четврти дел)
S	Ознака за супстрат (седми дел)
S_{ext}	Надворешна површина на каталитичка честица по единица маса катализатор (на пример $\text{m}^2/\text{g}_{\text{катализатор}}$)
$S_g, S_{\text{инт}}$	Внатрешна површина на пори на каталитичка честица по единица маса катализатор (на пример $\text{m}^2/\text{g}_{\text{катализатор}}$)
S_{DU}	Селективност на паралелни реакции (локална – шаржни системи, моментална – проточни системи)
$\bar{S}_{DU}$	Општа селективност (равенки (28) и (29), петти дел)
$S(t - \tau)$	Единечна степнеста S -функција (равенки (49), шести дел)
T	Температура (K)
T_a	Температура на медиум за загревање/ладење (K)
T_R, T_o	Референтна температура, почетна/влезна температура (K)
T_s	Температура на надворешна површина на каталитичка честица (K)
t	Време (s)
t_r	Време на реакција во шаржен реактор (s)
$\bar{t}, t_m$	Средно време на задржување; средно време на задржување во CSTR (s)
$t_{\text{вкупно}}$	Вкупно време на задржување во цевен реактор (s)
U	Хемиска компонента (учесник во реакција); несакан продукт во комплексни паралелни реакции
U	Општ коефициент на пренос на топлина ($\text{J}/(\text{m}^2 \text{ s K})$)

U_P	Аксијална брзина на движење на честиците во реактор со циркулирачки флуидизиран слој (на пример, m/s)
U_S	Масена аксијалната брзина на движење на слојот катализатор во реактор со подвижен слој (на пример, kg/s)
V	Волумен (m^3)
V_R	Волумен на реактор (m^3)
V_P, V_S	Волумен на каталитичка честица; волумен на цврста фаза (m^3)
$V_{\text{слој}}$	Волумен на слој (дел од каталитичка честица); волумен на слој каталитички честици во реактор (на катализаторски слој) (m^3)
V_{max}	Максимална брзина на ензимска реакција (параметар во кинетичкиот модел на Michaelis-Menten, седми дел)
W	Ознака за вода
W	Работа извршена од системот наспроти околината (J); работа како начин на трансфер на енергија (енергетски биланси) (J)
W	Маса на катализатор (kg)
$\dot{W}_S$	Работа што ја извршува мешачот во реакторот во единица време (J/s)
w	Аксијална брзина на струење/протекување, $w = w(r)$, (m/s)
$\bar{w}$	Средна брзна на струење/протекување, $\bar{w} = v / A_C$, (m/s)
w_{max}	Максимална брзина при ламинарно течење (m/s)
X, X_A	Степен на конверзија; степен на конверзија во однос на клучен реактант A
X^*	Рамнотежна конверзија
x	Координатата x
x_i	Молски удел на компонента i

Y_D	Моментален или локален принос (равенки (30) и (31), петти дел)
$\bar{Y}_D$	Општ принос (равенки (32) и (33), петти дел)
$Y_{D/A}$	Принос (равенки (34) и (35), петти дел)
$\bar{Y}_{D/A}$	Фракционен принос (равенки (36) и (37), петти дел)
$Y_{C/S}, Y_{P/S}, Y_{P/C}$	Коефициенти, односно фактори на принос (изрази (76), седми дел)
y	Координата y
y_i	Молски удел на компонента i
Z	Фактор на компресибилност
z	Аксијална координата

Грчки симболи

α_i	Ред на реакција во однос на реактантот i
α_f	Коефициент на преод на топлина низ филмот околу каталитичка честица ($J/(m^2 s K)$).
β_i	Ред на реакција во однос на продуктот i
β, γ	Параметри за оцена на температурните градиенти во каталитичка честица (равенка (154), четврти дел)
δ	Промена на вкупниот број молекули по 1 мол изреагиран A
$\delta(t - \tau)$	Dirac-ова делта-функција (равенки (46) и (47), шести дел)
ε	Однос на промената на вкупниот број молекули (или на 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 на волуменскиот проток) при целосна конверзија на клучниот реактант A и почетниот волумен (или влезниот волуменски проток)

ε_P	Порозност на каталитичка честица
ϕ	Порозност на слој каталитички честици (катализаторски слој)
ϕ	Модул на Thiele
ϕ_N, ϕ_G	Нормализирана форма на модулот на Thiele за секој облик на каталитичка честица; генерализираната форма на модулот на Thiele за секој облик на честица и за секоја кинетика
ϕ_P, ϕ_S, ϕ_C	Модул на Thiele за каталитичка честица со облик тенка плочка, сфера и цилиндар
η	Фактор на ефективност на каталитичка честица
λ_e	Коефициент на ефективна кондукција или топлинска спроводливост низ каталитичка честица
λ	Очекуван живот на флуидот во реакторот во дадена точка (модел МММ, поглавје 6.5, шести дел) (s;min)
$\mu_{\text{смеса}}$	Вискозитет на реакциона смеса (kg/(m · s))
μ	Специфична брзина на растење на клетки (седми дел, равенка (63)) (s ⁻¹)
μ_{max}	Максимална специфична брзина на растење на клетки (параметар во равенката на Monod (66), седми дел)(s ⁻¹)
ν_i	Стехиометриски коефициент на A_i
$\nu_{i,j}$	Стехиометриски коефициент на A_i во реакција j (мултиреакционен систем)
$\nu_{i/1}, \nu_{i/A}$	Однос на стехиометриски коефициенти, $\nu_{i/1} \equiv \nu_{i/A} = \nu_i / (-\nu_{A1}) \equiv \nu_1 / (-\nu_A)$
θ_i	Однос на почетни количини во молови (или влезни молски протоци) на компонента i и компонентата A (A избрана како база за пресметки)
$\theta, \bar{\theta}$	Бездимензионално време (израз (26), шести дел); бездимензионално средно време на задржување
ρ	Густина; вкупна масена концентрација (kg/m ³)
ρ_i	Густина на компонента i ; масена концентрација на компонента i (kg/m ³)

$\rho_f = \rho_{\text{смеса}}$	Густина на смеса (реакциона смеса) (kg/m^3)
$\rho_P \equiv \rho_{\text{честица}}, \rho_S$	Густина на каталитичка честица; густина на цврста фаза (катализатор) (kg/m^3)
$\rho_{\text{слој}}$	Густина на слој каталитички честици (слој на катализатор во реакторот) (kg/m^3)
σ^2	Варијанса ($\text{s}^2; \text{min}^2$)
σ, s	Стандардна девијација ($\text{s}; \text{min}$)
τ	Волуменско време (s)
$\tau_{\text{CSTR}}, \tau_s$	Волуменско време во CSTR (s)
$\tau_{\text{PFR}}, \tau_p$	Волуменско време во PFR (s)
ν, ν_o	Волуменски проток на флуид (реакциона смеса); волуменски проток на влезот во реактор (m^3/s)
$\Omega^V; \Omega''; \Omega^m$	Општ фактор на ефективност базиран на концентрацијата C_{Ab} (на база единица волумен; цела површина флуид/цврсто; маса на катализатор)
ξ	Досег на реакција (прости реакциони системи) (mol) или (mol/s)
ξ_j	Досег на реакцијата j (мултиреакциони системи) (mol) или (mol/s)

Филимена Попоска
ХЕМИСКИ РЕАКТОРИ 2

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 2 / Филимена Попоска. - Скопје : Попоска Ф.,
2009. XIV, 975 стр. : граф. прикази, табели ; 24 см

Библиографија кон деловите. - Содржи и: Символи

ISBN 978-608-65044-2-7 (кн. 2)

ISBN 978-608-65044-0-3 (изд. пов. кн.)

а) Хемиски реактори
COBISS.MK-ID 79115530

ISBN 978-608-65044-0-3 (изд. пов. кн.)

ISBN 978-608-65044-2-7 (кн. 2)