ХЕМИСКИ РЕАКТОРИ 3

Збирка решени задачи

Филимена Попоска

ХЕМИСКИ РЕАКТОРИ 3

Збирка решени задачи

Скопје, 2010

ХЕМИСКИ РЕАКТОРИ 3

Збирка решени задачи

Филимена Попоска

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

Предговор

. . . Хемискиот реактор е уред во кој се случува промена на составот на почетниот или влезниот материјал преку хемиска реакција . . . Реакторите се со многу различни големини, бои, облици и конфигурации и се користат за сите видови реакции. Дизајнираниот реактор може да излезе и голем и мал, и убав и неубав, да биде забележителен или да биде најнеимпресивен дел од постројката, но секогаш ќе биде најважниот дел и ќе го претставува . . . „срцето“ на целата постројка . . .(Хемиски реактори 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 подразбира, 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 обопшти? Што ако . . .? и слични прашања. . . . (*Предговор*, Хемиски реактори 1 и Хемиски реактори 2 (2009)).

Првите две книги, Хемиски реактори 1 и Хемиски реактори 2 (2009), чија содржина е сместена во седум дела, ја следат структурата на хемиското реакторско инженерство. *Првиот дел* е кус преглед на хемиската стехиометрија, термодинамика и кинетика. Молските биланси за трите основни типови моделни реактори (шаржен реактор со идеално мешање, цевен реактор со клипно течење [Plug Flow Reactor – PFR] и проточен реактор од резервоарски тип со идеално мешање [Continuous Stirred Tank Reactor – CSTR]) и различните конфигурации и начини на работа на реакторите се поместени во *Вториот дел*. 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. *Четвртиот дел* е посветен на каталитичките реактори, додека во *Петтиот дел* се обработуваат мултиреакционите ситеми. Структурата на протекувањето и карактеристиките на мешањето се обработени во *Шестиот дел*. Во *Седмиот дел* е покажано како стратегијата на хемиското реакторско инженерство е и стратегија на биохемиското инженерство (избрани се ензимските реакциони системи и микробната ферментација). Сите поглавја се илустрирани со бројни примери, во најголем број од кои се практикува критичко и креативно размислување. Како помошна алатка за решавање на примерите се користени софтверските пакети POLYMATH (1999) и E-Z SOLVE for CRE and Kinetics (1998).

Хемиски реактори 1 и Хемиски реактори 2 имаат три различни цели: првата е читателот да се стекне со основни познавања од хемиското реакторско инженерство; 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 растечка комплексност; третата 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 со идеално мешање или со клипно течење*, кон: *Да, може да се користат модели за да се опишат хемиските реактори. Меѓутоа, сите модели имаат ограничувања. Одговорноста 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.*

Оваа трета книга е збирка од 73 решени задачи, од едноставни до комплексни, од домашни задачи до семинарски трудови. Книгата е составена од шест дела: *Првиот дел* е кус преглед на дефиниции, концепти, стехиометриски таблици, основни равенки од хемиска рамнотежа и кинетика, равенки за дизајн, топлински биланси и корисни прилози за анализа и дизајн на хемиските реактори; во *Вториот дел* се поместени 12 задачи кои се однесуваат на шаржни системи; во *Третиот дел* низ 16 задачи се илустрирани проблеми кои се однесуваат на реакции во идеален CSTR и полушаржен реактор; цевниот реактор, PFR, со и без рециркулација, е предмет во 19 задачи во *Четвртиот дел*; каталитичките реактори со фиксен слој катализатор се прикажани низ 14 задачи во *Петтиот дел*; *Шестиот дел* е насловен *Индустриски реактори* и претставува своевидна збирка од 12 решени комплексни проблеми (ниво на семинарски трудови) во кои се обработуваат различни типови реактори.

Сите задачи, од едноставните до комплексните, се градени и решавани така што го следат алгоритамот на оној тип реактор кој е предмет во задачата. Притоа резултатот во речиси секоја задача е анализиран. Многу често со критичко и креативно размислување и со поставување прашања се барани нови решенија (со промена на некој од проектните или операционите услови), врз база на кои потоа е правен избор. Во неколку задачи, поради различни литературни податоци за ист проблем, се изведени неколку варијанти со решенија кои потоа се анализирани и споредувани. Во ситуации кога податоците врз база на кои е креирана задачата се нецелосни, е сугерирано решенијата да бидат проверени со сигурни податоци кои би се добиле со пребарување во литературата; итн.

Задачите во збиркава се земени од цитираната литература. Некои од нив биле испитни или колоквиумски задачи, а други семинарски трудови. Во голем број од задачите се направени одредени приспособувања и се изведени нови пресметки (симулации). Сите задачи, се разбира, можат и треба да бидат предмет на критичка проверка.

За решавање на најголемиот број од задачите се користени солверите за диференцијални и алгебарски равенки и регресиона анализа од софтверските пакети POLYMATH (1999) и E-Z SOLVE for CRE and Kinetics (1998). За некои задачи беа доволни табличните интеграли и дигитронот, додека во повеќе задачи, со цел да се покаже како се прави избор на формулите за нумеричка интеграција, се изведени решенија истовремено со нумеричка интеграција и со солвер за диференцијални равенки.

Со изборот на задачите во збиркава се покриени речиси сите делови од Хемиски реактори 1 и Хемиски реактори 2. Ако читателот на оваа збирка е запознат со содржината на првите две книги, лесно ќе се вклопи во содржината на збиркава и тука ќе најде уште многу решени задачи низ кои ќе го проверува и проширува своето стекнато знаење од хемиски реактори. Исто така, ќе може да препознае евентуални нови решенија или ќе пронајде грешки. Би требало да разбере колку сеопфатно треба да биде решаван и анализиран некој проблем (едноставен или комплексен) поврзан со одреден тип реактор и реакција и да почувствува потреба за нови задачи кои би ги побарал во бројните книги и web-страници за хемиски реактори.

Но оваа збирка решени задачи е посебна книга со доволно информации за решавање на задачите за да може да ја користи секој читател, и оној кој не е запознат со содржината на првите две книги. Секако, се подразбира дека читателот веќе има стекнато основни знаења од хемиско реакторско инженерство. Од тие читатели се очекува дека без тешкотија ќе ги освојуваат задачите во оваа збирка, и поедноставните и комплексните, но само ако ги проверуваат решенијата! Разнообразноста на задачите ќе му овозможи преку нив да го провери своето знаење за хемиски реактори. Ако читателот почувствува потреба да се запознае со содржината на првите две книги или на некои од цитираните во литературата користена за оваа збирка и ако биде поттикнат да побара нови податоци за проверка на решените задачи или нови задачи за проверка на своето умеење да решава задачи, тогаш оваа збирка ја постигнала својата цел.

Хемиски реактори 3 – Збирка решени задачи, заедно со првите две книги, *Хемиски реактори 1* и *Хемиски реактори 2*, претставува една целина која не мора да се користи во континуитет: секој дел може да се користи поединечно, зависно од тоа што читателот сака да види од хемиски реактори, а е содржано во книгите.

И оваа збирка решени задачи, како и првите две книги, им е наменета пред сè на студентите од хемиско инженерство од првиот и вториот циклус студии по дисциплините поврзани со хемиски реактори, бидејќи обработува задачи различни и по содржината и по нивото на комплексност. Но оваа збирка може да биде корисна и за студентите од други студиски програми (на пример хемија, биохемиско и фармацевтско инженерство, прехранбена технологија) и, исто така, за инженерите во хемиската индустрија за освежување и проверка на своето знаење за решавање проблеми од анализа и дизајн на хемиските реактори.

Намерата да се направи збиркава е толку стара колку што е старо дружењето со хемиски реактори низ неколкуте дисциплини во студиските програми од хемиското инженерство на Технолошко-металуршкиот факултет. Целта е да постои материјал на македонски јазик со кој студентите полесно ќе ја совладуваат оваа дисциплина. *Главната цел сепак е да се создаде материјал за оние читатели кои од какви било причини имаат потреба од знаење за хемиските реактори и, најбитното, дека тоа знаење сакаат да го стекнат. Ова дело им е посветено на тие читатели.*

Скопје, септември 2009/2010 *Проф. Филимена Попоска*

СОДРЖИНА

Прв дел

ДЕФИНИЦИИ, КОНЦЕПТИ, СТЕХИОМЕТРИСКИ ТАБЛИЦИ, ОСНОВНИ РАВЕНКИ ОД ХЕМИСКА РАМНОТЕЖА И КИНЕТИКА, РАВЕНКИ ЗА ДИЗАЈН, ТОПЛИНСКИ БИЛАНСИ И КОРИСНИ ПРИЛОЗИ ЗА АНАЛИЗА И ДИЗАЈН НА ХЕМИСКИ РЕАКТОРИ

Втор дел

ШАРЖЕН РЕАКТОР

Трет дел

ПРОТОЧЕН РЕАКТОР ОД РЕЗЕРВОАРСКИ ТИП СО ИДЕАЛНО МЕШАЊЕ (CSTR). ПОЛУШАРЖЕН РЕАКТОР

Четврти дел

ИДЕАЛЕН ЦЕВЕН РЕАКТОР (PFR)

Петти дел

КАТАЛИТИЧКИ РЕАКТОР СО ФИКСЕН СЛОЈ КАТАЛИЗАТОР (PBR)

Шести дел

ИНДУСТРИСКИ РЕАКТОРИ

Прв дел

Дефиниции, концепти, стехиометриски таблици, основни равенки од хемиска рамнотежа и кинетика, равенки за дизајн, топлински биланси и корисни прилози за анализа и дизајн на хемиски реактори

1. СТЕХИОМЕТРИЈА

1.1. Прост реакционен систем

Целосноста на прост реакционен систем се опишува со една стехиомериска равенка и еден брзински израз независно од механизамот на реакцијата. Ако таа е елементарна, тогаш стехиометријата и кинетиката коинцидираат.

Општата стехиометриска равенка за прост реакционен систем ќе ја пишуваме вака:

$$\sum_{i=1}^{N} \nu_i A_i = \nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \nu_N A_N = 0 , \tag{1}$$

каде што A_i и ν_i се ознаки за учесник во реакцијата и за негов стехиометриски коефициент (негативен за реактантите, позитивен за продуктите на реакцијата). N е број на учесници во реакцијата.

Општата, односно ***основната стехиометриска корелација*** на која се базира целото стехиометриско сметање е:

$$\frac{dn_i}{\nu_i} = d\xi . \tag{2_n}$$

Интегралниот облик на корелацијата (2_n) е:

$$n_i = n_{io} + \nu_i \xi , \tag{3_n}$$

каде што ξ е ***молски досег на реакција***, односно ***степен на напредување на реакцијата.*** Тоа е променлива која се врзува за реакцијата, а не за поединечен учесник во неа. Според тоа, ***досегот на реакцијата се менува во позитивна смисла.***

Досегот е екстензивна променлива која се мери во молови (шаржни системи) или во молски протоци (проточни системи).

Општата (основната) стехиометриска корелација за проточен реакционен систем (во диференцијален и интегрален облик) е аналогна на изразите (2_n) и (3_n) – количините во молови n_i се заменуваат со молски протоци F_i:

$$\frac{dF_i}{\nu_i} = d\xi \,, \tag{2_F}$$

$$F_i = F_{io} + \nu_i \xi \,. \tag{3_F}$$

1.2. Стехиометриска таблица

Стехиометриската таблица претставува систематски приод кон изразување на промените на количините во молови (шаржни системи) или на молските протоци (проточни системи), како и за изразување на концентрациите на учесниците во реакцијата (по различни дефиниции), преку една променлива: преку досегот на реакцијата или преку степенот на конверзија.

Општа стехиометриска таблица се составува согласно со општата стехиометриска равенка (1), користејќи ги општата стехиометриска корелација (2), односно (3), и дефинициите за концентрации.

Волуменот (шаржни системи) и волуменскиот проток (проточни системи) на реакционата смеса се во склопот на дефиницијата за молски концентрации. Тие можат да бидат константни или променливи. Кога се променливи (реакции во гасна фаза), се изразуваат преку равенка на состојба.

Бројот на редови во стехиометриската таблица е колку што е бројот на учесниците во реакцијата зголемен за уште еден ред за случаи кога се присутни инерти, а последниот ред е редот за сумирањата. ***Бројот на колоните*** зависи од тоа колку дефиниции за концентрации ќе се применат. Првите четири колони се основни: првата колона е за опис на учесниците во реакцијата; втората колона ги прикажува почетните количини во молови (шаржни системи) или влезните молски протоци (проточни системи); во третата колона, моловите или молските протоци се изразуваат преку досегот на реакцијата; во четвртата колона досегот на реакцијата од третата колона се заменува со степенот на конверзија. Колоните што следат, петтата, шестата итн., се формираат за изразување на концентрациите по различни дефиниции (во прилогот, во табелата 1, е дадена врската помеѓу различните начини на изразување концентрација). Петтата колона обично е резервирана за молската концентрација.

Степенот на конверзија е општоприфатениот концепт на барањето релација помеѓу количините во молови или помеѓу концентрациите на учесниците во реакцијата. За да се дефинира, мора да се избере еден учесник во реакцијата, и тоа ***реактант***. Ако во реакцијата учествуваат повеќе од еден реактант, тогаш се избира ***лимитирачки***, односно ***ограничувачки реактант***. Најчесто ***ограничувачки реактант е оној кој е во стехиометриски кусок***.

Ако е A избраниот реактант, степенот на конверзија за шаржен и за проточен систем се дефинира вака:

$$X_A = \frac{\text{молови изреагиран } A}{\text{молови } A \text{ на почетокот}} = \frac{n_{Ao} - n_A}{n_{Ao}} \equiv X \; . \qquad (4_n)$$

$$X_A = \frac{\text{разлика на влезниот и излезниот молски проток на } A}{\text{молски проток на } A \text{ на влезот во реакторот}} = \frac{F_{Ao} - F_A}{F_{Ao}} \equiv X \; . \qquad (4_F)$$

Врската помеѓу степенот на конверзија и досегот на реакцијата се добива со примена на равенките (3) и равенките (4) на следниов начин:

$$n_A = n_{Ao} + \nu_A \xi ; \quad n_{Ao} - n_A = -\nu_A \xi \, , \qquad (3_{nA})$$

$$X_A = \frac{n_{Ao} - n_A}{n_{Ao}} \equiv X ; \qquad n_{Ao} - n_A = n_{Ao} X \, , \qquad (4_n)$$

$$\xi = -\frac{n_{Ao}}{\nu_A} X \; . \qquad (5_n)$$

$$F_A = F_{Ao} + \nu_A \xi ; \quad F_{Ao} - F_A = -\nu_A \xi , \qquad (3_{FA})$$

$$X_A = \frac{F_{Ao} - F_A}{F_{Ao}} \equiv X ; \quad F_{Ao} - F_A = F_{Ao} X , \qquad (4_F)$$

$$\xi = -\frac{F_{Ao}}{\nu_A} X . \qquad (5)$$

Се составуваат следниве четири општи стехиометриски таблици (дадени се во прилогот):

1) Табела 2 – Општа стехиометриска таблица за шаржен систем (шаржен реактор) со $V = \text{const.}$ и $T = \text{const.}$

2) Табела 3 – Општа стехиометриска таблица за шаржен систем (шаржен реактор) со $V \neq \text{const.}$ и $T = \text{const.}$

3) Табела 4 – Општа стехиометриска таблица за проточен систем (проточен реактор) со $\upsilon = \text{const.}$ и $T = \text{const.}$

4) Табела 5 – Општа стехиометриска таблица за проточен систем (проточен реактор) со $\upsilon \neq \text{const.}$ и $T = \text{const.}$

2. ТОПЛИНА НА РЕАКЦИЈА И ХЕМИСКА РАМНОТЕЖА

2.1. Топлина на реакција

Во топлинските биланси на хемиските реакциони системи е потребна вредност за топлина на реакција која ќе се однесува на единица количина изреагиран реактант или единица количина создаден продукт. Ако A_j е избраниот учесник во реакцијата земен како база за пресметки, тогаш ***топлината на реакција*** во однос на 1 мол изреагиран/создаден A_j се дефинира вака:

$$\Delta H_r = \pm \frac{1}{\nu_j} \Sigma \nu_i (\Delta H_f)_i \,;\ (-)\,\text{за } j \text{ реактант};\ (+)\,\text{за } j \text{ продукт.} \qquad (6)$$

Во равенката (6) $(\Delta H_f)_i$ е топлина на образување на учесник во реакцијата. Оваа равенка се користи и за пресметување на стандардна топлина на реакција.

За пресметување топлина на реакција на стандарден притисок и некоја температура T се користи равенка во која промената од температурата се изразува преку температурната зависност на молските топлински капацитети (специфични топлини) C_{Pi}:

$$\Delta H^o_{r,T} = \Delta H^o_{r,298} + \int_{298}^{T} \Delta C^o_P(T) dT \,, \qquad (7)$$

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

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

$$\begin{aligned} C_{P,i} &= a_i + b_i T + c_i T^2 + \ \ldots \\ \Delta C_P^o &= \sum \nu_i C_{P,i} = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \ldots \\ \Delta a &= \sum \nu_i a_i\,; \quad \Delta b = \sum \nu_i b_i\,; \quad \Delta c = \sum \nu_i c_i . \end{aligned} \tag{8}$$

2.2. Услов за рамнотежа во хемиски реакционен систем

Условот за рамнотежа во хемиските реакциони системи се изведува преку математичко формулирање на промената на Gibbs-ова слободна енергија (изведена термодинамичка величина со особено значење за хемиските реакциони системи). Се добива следниов услов:

$$\sum_{i=1}^{N} \nu_i \mu_i = 0\,, \tag{9}$$

каде што μ_i е хемиски потенцијал на учесник во реакцијата. Со замена на хемиските потенцијали преку активитетите на учесниците во реакцијата a_i се добива ***основната равенка за хемиска рамнотежа:***

$$\Delta G_r^o = -RT \ln K_a \equiv -RT \ln K\,. \tag{10}$$

Во равенката (10) ΔG_r^o е стандардна Gibbs-ова слободна енергија на реакција и е функција само од температурата, додека K_a односно K е производ од степенуваните активитети на учесниците во реакцијата,

$$K_a \equiv K = \prod_{i=1}^{N} a_i^{\nu_i}\,, \tag{11}$$

односно ***вистинската рамнотежна константа која зависи само од температурата.***

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

1) Преку термодинамички податоци за стандардните слободни енергии на формирање, $(\Delta G_f^o)_i$, користејќи го својството на адитивност (израз сличен на равенката (6)):

$$\Delta G_r^o = \pm \frac{1}{\nu_j} \sum_{i=1}^{N} \nu_i (\Delta G_f^o)_i \,. \tag{12}$$

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

$$\Delta G_r^o = \Delta H_{r,T}^o - T\Delta S_T^o \,, \tag{13}$$

односно

$$\Delta G_r^o = \Delta H_{r,298}^o - T\Delta S_{298}^o + \int_{298}^{T} \Delta C_P^o(T)dT - T\int_{298}^{T} \frac{\Delta C_P^o(T)}{T} dT. \tag{14}$$

3) Со користење на интегралниот облик на *Van't Hoff-овата равенка*:

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

вистинската рамнотежна константа на температура T_2 се пресметува со нејзина позната вредност на температура T_1 и со познатата вредност за топлината на реакција, односно

$$\ln\frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = -\frac{\Delta H_r^o}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right). \tag{14}$$

2.3. Релации помеѓу рамнотежните константи

1) ***Реакција во гасна фаза***, кога системот се однесува како *идеална гасна смеса*:

$$K = K(T) \equiv K_p = \prod_{i=1}^{N} p_i^{\nu_i} \tag{15}$$

$$K = K(T) \equiv K_p = \prod_{i=1}^{N} p_i^{\nu_i} = (\prod_{i=1}^{N} y_i^{\nu_i})P^{\Sigma\nu_i} = K_y \, P^{\Sigma\nu_i} \tag{16}$$

$$K_C = \prod_{i=1}^{N} C_i^{\nu_i} = K_p (RT)^{-\Sigma\nu_i} = K_y \, P^{\Sigma\nu_i} (RT)^{-\Sigma\nu_i} \tag{17}$$

2) ***Реакција во ѓасна фаза***, кога системот се однесува како *неидеална ѓасна смеса*, активитетите a_i се заменуваат со фугацитетите f_i и се добиваат релациите:

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

$$K_f = \prod_{i=1}^{N} f_i^{\nu_i} = K(T) = (\prod_{i=1}^{N} \phi_i^{\nu_i})(\prod_{i=1}^{N} p_i^{\nu_i}) = K_\phi K_p, \tag{18}$$

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

$$K_y = K_f K_\phi^{-1} P^{-\Sigma\nu_i} = K_y(T, P). \tag{19}$$

Во релациите (18) и (19) ϕ_i се коефициенти на фугацитет.

3) ***Реакција во ӣечна фаза***, која се однесува како *идеален расӣвор* (хемиските потенцијали и вистинската рамнотежна константа се дефинираат преку молските удели x_i):

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

$$K_x = \prod_{i=1}^{N} x_i^{\nu_i} = \exp(-\frac{\Delta G_r^o}{RT}) \equiv \exp(-\frac{\Sigma \nu_i \mu_i^*}{RT}), \tag{20}$$

$$x_i = C_i / C_T \; ; \quad K_x = K_C \, C_T^{-\Sigma\nu_i}. \tag{21}$$

4) ***Реакција во ӣечна фаза,*** претставена како *реален расӣвор*, рамнотежната константа се дефинира преку *коефициенӣиӣе на акӣивносӣ* γ_i на следниов начин:

$$a_i = \gamma_i x_i \; ; \quad K_a = K_\gamma K_x. \tag{22}$$

3. ИЗРАЗИ ЗА БРЗИНА НА РЕАКЦИЈА

3.1. Математичка дефиниција за брзина на реакција

Математичката дефиниција за брзина на реакцијата на интензивна база изразена преку поединечен учесник r_i е

$$\pm r_i = \pm \frac{1}{V}\frac{dn_i}{dt} \tag{23}$$

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

$r_i = \frac{1}{V}\frac{dn_i}{dt}$: изразува брзина на формирање на продуктот i

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

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

$$(-r_A) = -\frac{1}{V}\frac{dn_A}{dt} \ . \tag{24}$$

Во изразите (23) и (24) како реакционен простор е земен волуменот на реакционата смеса, V (природно е за хомогените реакции, но се користи и за хетерогените системи).

3.2. Изрази за брзина на иреверзибилни реакции

Обопштениот брзински израз за иреверзибилни елементарни реакции (со одвоени ефекти од концентрациите и температурата) прикажан со општата стехиометриска равенка

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

има облик:

$$(\pm r_i) = k_i(T)\prod_{i=1}^{N_R} C_i^{\alpha_i} \equiv k_i(T)\prod_{i=1}^{N_R} C_i^{|\nu_i|}\ , \qquad (25)$$

со Arrhenius-ова зависност за брзинската константа,

$$k_i(T) = (A_i)\exp(-E/RT)\,. \qquad (26)$$

Во брзинскиот израз (25) α_i е ред на реакција во однос на поединечен учесник. Во изразот (26) (A_i) е фреквентен фактор, додека E е активациона енергија.

Општиот облик на брзинскиот израз за формално елементарна кинетика на неелементарните иреверзибилни реакции прикажани со општата стехиометриска равенка $\Sigma \nu_i A_i = 0$ (случаи со одвоени ефекти од концентрациите и температурата и со Arrhenius-ова зависност за брзинската константа) е:

$$(\pm r_i) = (A_i)\exp(-\frac{E}{RT})\prod_{i=1}^{N} C_i^{\alpha_i} \equiv k_i(T)\prod_{i=1}^{N} C_i^{\alpha_i}\,. \qquad (27)$$

Општиот облик на брзинскиот израз за неелементарните иреверзибилни реакции (ефектите од концентрациите и температурата не се раздвојуваат) е:

$$r_i = f_i(\textit{концентрации},\ T)\,. \qquad (28)$$

На пример, брзинскиот израз за реакцијата $A + B \rightarrow C$ може да изгледа вака:

$$(-r_A) = \frac{k_1 C_A C_B^{1/2}}{k_2 + C_C / C_B}\,.$$

3.3. Изрази за брзина на реверзибилни реакции. Рамнотежа

Обопштениот брзински израз за реверзибилни реакции (од типот одвоени ефекти од концентрациите и температурата) има облик:

$$(\pm r_i) = r_{i,1} - r_{i,2} = k_{i,1}(T)\prod_{i=1}^{N} C_i^{\alpha_i} - k_{i,2}(T)\prod_{i=1}^{N} C_i^{\beta_i} \ , \qquad (29)$$

каде што: $r_{i,1}$ и $r_{i,2}$ се брзина на правата и повратната реакција; $k_{i,1}$ и $k_{i,2}$ се брзински константи на правата и повратната реакција; α_i и β_i се редови на реакциите (права и повратна) во однос на поединечен реактант/продукт; знаците плус (+) или минус (–) покрај ознаката за брзина се во врска со тоа во однос на кој учесник се изразува брзината.

Кога двете реакции (права и повратна) се елементарни, брзинскиот израз добива облик:

$$(\pm r_i) = r_{i,1} - r_{i,2} = k_{i,1}(T)\prod_{i=1}^{N_R} C_i^{|\nu_i|} - k_{i,2}(T)\prod_{i=1}^{N_P} C_i^{\nu_i} \ . \qquad (30)$$

Релацијата помеѓу брзината на реверзибилна реакција и рамнотежата се добива со користење на условот за рамнотежа:

– реакции со формално елементарна кинетика:

$$(\pm r_i) = 0 \ \Rightarrow \ \frac{k_{i,1}(T)}{k_{i,2}(T)} = \frac{\prod_{i=1}^{N} C_i^{\beta_i}}{\prod_{i=1}^{N} C_i^{\alpha_i}} = \prod_{i=1}^{N} C_i^{\beta_i - \alpha_i} = \prod_{i=1}^{N} C_i^{\nu_i} = K_C(T); \ (31)$$

– елементарни реакции:

$$(\pm r_i) = 0 \ \Rightarrow \ \frac{k_{i,1}(T)}{k_{i,2}(T)} = \frac{\prod_{i=1}^{N_P} C_i^{\nu_i}}{\prod_{i=1}^{N_R} C_i^{-\nu_i}} = \prod_{i=1}^{N} C_i^{\nu_i} = K_C(T) . \qquad (32)$$

Термодинамичката конзистентност на брзинскиот израз е задоволена со еднаквоста:

$$\beta_i - \alpha_i = \nu_i . \qquad (33)$$

За опишување на целосноста на елементарните реакции, согласно со еднаквоста (22), е доволна стехиометриска равенка.

3.4. Стехиометриска релација на брзините на реакција во однос на поединечен учесник во реакцијата

Релацијата помеѓу брзините на елементарна реакција изразени во однос на поединечен учесник е следната:

$$\frac{r_i}{\nu_i} = r \quad \text{или} \quad \frac{(\pm r_i)}{|\nu_i|} = r\,. \tag{34}$$

На пример, релацијата на брзините за реакцијата $A + 2B \rightarrow C$ ќе изгледа вака:

$$\frac{r_A}{-1} = \frac{r_B}{-2} = \frac{r_C}{1} \quad \text{или} \quad \frac{(-r_A)}{1} = \frac{(-r_B)}{2} = \frac{r_C}{1}\,.$$

3.5. Стехиометрија и стехиометриски релации. Нето-брзина кај мултиреакциони системи

Општата стехиометриска равенка за мултиреакциони системи е равенката:

$$\sum_{i=1}^{N} \nu_{i,j} A_i = 0;\; i = 1,2,3,\ldots,N;\; J = 1,2,3,\ldots R. \tag{35}$$

Во равенката (35) A_i се учесници во реакциите, додека $\nu_{i,j}$ е стехиометриски коефициент на учесник A_i во реакцијата j.

Општата, односно ***основната стехиометриска корелација*** за мултиреакциони шаржни системи е :

$$\frac{dn_{i,j}}{\nu_{i,j}} = d\xi_j \quad \Rightarrow \quad (\Delta n_i)_j = \nu_{i,j}\xi_j\;, \tag{36$_n$}$$

односно

$$\sum_{j=1}^{R} (\Delta n_i)_j = \sum_{j=1}^{R} \nu_{i,j}\xi_j = n_i - n_{io}\,, \tag{37$_n$}$$

каде што ξ_j е молски досег на реакцијата.

Општата, односно ***основната стехиометриска корелација*** за мултиреакциони проточни системи е :

$$\frac{dF_{i,j}}{\nu_{i,j}} = d\xi_j \quad \Rightarrow \quad (\Delta F_i)_j = \nu_{i,j}\xi_j \ , \qquad (36_F)$$

односно

$$\sum_{j=1}^{R}\left(\Delta F_i\right)_j = \sum_{j=1}^{R}\nu_{i,j}\xi_j = F_i - F_{io} \ , \qquad (37_F)$$

каде што досегот на реакцијата ξ_j е во единици на молски проток.

Нето-брзината на реакција за секој учесник во мултиреакционен систем претставува збир на брзините во однос на тој учесник во сите реакции во кои тој учествува:

$$r_i = \sum_{j=1}^{R} r_{i,j} \ . \qquad (38)$$

Во равенката (38) r_i е нето-брзина на учесникот i, додека $r_{i,j}$ е брзина во однос на тој учесник во реакцијата j.

Релацијата помеѓу брзините на поединечен учесник во мултиреакционен систем во реакцијата j е следната:

$$\frac{r_{i,j}}{\nu_{i,j}} = R_j \ ; \quad \frac{r_{1,j}}{\nu_{1,j}} = \frac{r_{2,j}}{\nu_{2,j}} = \ldots \frac{r_{N,j}}{\nu_{N,j}} \qquad (39)$$

или

$$\frac{r_{i,j}}{\nu_{i,j}} = \frac{r_{k,j}}{\nu_{k,j}} \ . \qquad (40)$$

Во релацијата (39) R_j е брзина на промена на досегот на реакцијата j по единица реакционен простор. Релацијата (40) е компактна форма на релативните брзини на формирање на учеснците во реакцијата j и во која било друга реакција во комплексната шема од 1, 2, 3 . . . . до R реакции. Ознаката k се однесува на клучниот учесник во реакцијата j, во однос на кој е даден брзинскиот израз за таа реакција.

4. РАВЕНКИ ЗА ДИЗАЈН

4.1. Равенки за дизајн на шаржен реактор

Основната равенка на молскиот биланс на учесникот i во шаржен реацтор, односно ***основнаша равенка за дизајн на шаржен реакшор во диференцијален облик***, е равенката:

$$\frac{dn_i}{dt} = r_i V \, . \tag{41}$$

Иншеїралнише облици на равенкаша (41) се:

V = const. (фиксно):
$$t_r = \frac{1}{V}\int \frac{dn_i}{r_i} \, ; \tag{42}$$

V ūроменливо:
$$t_r = \int_0^{t_r} dt = \int_{n_{io}}^{n_i} \frac{dn_i}{r_i V} \, . \tag{43}$$

Во равенките (42) и (43) t_r е време на реакција.

Равенкаша за дизајн на шаржен реакшор ūреку конверзија е молскиот биланс на реактантот A избран како база за пресметки, односно реактантот преку кој се дефинира конверзијата (равенката (4_n)).

Диференцијалниош облик на равенкаша за дизајн на шаржен реакшор ūреку конверзија кој не прави ограничувања во поглед на тоа дали волуменот е фиксен или променлив е равенката:

$$n_{Ao}\frac{dX}{dt} = (-r_A)V \, . \tag{44}$$

Иншеїралнише облици на равенкаша (44) се:

V = const. (фиксно):
$$t_r = \frac{n_{Ao}}{V}\int_{X_o}^{X} \frac{dX}{(-r_A)} = C_{Ao}\int_{X_o}^{X} \frac{dX}{(-r_A)} \, . \tag{45}$$

Молските концентрации вклучени во брзинскиот израз во равенката за дизајн (45) се следнава зависност од конверзијата:

$$C_i = \frac{n_i}{V} = \frac{n_i(X)}{V}.$$

V променливо: $$t_r = n_{Ao} \int_{X_o}^{X} \frac{dX}{(-r_A)V} \tag{46}$$

Молските концентрации вклучени во брзинскиот израз во равенката за дизајн (46) се изразуваат преку конверзија и променливите T и P вака:

$$C_i = \frac{n_i}{V(n_{To}, n_T, P, T)} = \frac{n_i(X)}{V(X, P, T)}.$$

Равенките (43) и (46) се применуваат за реакции во гасна фаза со вкупен број молови кој се менува со текот на реакцијата изведена во шаржен реактор конструиран така да може да ја прифати промената на волуменот на реакционата смеса. Изразот за променливиот волумен се изведува со примена на равенката на состојба и изгледа вака:

$$V = V_o(1+\varepsilon X)\frac{P_o}{P}\frac{T}{T_o}. \tag{47}$$

Во изразот (47) со ε се заменува

$$\varepsilon = y_{Ao}\frac{(\Sigma \nu_i)}{(-\nu_A)} = y_{Ao}\delta.$$

Изразот (47) ќе се редуцира соодветно ако реакциите во шаржен реактор се изведуваат изотермно (T = const.) или изотермно-изобарно (T = const., P = const.).

Равенката за дизајн на шаржен реактор со променлив волумен (46) за T = const. и P = const. изгледа вака:

$$t_r = C_{Ao} \int_{X_o}^{X} \frac{dX}{(-r_A)(1+\varepsilon X)}. \tag{48}$$

Равенката за дизајн на шаржен реактор со фиксен волумен во кој се изведува реакција во гасна фаза со променлив вкупен број молови при T = const., преку променливиот притисок P, е равенката:

$$t_r = \frac{C_{Ao}}{\varepsilon P_o} \int_{P_o}^{P} \frac{dP}{(-r_A)} \; , \tag{49}$$

$$V = \text{conts.}, T = \text{const.}: P = P_o (1 + \varepsilon X); \; X = \frac{P - P_o}{\varepsilon P_o} .$$

Молските концентрации вклучени во брзинскиот израз во равенката (49) се заменуваат преку вкупниот притисок вака:

$$C_i = \frac{n_i(X)}{V} = \frac{1}{V} n_i \left[X(P) \right].$$

Производност на шаржен реактор на континуирана основа, Pr :

$$Pr(C) = \frac{[\nu_C /(-\nu_A)](C_{Ao} V) X}{t_{\text{циклус}}} . \tag{50}$$

Волумен на шаржен реактор и време на циклус:

$$V = \frac{(-\nu_A)}{\nu_C} \frac{Pr(C)}{C_{Ao} X} t_{\text{циклус}}$$
$$t_{\text{циклус}} = t_{\text{шаржа}} = t_r + t_{\text{полнење}} + t_{\text{празнење}} + t_{\text{чистење}} \tag{51}$$

4.2. Равенки за дизајн на идеален цевен реактор

Основната равенка на молскиот биланс на учесникот i во идеален цевен реактор, PFR (plug flow reactor), или ***основната равенка за дизајн на PFR во диференцијален облик***, е равенката:

$$\frac{dF_i}{dV} = r_i . \tag{52}$$

Равенката за дизајн на цевен реактор со фиксен слој цврст катализатор, PBR *(packed bed reactor), е со ист облик* *како равенката (52). Разликата е во дефинирањето на реакциониот простор – за волумен (V) се заменува масата на цврстиот катализатор (W), а брзината на реакцијата се однесува, исто така, на единица маса катализатор:*

$$\frac{dF_i}{dW} = r_i' . \tag{53}$$

Равенката за дизајн на цевен реактор преку конверзија е молскиот биланс на реактантот A избран како база за пресметки, односно реактантот преку кој се дефинира конверзијата (равенката (4_F)).

Диференцијален облик на равенката за дизајн на PFR преку конверзија, кој не прави ограничувања во поглед на тоа дали волуменскиот проток е константен или променлив, е равенката:

$$F_{Ao} \frac{dX}{dV} = (-r_A) . \tag{54}$$

Молските концентрации вклучени во брзинскиот израз во равенката за дизајн (54) се изразуваат преку степенот на конверзија на следниов начин:

1. ***Константен волуменски проток***, $\upsilon = \upsilon_o$:

$$C_i(X) = \frac{F_i(X)}{\upsilon_o} . \tag{55}$$

2. ***Променлив волуменски проток,*** $\upsilon \neq \upsilon_o$:

(реакции во гасна фаза со $\Sigma \nu_i \neq 0$)

$$\upsilon = \upsilon(X,T,P) = \upsilon_o (1+\varepsilon X) \frac{P_o}{P} \frac{T}{T_o} , \tag{56}$$

$$C_i(X) = \frac{F_i(X)}{\upsilon(X)} = \frac{F_i(X)}{\upsilon_o (1+\varepsilon X)} \frac{P}{P_o} \frac{T_o}{T} . \tag{57}$$

Изразите (56) и (57) ќе се редуцираат соодветно кога реакцијата ќе се изведува изотермно и кога падот на притисокот надолж реакторот ќе се занемарува.

Интегрален облик на равенката за дизајн на цевен реактор преку конверзија е равенката:

$$V = F_{Ao} \int_{X_o(=0)}^{X} \frac{dX}{(-r_A)} . \tag{58}$$

Равенка за дизајн на цевен реактор преку волуменско време е равенката:

$$\tau = C_{Ao} \int_{X_o(=0)}^{X} \frac{dX}{(-r_A)} . \tag{59}$$

Во равенката (59) со τ е обележено ***волуменско време*** чија дефиниција е

$$\tau = \frac{V}{\upsilon_o} \tag{60}$$

и претставува проектна варијабла. За реакционите системи со константен волуменски проток ***вкупното време на задржување*** ($t_{вк.}$) на секој елемент од реакционата смеса е еднакво на волуменското време,

$$\upsilon = \upsilon_o = \text{const.} ; \quad t_{вк.} = \tau = \frac{V}{\upsilon_o} .$$

За реакционите системи со променлив волуменски проток вкупното време на задржување не е исто со волуменското време и се пресметува на следниов начин:

$$t_{вк.} = \int^{V} \frac{dV}{\upsilon} \tag{61}$$

$$\upsilon = \upsilon(T, P, X) ; \; dV = \frac{F_{Ao}}{(-r_A)} dX$$

$$T = \text{const.}, \Delta P \approx 0 : \quad t_{вк.} = C_{Ao} \int_{X_o(=0)}^{X} \frac{dX}{(1+\varepsilon X)(-r_A)} . \tag{62}$$

Равенката (62) ***не е равенка за дизајн на PFR!***

Равенките за дизајн на цевниот реактор PBR преку конверзија се со ист облик како и равенките (54) и (58), но со разлика во дефинирањето на реакциониот простор.

За процена на падот на притисокот во PBR, односно ***за пресметка на падот на притисокот во PBR,*** се користат равенките:

$$-\Delta P = -(P - P_o) = (P_o - P) = f\,\frac{4 \cdot w^2 \rho_{\text{смеса}}}{\pi \cdot D^2 \rho_{\text{слој}} D_P} W\,, \tag{63}$$

односно

$$\frac{dP}{dW} = -f\,\frac{4 \cdot w^2 \rho_{\text{смеса}}}{\pi \cdot D^2 \rho_{\text{слој}} D_P}. \tag{64}$$

Во равенките (63) и (64) ознаките значат:

P, P_o – притисок, притисок на влезот во реакторот,
w – аксијална брзина на реакционата смеса, $w = \upsilon / A_c$,
υ – волуменски проток на реакционата смеса,
D – дијаметар на реакторот,
L – должина на реакторот (катализаторскиот слој),
A_c – цел напречен пресек на реакторот, $A_c = V / L = \pi D^2 / 4$,
$\rho_{\text{слој}}$ – густина на слојот катализатор, $V_{\text{слој}} \rho_{\text{слој}} = W_{\text{катализатор}}$,
$\rho_{\text{смеса}}$ – густина на реакционата смеса,
$V_{\text{слој}} \equiv V$ – волумен на катализаторскиот слој (реакторот),
W – маса катализатор сместена во реакторот,
f – фрикционен фактор,
D_P – дијаметар на честиците од катализаторот.

За пресметување на фрикциониот фактор f се користи Ergun-овата равенка.

4.3. Равенки за дизајн на цевен реактор со рециркулација

Основната равенка за дизајн на цевен реактор со рециркулација во диференцијален облик е равенката:

$$-\frac{dC_A}{dV}=\frac{(-r_A)}{\upsilon_o(1+R)}\ , \tag{65}$$

каде што ***R е рециркулационен однос*** и се дефинира со релацијата:

$$R=\frac{F_{iR}}{F_{i3}}=\frac{F_{AR}}{F_{A3}}=\frac{F_{TR}}{F_{T3}}=\frac{\upsilon_R}{\upsilon_3}. \tag{66}$$

Во равенката (65) υ_o е волуменски проток на свежа реакциона смеса. Во релацијата (66) F_{iR}, F_{AR}, F_{TR} и υ_R се однесуваат на струјата што се враќа во реакторот, односно струјата на рециркулатот (молски проток на учесник во реакцијата *i*, молски проток на реактантот *A*, вкупен молски пороток и волуменски проток на реакционата смеса), додека F_{i3}, F_{A3}, F_{T3} и υ_3 се однесуваат на продуктната струја, односно струјата што го напушта системот.

Равенката (65) се користи за реакциони системи со константен волуменски проток (реакции во течна фаза, реакции во гасна фаза со константен вкупен број молови) и се решава во граници дефинирани преку концентрацијата на реактантот на влезот во реакторот (точка 1) и на излезот од реакторот (точка 2). Концентрацијата на влезот во реакторот се пресметува со изразот,

$$C_{A1}=\frac{C_{Ao}+R\,C_{A3}}{(1+R)}, \tag{67}$$

каде што C_{Ao} е концентрација на реактантот *A* во свежата струја, додека C_{A3} е концентрација во продуктната струја. За концентрациите на реактантот *A* важи еднаквоста: $C_{A2}=C_{A3}=C_{AR}$.

Интегралниот облик на равенката (65) е:

$$V=-\upsilon_o(1+R)\int_{C_{A1}}^{C_{A2}}\frac{dC_A}{(-r_A)}$$

или (68)

$$\tau=-(1+R)\int_{C_{A1}}^{C_{A2}}\frac{dC_A}{(-r_A)}.$$

Равенката за дизајн на цевен реактор со рециркулација преку конверзија во диференцијален облик е равенката:

$$\frac{dX}{dV} = \frac{(-r_A)}{F_{Ao}(1+R)}. \tag{69}$$

Равенката (69) се решава во границите: $V = 0$ (точка 1), $X = X_1$ и $V = V$ (точка 2), $X = X_2 = X_3$. Конверзијата во точката 1 се пресметува со изразот:

$$X_1 = \frac{RX_3}{(1+R)}. \tag{70}$$

Интегралниот облик на равенката (69) е:

$$V = F_{Ao}(1+R)\int_{X_1}^{X_2} \frac{dX}{(-r_A)}. \tag{71}$$

Равенките за дизајн на цевен реактор со рециркулација преку конверзија, равенките (69) и (71), се применуваат и за системи со константен волуменски проток и за системи со променлив волуменски проток.

4.4. Равенки за дизајн на идеален CSTR

Основната равенка на молскиот биланс на учесникот i во реактор од резервоарски тип со идеално мешање, CSTR (continuous sttired tank reactor), односно ***основниот облик на равенката за дизајн на идеален CSTR во стационарен режим на работа***, е:

$$F_{io} - F_{i,\text{излез}} + (r_i)_{\text{излез}} V = 0. \tag{72}$$

Равенката (72) е алгебарска! Применета за продукт и за реактант во иста реакција ќе изгледа вака:

1) $A_i \equiv A$ е продукт на реакцијата:

$$F_{A,\text{излез}} - F_{Ao} = (r_A)_{\text{излез}} V,$$

2) $A_i \equiv A$ е реактант:

$$F_{Ao} - F_{A,\text{излез}} = (-r_A)_{\text{излез}} V.$$

Равенката за дизајн на CSTR преку конверзија е молскиот биланс на реактантот A избран како база за пресметки, односно реактантот преку кој се дефинира конверзијата (равенката (4_F)) и изгледа вака:

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X_{\text{излез}}}{(-r_A)_{\text{излез}}} \equiv \frac{X}{(-r_A)}. \tag{73}$$

Молските концентрации вклучени во брзинскиот израз во равенката за дизајн (73) се изразуваат преку степенот на конверзија со користење на дефинициите (55) или (57) во зависност од тоа дали волуменскиот проток на реакционата смеса е константен или променлив.

Равенката за дизајн на CSTR преку волуменско време е равенката:

$$\tau = \frac{C_{Ao} X}{(-r_A)}. \tag{74}$$

Времето на задржување на елементите на реакционата смеса не е исто за сите. Затоа за CSTR се дефинира ***средно време на задржување***, $\bar{t}$.

За реакционите системи со константен волуменски проток средното време на задржување е еднакво на волуменското време,

$$\upsilon = \upsilon_o = \text{const.}; \quad \bar{t} = \tau = \frac{V}{\upsilon_o}, \tag{75}$$

додека равенката за дизајн (74) се проширува:

$$\upsilon = \upsilon_o = \text{const.}; \; X = \frac{C_{Ao} - C_A}{C_{Ao}};$$

$$\tau = \bar{t} = \frac{C_{Ao} X}{(-r_A)} = \frac{(C_{Ao} - C_A)}{(-r_A)}. \tag{76}$$

За реакционите системи со променлив волуменски проток волуменското време и средното време на задржување не се исти. Средното време на задржување се пресметува со волуменскиот проток на излезот од реакторот:

$$\upsilon \neq \upsilon_o \;\; \Rightarrow \;\; \bar{t} = \frac{V}{\upsilon}. \tag{77}$$

За ***пресметка на бројот на реакторите N во серија од еднакви CSTR*** за ***реакција од прв ред*** се користат равенките:

$$V_1 = V_2 = ... = V_i = ... = V_N \; ; \; \tau_i = \frac{V_i}{\upsilon_o} = \text{const.}$$

$$\frac{C_{Ao}}{C_{A,N}} = (1 + k\,\tau_i)^N \quad \text{или} \quad \frac{C_{A,N}}{C_{Ao}} = \frac{1}{(1 + k\,\tau_i)^N}\,, \tag{78}$$

$$X_N = 1 - \frac{C_{A,N}}{C_{Ao}} \Rightarrow X_N = 1 - \frac{1}{(1 + k\,\tau_i)^N}\,, \tag{79}$$

$$V_{\text{серија}} = \frac{N\upsilon_o}{k}\left(\left(\frac{C_{Ao}}{C_{A,N}}\right)^{1/N} - 1\right). \tag{80}$$

За ***пресметка на излезната концентрација од кој било реактор во серија од N еднакви CSTR*** за ***реакција од втор ред*** се користат равенките:

$$k\tau_i C_{A,i}^2 + C_{A,i} - C_{A,i-1} = 0$$

или (81)

$$C_{A,i} = \frac{-1 \pm \sqrt{1 + 4k\,\tau_i C_{A,i-1}}}{2k\,\tau_i} \equiv \frac{-1 + \sqrt{1 + 4k\,\tau_i C_{A,i-1}}}{2k\,\tau_i}\;.$$

За ***пресметка на серија од N по волумен различни CSTR*** за ***реакција од прв ред*** се користат равенките:

$$V_1 \neq V_2 \neq ... \neq V_i \neq ... \neq V_N \; ; \; \tau_i = \frac{V_i}{\upsilon_o};$$

$$\frac{C_{A,N}}{C_{Ao}} = \frac{1}{\prod_{i=1}^{N}(1 + k\,\tau_i)}\,, \tag{82}$$

$$X_N = 1 - \frac{C_{A,N}}{C_{Ao}} = 1 - \frac{1}{\prod_{i=1}^{N}(1 + k\,\tau_i)}\;. \tag{83}$$

Равенката за дизајн на CSTR во нестационарен режим на работа е равенката на молскиот биланс на учесникот *i*,

$$F_{io} - F_i + r_i V = \frac{d(C_i V)}{dt}. \tag{84}$$

Равенката (84) применета на реактантот *A* изгледа вака:

$$F_{Ao} - F_A + r_A V = \frac{d(C_A V)}{dt}. \tag{85}$$

Равенките (84) и (85) се решаваат со задавање почетен услов (за време $t = 0$). Резултатот од решавањето на равенките е времето потребно за постигнување стационарен режим на работа на CSTR.

4.5. Равенки за дизајн на полушаржен реактор

Равенката за дизајн на полушаржен реактор во кој ќе се одвива реакцијата $A + B \rightarrow C$, при што реактантот *A* се додава шаржно, додека реактантот *B* се додава со константен проток, претставува систем од равенки на молските биланси на сите учесници во реакцијата заедно со брзинскиот израз и равенката за променливиот волумен на реакционата смеса во реакторот. ***Системот од равенки преку молски концентрации*** е:

$$\begin{aligned}
&\frac{dC_A}{dt} = r_A - \frac{\upsilon_o C_A}{V(t)} \\
&\frac{dC_B}{dt} = r_B + \frac{\upsilon_o (C_{Bo} - C_B)}{V(t)} \\
&\frac{dC_C}{dt} = r_C - \frac{\upsilon_o C_C}{V(t)} \\
&V = V(t) = V_o + \upsilon_o t \\
&X_A \equiv X(t) = \frac{C_{Ao} V_o - C_A V(t)}{C_{Ao} V_o} \\
&(-r_A) = (-r_B) = r_C = k C_A C_B
\end{aligned} \tag{86}$$

Почетен услов за решавање на системот равенки (86) е:

$$t = 0 \quad \Rightarrow \quad \begin{aligned} C_A &= C_{Ai} \\ C_B &= C_{Bi} = 0 \\ C_C &= C_{Ci} = 0 \end{aligned}$$

Равенката за дизајн на полушаржен реактор преку степенот на конверзија е само една диференцијална равенка:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{1}{n_{Ao}}(-r_A)V(t) = \frac{1}{n_{Ao}} k C_A C_B V(t) . \qquad (87)$$

Сè што е потребно за комплетирање на равенката (87) е да се состави стехиометриска таблица со чија помош молските концентрации во брзинскиот израз ќе се заменат преку конверзија! Почетен услов за решавање на равенката (87) е: $t = 0$, $X = 0$.

Ако реакцијата $A + B \rightarrow C$ се разгледува како реверзибилна, $A + B \leftrightarrows C$, равенките за дизајн ќе бидат исти како за иреверзибилна реакција. Различен е само брзинскиот израз,

$$(-r_A) = (-r_B) = r_C = k_1 C_A C_B - k_2 C_C .$$

Со примена на условот за рамнотежа и на стехиометриска таблица за полушаржен реактор, се добива равенка за временската промена на ***рамнотежната конверзија***:

$$(-r_A) = 0 \quad \Rightarrow \quad K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_C^*}{C_A^* C_B^*} = \frac{\dfrac{n_{Ao} X^*}{V(t)}}{\dfrac{n_{Ao}(1 - X^*)}{V(t)} \, \dfrac{[(n_{Bi} + F_{Bo} t) - n_{Ao} X^*]}{V(t)}} .$$

Земајќи дека $n_{Bi} = 0$, а $V(t) = V_o + \upsilon_o t$, со средување на равенката се добива:

$$K = \frac{X^*(V_o + \upsilon_o t)}{(1 - X^*)(F_{Bo} t - n_{Ao} X^*)} . \qquad (88)$$

5. ТОПЛИНСКИ БИЛАНСИ

5.1. Топлински биланси на шаржен реактор

Основната равенка на топлинскиот биланс на шаржен реактор е равенката:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_s + (-\Delta H_r)(-r_A)V}{\sum_{i=1}^{N} n_i C_{P,i}} . \tag{89}$$

Равенката (89) се решава заедно со равенките на молските биланси (41).

Топлинскиот биланс (89) преку степенот на конверзија изгледа вака:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_s + (-\Delta H_r)(-r_A)V}{n_{Ao}\left(\sum_{i=1}^{N} \theta_i C_{P,i} + \Delta C_P X\right)} . \tag{90}$$

Равенката (90) се комбинира со равенката на молскиот биланс на реактантот A (44).

Топлинскиот биланс преку средна вредност на специфичната топлина на смесата е:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_s + (-\Delta H_r)(-r_A)V}{V\rho_{\text{смеса}}\widetilde{C}_{P,\text{смеса}}} . \tag{91}$$

Равенката (91) се комбинира со равенката на молскиот биланс (41) напишан за реактантот A:

$$(-r_A)V = -\frac{dn_A}{dt} = n_{Ao}\frac{dX}{dt} .$$

Топлински биланси за адијабатска работа на шаржен реактор:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(-\Delta H_r)(-r_A)V}{\sum_{i=1}^{N} n_i C_{P,i}}, \tag{92}$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(-\Delta H_r)(-r_A)V}{n_{Ao}\left(\sum_{i=1}^{N} \theta_i C_{P,i} + \Delta C_P X\right)}, \tag{93}$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(-\Delta H_r)(-r_A)V}{V\rho_{\text{смеса}}\widetilde{C}_{P,\text{смеса}}}. \tag{94}$$

Равенката (92) се решава заедно со равенките на молските биланси (41); равенката (93) се решава заедно со равенката на молскиот биланс на реактантот A (44); равенката (94) се решава заедно со равенките на молските биланси (41) или равенката (44).

За средни вредности на топлинските капацитети и специфичната топлина на смесата се добиваат следниве форми на топлински биланси:

$$\left(T - T_o\right) = \frac{\left(-\Delta H_r(T)\right)}{\sum_{i=1}^{N} \theta_i \widetilde{C}_{P,i}} X, \tag{95}$$

$$\left(T - T_o\right) = \frac{\left(-\Delta H_r(T_o)\right)}{\left(\sum_{i=1}^{N} \theta_i \widetilde{C}_{P,i} + \Delta\widetilde{C}_P X\right)} X, \tag{96}$$

$$(T - T_o) = \frac{\left(-\Delta H_r(T)\right)}{\rho_{\text{смеса}}\widetilde{C}_{P,\text{смеса}}} C_{Ao} X. \tag{97}$$

Топлински биланси за изотермна работа на шаржен реактор:

а) Размена на топлина со идеално мешан медиум во кој е потопен реакторот – симултано се решаваат равенката за дизајн применета на реактантот A и топлинските биланси на реакторот и медиумот:

1) равенката за дизајн:

$$-\frac{dn_A}{dt} = (-r_A V);$$

2) равенката на топлински биланс на реакторот:

$$\dot{Q} = \Delta H_r(-r_A)V = U\,A(T_a - T); \tag{98}$$

3) равенката на топлински биланс на медиумот:

$$w_a C_{P,a}(T_{a,\text{влез}} - T_a) = \dot{Q} + m_a C_{P,a}\frac{dT_a}{dt}. \tag{99}$$

б) Размена на топлина со медиум кој се движи во обвивката околу реакторот или во змиевникот сместен околу мешачот внатре во реакторот – симултано се решаваат равенките:

1) равенката за дизајн:

$$-\frac{dn_A}{dt} = (-r_A V);$$

2) равенката на топлински биланс на реакторот и равенката за единичен топлински проток (топлински флукс):

$$\dot{Q} = \Delta H_r(-r_A)V, \tag{100}$$

$$\frac{d\dot{Q}}{dz} = \dot{q} = U a_z (T_a - T); \tag{101}$$

3) равенката на топлински биланс на медиумот и равенките за влезна/излезна температура:

$$w_a C_{P,a}\frac{dT_a}{dz} = -\dot{q} = -U a_z (T_a - T); \tag{102}$$

$$(T_{a,\text{излез}} - T) = (T_{a,\text{влез}} - T)\,e^{-\alpha}; \tag{103}$$

$$\dot{Q} = w_a C_{P,a}\Big((T_{a,\text{влез}} - T)(1 - e^{-\alpha})\Big); \tag{104}$$

$$T_{a,\text{влез}} \equiv T_{a,\text{влез}}(t) = T + \frac{\Delta H_r(-r_A)V}{w_a C_{P,a}(1-e^{-\alpha})}. \qquad (105)$$

Во топлинските биланси (89) до (105) ознаките се следните:

$\dot{Q}$ – проток на топлина што се разменува со медиумот за загревање/ладење,

$\dot{W}$ – работа на мешачот,

$C_{P,i}$; $C_{P,\text{смеса}}$; $C_{P,a}$ – топлински капацитет/специфична топлина на учесник во реакција i (и инерт), на реакциона смеса, на медиум за загревање/ладење,

$\rho_{\text{смеса}}$ – густина на реакциона смеса,

A – површина на топлинска размена,

a_z – специфична површина на топлинска размена,

U – општ коефициент на пренос на топлина,

T_a; $T_{a,\text{влез}}$; $T_{a,\text{излез}}$ – температура на медиумот за загревање/ладење, температура на медиумот на влезот и излезот од обвивката/змиевникот,

w_a – масен проток на медиумот за ладење/загревање,

m_a – маса на медиумот во кој е потопен реакторот,

α – комбинација од величини, $\alpha = UA / w_a C_{P,a}$.

5.2. Топлински биланси на идеален цевен реактор (PFR)

Основната равенка на топлинскиот биланс на PFR е равенката:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{Ua_V(T_a - T) + (-\Delta H_r)(-r_A)}{\sum_{i=1}^{N} F_i C_{P,i}}. \qquad (106)$$

Равенката (106) се комбинира со равенките на молските биланси (52).

Топлинскиот биланс (106) преку степенот на конверзија изгледа вака:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{Ua_V(T_a - T) + (-\Delta H_r)(-r_A)}{F_{Ao}\left(\sum_{i=1}^{N}\theta_i C_{P,i} + \Delta C_P X\right)}. \tag{107}$$

Равенката (107) се комбинира со равенката на молскиот биланс на реактантот A (54).

Топлински биланс преку средна вредност на специфичната топлина на смесата:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{Ua_V(T_a - T) + (-\Delta H_r)(-r_A)}{\upsilon \cdot \rho_{\text{смеса}} \cdot C_{P,\text{смеса}}}. \tag{108}$$

Равенката (108) се комбинира со равенката на молскиот биланс (52) напишан за реактантот A:

$$(-r_A) = -\frac{dF_A}{dV} = F_{Ao}\frac{dX}{dV}.$$

Топлински биланси за адијабатска работа на PFR:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{(-\Delta H_r)(-r_A)}{\sum_{i=1}^{N} F_i C_{P,i}}, \tag{109}$$

$$\frac{dT}{dV} = \frac{(-\Delta H_r)(-r_A)}{F_{Ao}\left(\sum_{i=1}^{N}\theta_i C_{P,i} + \Delta C_P X\right)}, \tag{110}$$

$$\frac{dT}{dV} = \frac{(-\Delta H_r)(-r_A)}{\upsilon \cdot \rho_{\text{смеса}} \cdot C_{P,\text{смеса}}}. \tag{111}$$

Равенките (109), (110) и (111) се решаваат заедно со соодветните равенки на молски биланси (52) и (54).

За средни вредности на топлинските капацитети и специфичната топлина на смесата се добиваат равенките (95), (96) и (97) – како за шаржен реактор!

Топлински биланси за изотермна работа на PFR:

Кај овој тип реактори размената на топлина помеѓу реакционата смеса и медиумот за загревање/ладење се случува преку цилиндричната површина на реакторот. Медиумот струи во обвивката на цевката реактор. Кога реакторот е повеќецевен, медиумот струи во просторот помеѓу цевките. Струењето на медиумот, во однос на струењето на реакционата смеса, е или истонасочно или противнасочно.

Равенката за дизајн на PFR и топлинскиот биланс на реакторот се комбинираат со топлинскиот биланс на медиумот за загревање/ладење:

1) равенката за дизајн на цевен реактор применета на реактантот A гласи:

$$(-r_A) = -\frac{dF_A}{dV} = F_{Ao}\frac{dX}{dV}; \tag{54}$$

2) равенката на топлински биланс на реакторот е:

$$\dot{q} = Ua_V(T_a - T) = [\Delta H_r(T)](-r_A); \tag{112}$$

3) равенката на топлински биланс на медиумот, равенките за влезна/излезна температура и равенката за вкупен топлински проток се:

$$\pm w_a C_{P,a}\frac{dT_a}{dV} + \dot{q} = 0 \tag{113}$$

$$T_a \equiv T_a(V) = T + \frac{(\Delta H_r)}{Ua_V}(-r_A) \tag{114}$$

$$T_a - T = (T_{a1} - T)\exp(-\alpha V) \tag{115}$$

$$T_{a2} - T = (T_{a1} - T)\exp(-\alpha V_R) \tag{116}$$

$$\dot{Q} = \int^{V}\dot{q}dV = W_a C_{P,a}(T_{a,1} - T_{a,2}) = U\,A\,\Delta T_{\text{ср.ln}} \tag{117}$$

Во равенките (106), (107), (108) и (112) a_V е специфична површина на топлинска размена (во однос на единица волумен на реакторот), додека $T_{a,1}$ и $T_{a,2}$, во равенките (115), (116) и (117), се влезна и излезна температура на медиумот.

5.3. Топлински биланси на CSTR

Основната равенка на топлинскиот биланс на CSTR во стационарен режим на работа е равенката:

$$0 = \dot{Q} - F_{Ao}\sum_{i=1}^{N}\int_{T_{i,o}}^{T}\theta_i C_{P,i}(T)dT + (-\Delta H_r)(-r_A)V\,. \tag{118}$$

Равенката (118) се комбинира со равенките на молските биланси (72). За иста температура на сите компоненти од влезната струја равенката (118) ја препишуваме вака:

$$0 = \dot{Q} - F_{Ao}\sum_{i=1}^{N}\int_{T_o}^{T}\theta_i C_{P,i}(T)dT + (-\Delta H_r)(-r_A)V\,. \tag{119}$$

Кога топлинските капацитети на сите компоненти се земаат како средни вредности и за иста температура на сите компоненти од влезната струја, равенката (119) ја добива формата:

$$0 = \dot{Q} - F_{Ao}\sum_{i=1}^{N}\theta_i \widetilde{C}_{P,i}(T - T_o) + (-\Delta H_r)(-r_A)V\,. \tag{120}$$

Топлинските биланси (118) и (120) преку степенот на конверзија изгледаат вака:

$$0 = \dot{Q} - F_{Ao}\sum_{i=1}^{N}\int_{T_{i,o}}^{T}\theta_i C_{P,i}(T)dT + (-\Delta H_r)F_{Ao}X\,, \tag{121}$$

$$0 = \dot{Q} - F_{Ao}\sum_{i=1}^{N}\theta_i \widetilde{C}_{P,i}(T - T_o) + (-\Delta H_r)F_{Ao}X\,. \tag{122}$$

Равенките (121) и (122) се решаваат заедно со молскиот биланс на реактантот A (73),

$$F_{Ao}X = (-r_A)V\,. \tag{73}$$

Топлински биланс преку средна вредност на специфична топлина на смесата:

$$0 = \dot{Q} + \upsilon\,\rho_{\text{смеса}}\widetilde{C}_{P,\text{смеса}}(T_o - T) + (-\Delta H_r)(-r_A)V\,. \tag{123}$$

Основната равенка на топлинскиот биланс на CSTR во нестационарен период на работа и на полушаржен реактор е равенката:

$$\frac{dT}{dt}=\frac{\dot{Q}\ -\sum_{i=1}^{N}F_{io}\int_{T_{i,o}}^{T}C_{P,i}(T)dT\ +(-\Delta H_r)(-r_A)\ V}{\sum_{i=1}^{N}n_iC_{P,i}}\ . \tag{124}$$

Кога топлинските капацитети на сите компоненти се земаат како средни вредности и за иста температура на сите компоненти од влезната струја, равенката (124) ја добива формата:

$$\frac{dT}{dt}=\frac{\dot{Q}\ -F_{Ao}\sum_{i=1}^{N}\theta_i\widetilde{C}_{P,i}(T-T_o)+(-\Delta H_r)(-r_A)\ V}{\sum_{i=1}^{N}n_i\widetilde{C}_{P,i}}\ . \tag{125}$$

Равенките (124) и (125) се решаваат на соодветен начин заедно со равенките на молските биланси за нестационарен CSTR (84) и на полушаржен реактор (86).

Топлински биланси за адијабатска работа на CSTR во стационарен режим на работа:

$$0=-F_{Ao}\sum_{i=1}^{N}\int_{T_{i,o}}^{T}\theta_iC_{P,i}(T)dT\ +(-\Delta H_r)(-r_A)V\ , \tag{126}$$

$$0=-F_{Ao}\sum_{i=1}^{N}\theta_i\widetilde{C}_{P,i}(T-T_{i,o})\ -(\Delta H_r)(-r_A)V\ , \tag{127}$$

или

$$0=-F_{Ao}\sum_{i=1}^{N}\theta_i\widetilde{C}_{P,i}(T-T_o)\ -(\Delta H_r)(-r_A)V\ , \tag{128}$$

$$0=\upsilon\,\rho_{\text{смеса}}\widetilde{C}_{P,\text{смеса}}(T_o-T)+(-\Delta H_r)(-r_A)V\ . \tag{129}$$

Топлинските биланси (128) и (129) преку степенот на конверзија изгледаат вака:

$$X \equiv X_{EB} = \frac{\sum_{i=1}^{N} \theta_i \widetilde{C}_{P,i} (T - T_o)}{(-\Delta H_r)} \,, \tag{130}$$

$$X \equiv X_{EB} = \frac{\upsilon \rho_{\text{смеса}} \widetilde{C}_{P,\text{смеса}}}{F_{Ao}(-\Delta H_r)} (T - T_o) \,. \tag{131}$$

Равенките на топлинските биланси за адијабатска работа на CSTR, (126) до (131), се решаваат заедно со молските биланси (72) или (73).

За средни вредности на топлинските капацитети и специфичната топлина на смесата, експлицитно во однос на температурната разлика, се добиваат равенките (95), (96) и (97) – како за шаржен реактор!

Топлински биланси за изотермна работа на CSTR:

а) Размена на топлина со идеално мешан медиум во кој е потопен реакторот – симултано се решаваат равенката за дизајн применета на реактантот A и топлинските биланси на реакторот и медиумот:

$$(-r_A)V = (F_{Ao} - F_A) = F_{Ao} X \,,$$

$$\dot{Q} = \Delta H_r (-r_A) V \,, \tag{132}$$

$$\dot{Q} = UA(T_a - T) = w_a C_{P,a} (T_{a,\text{влез}} - T_a) \,. \tag{133}$$

б) Размена на топлина со медиум кој се движи во обвивката околу реакторот или во змиевникот сместен околу мешачот внатре во реакторот – симултано се решаваат равенките:

1) равенката за дизајн:

$$(-r_A)V = (F_{Ao} - F_A) = F_{Ao} X \,; \qquad (72)/(73)$$

2) равенката на топлински биланс на реакторот и равенката за единичен топлински проток (флукс):

$$\dot{Q} = \Delta H_r (-r_A) V \,, \tag{132}$$

$$\dot{Q} = \int_0^{H/L} \dot{q} dz = \int_0^{H/L} U a_z (T_a - T) dz \, ; \tag{134}$$

3) равенката на топлински биланс на медиумот и равенката за вкупен топлински проток:

$$- w_a C_{P,a} \frac{dT_a}{dz} - \dot{q} = 0 \, , \tag{135}$$

$$\dot{Q} = w_a C_{P,a} (T_{a,\text{влез}} - T_{a,\text{излез}}) = U \, A \Delta T_{\text{ср.ln}} \, . \tag{136}$$

6. ПРИЛОЗИ

6.1. Стехиометриски таблици

1) Табела 1 – Врска помеѓу различните начини на изразување концентрација

2) Табела 2 − Општа стехиометриска таблица за шаржен реактор со V = const. и T = const.

2) Табела 3 − Општа стехиометриска таблица за шаржен реактор со променлив волумен и T = const.

3) Табела 4 − Општа стехиометриска таблица за проточен реактор со константен волуменски проток и T = const.

4) Табела 5 − Општа стехиометриска таблица за проточен реактор со променлив волуменски проток и T = const.

5) Табела 6 − Изразување на молската концентрација како функција од степенот на конверзија за општа реакција со стехиометрија $aA + bB \rightarrow cC + dD$.

Т а б е л а 1

Врска помеѓу различните начини на изразување концентрација

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

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

Т а б е л а 2

Општа стехиометриска таблица за шаржен реактор
со V = const. *и* T = const.

Хомогена реакција во течна или гасна фаза со стехиометрија: $\sum_{i=1}^{N} \nu_i A_i = 0$									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Компонента (учесник во реакцијата)	n_{io}	$n_i(\xi)$	$\Delta n_i(\xi)$	$C_i(\xi)$	$p_i(\xi)=C_i(\xi)RT$	$n_i(X)$	$\Delta n_i(X)$	$C_i(X)$	$p_i(X)=C_i(X)RT$
A_1	n_{A1o}	$n_{A1o}+\nu_1\xi$	$\nu_1\xi$	$C_{A1o}+\nu_1(\xi/V)$	$p_{A1o}+\nu_1(\xi/V)RT$	$n_{A1o}(1-X)$	$-n_{A1o}X$	$C_{A1o}(1-X)$	$p_{A1o}(1-X)$
A_2	n_{A2o}	$n_{A2o}+\nu_2\xi$	$\nu_2\xi$	$C_{A2o}+\nu_2(\xi/V)$	$p_{A2o}+\nu_2(\xi/V)RT$	$n_{A2o}+\nu_{2/1}n_{A1o}X$	$\nu_{2/1}n_{A1o}X$	$C_{A2o}+\nu_{2/1}C_{A1o}X$	$p_{A2o}+\nu_{2/1}p_{A1o}X$
A_3	n_{A3o}	$n_{A3o}+\nu_3\xi$	$\nu_3\xi$	$C_{A3o}+\nu_3(\xi/V)$	$p_{A3o}+\nu_3(\xi/V)RT$	$n_{A3o}+\nu_{3/1}n_{A1o}X$	$\nu_{3/1}n_{A1o}X$	$C_{A3o}+\nu_{3/1}C_{A1o}X$	$p_{A3o}+\nu_{3/1}p_{A1o}X$
. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .
A_N	n_{ANo}	$n_{ANo}+\nu_N\xi$	$\nu_N\xi$	$C_{ANo}+\nu_N(\xi/V)$	$p_{ANo}+\nu_N(\xi/V)RT$	$n_{ANo}+\nu_{N/1}n_{A1o}X$	$\nu_{N/1}n_{A1o}X$	$C_{ANo}+\nu_{N/1}C_{A1o}X$	$p_{ANo}+\nu_{N/1}p_{A1o}X$
I	n_{Io}	$n_I=n_{Io}$	–	$C_I=C_{Io}$	$p_I=p_{Io}$	$n_I=n_{Io}$	–	$C_I=C_{Io}$	$p_I=p_{Io}$
Σ	n_{To}	$n_T=$ $n_{Io}+\Sigma n_i=$ $n_{To}+(\Sigma\nu_i)\xi$	$(\Delta n)_T=$ $\Sigma(\Delta n_i)=$ $(\Sigma\nu_i)\xi$	$C_T=$ $(C_{Io}+\Sigma C_i)=$ $C_{To}+\Sigma\nu_i(\xi/V)$	$P_T=P=$ $(p_{Io}+\Sigma p_i)=$ $P_o+\Sigma\nu_i(\xi/V)RT$	$n_T=$ $n_{To}+\delta n_{A1o}X$	$(\Delta n)_T=$ $\Sigma(\Delta n_i)=\delta n_{A1o}X$	$C_T=$ $(C_{Io}+\Sigma C_i)=$ $C_{To}+\delta C_{A1o}X$	$P_T=P=(p_{Io}+\Sigma p_i)$ $=P_o+\delta p_{A1o}X$ $=P_o(1+\varepsilon X)$
$\Sigma\nu_i=(\nu_1+\nu_2+\nu_3+\ldots+\nu_N)$; $[\nu_i/(-\nu_1)]=\nu_{i/1}$; $(\Sigma\nu_i)/(-\nu_1)=\delta$; $\varepsilon=y_{A1o}[(\Sigma\nu_i)/(-\nu_1)]=y_{A1o}\delta$									

Т а б е л а 3

Општа стехиометриска таблица за шаржен реактор со променлив волумен и T = const.

Хомогена реакција во гасна фаза со стехиометрија: $\sum_{i=1}^{N} \nu_i A_i = 0$; $\sum_{i=1}^{N} \nu_i \neq 0$

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Компонента (учесник во реакцијата)	n_{io}	$n_i(\xi)$	$\Delta n_i(\xi)$	$C_i(\xi)$	$p_i(\xi)$	$n_i(X)$	$\Delta n_i(X)$	$C_i(X) = n_i(X)/V(X)$	$p_i(X)=C_i(X)RT$
A_1	n_{A1o}	$n_{A1o}+\nu_1\xi$	$\nu_1\xi$	$(n_{A1o}+\nu_1\xi)/V(\xi)$		$n_{A1o}(1-X)$	$-n_{A1o}X$	$C_{A1o}(1-X) / [(1+\varepsilon X)(P_o/P)]$	
A_2	n_{A2o}	$n_{A2o}+\nu_2\xi$	$\nu_2\xi$	$(n_{A2o}+\nu_2\xi)/V(\xi)$		$n_{A2o}+\nu_{2/1}n_{A1o}X$	$\nu_{2/1}n_{A1o}X$	$C_{A1o}[\theta_{A2}+\nu_{2/1}X] / [(1+\varepsilon X)(P_o/P)]$	
A_3	n_{A3o}	$n_{A3o}+\nu_3\xi$	$\nu_3\xi$	$(n_{A3o}+\nu_3\xi)/V(\xi)$		$n_{A3o}+\nu_{3/1}n_{A1o}X$	$\nu_{3/1}n_{A1o}X$	$C_{A1o}[\theta_{A3}+\nu_{3/1}X] / [(1+\varepsilon X)(P_o/P)]$	
. . .	. . .	. . .	. . .	. . .		. . .	. . .	. . .	
A_N	n_{ANo}	$n_{ANo}+\nu_N\xi$	$\nu_N\xi$	$(n_{ANo}+\nu_N\xi)/V(\xi)$		$n_{ANo}+\nu_{N/1}n_{A1o}X$	$\nu_{N/1}n_{A1o}X$	$C_{A1o}[\theta_{AN}+\nu_{N/1}X] / [(1+\varepsilon X)(P_o/P)]$	
I	n_{Io}	$n_I = n_{Io}$	–	$n_I/V(\xi) = n_{Io}/V(\xi)$		$n_I = n_{Io}$	–	$[C_{A1o}\theta_I] / [(1+\varepsilon X)(P_o/P)]$	
Σ	n_{To}	$n_T =$ $n_{Io}+\Sigma n_i =$ $n_{To}+(\Sigma\nu_i)\xi$	$(\Delta n)_T =$ $\Sigma(\Delta n_i) =$ $(\Sigma\nu_i)\xi$	$C_T =$ $(C_I+\Sigma C_i) =$ $(n_{To}+(\Sigma\nu_i)\xi)/V(\xi)$		$n_T =$ $n_{To}+\delta n_{A1o}X$	$(\Delta n)_T =$ $\Sigma(\Delta n_i) =$ $\delta n_{A1o}X$	$C_T = (C_I+\Sigma C_i) =$ $C_{A1o}[\Sigma\theta_i+\delta X] / [(1+\varepsilon X)(P_o/P)]$	

$\Sigma\nu_i = (\nu_1+\nu_2+\nu_3+\ldots+\nu_N)$; $[\nu_i/(-\nu_1)] = \nu_{i/1}$; $(\Sigma\nu_i)/(-\nu_1) = \delta$; $\varepsilon = y_{A1o}[(\Sigma\nu_i)/(-\nu_1)] = y_{A1o}\delta$; $\theta_i = C_{Aio}/C_{A1o}$; $V(X) = V_o(P_o/P)(1+\varepsilon X)$

Т а б е л а 4

Општа стехиометриска таблица за проточен реактор

со $\upsilon_o = \upsilon =$ const. *и* $T =$ const.

Стехиометрија: $\sum_{i=1}^{N} \nu_i A_i = 0$. 1) Хомогена реакција во течна фаза, $\Sigma\nu_i = 0$; $\Sigma\nu_i \neq 0$; 2) Хомогена реакција во гасна фаза, $\Sigma\nu_i = 0$.									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Компонента (учесник во реакцијата)	F_{io}	$F_i(\xi)$	$\Delta F_i(\xi)$	$C_i(\xi)$	$p_i(\xi)=C_i(\xi)RT$	$F_i(X)$	$\Delta F_i(X)$	$C_i(X)$	$p_i(X)=C_i(X)RT$
A_1	F_{A1o}	$F_{A1o}+\nu_1\xi$	$\nu_1\xi$	$C_{A1o}+\nu_1(\xi/\upsilon_o)$	$p_{A1o}+\nu_1(\xi/\upsilon_o)RT$	$F_{A1o}(1-X)$	$-F_{A1o}X$	$C_{A1o}(1-X)$	$p_{A1o}(1-X)$
A_2	F_{A2o}	$F_{A2o}+\nu_2\xi$	$\nu_2\xi$	$C_{A2o}+\nu_2(\xi/\upsilon_o)$	$p_{A2o}+\nu_2(\xi/\upsilon_o)RT$	$F_{A2o}+\nu_{2/1}F_{A1o}X$	$\nu_{2/1}F_{A1o}X$	$C_{A2o}+\nu_{2/1}C_{A1o}X$	$p_{A2o}+\nu_{2/1}p_{A1o}X$
A_3	F_{A3o}	$F_{A3o}+\nu_3\xi$	$\nu_3\xi$	$C_{A3o}+\nu_3(\xi/\upsilon_o)$	$p_{A3o}+\nu_3(\xi/\upsilon_o)RT$	$F_{A3o}+\nu_{3/1}F_{A1o}X$	$\nu_{3/1}F_{A1o}X$	$C_{A3o}+\nu_{3/1}C_{A1o}X$	$p_{A3o}+\nu_{3/1}p_{A1o}X$
. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .
A_N	F_{ANo}	$F_{Ano}+\nu_N\xi$	$\nu_N\xi$	$C_{ANo}+\nu_N(\xi/\upsilon_o)$	$p_{ANo}+\nu_N(\xi/\upsilon_o)RT$	$F_{ANo}+\nu_{N/1}F_{A1o}X$	$\nu_{N/1}F_{A1o}X$	$C_{ANo}+\nu_{N/1}C_{A1o}X$	$p_{ANo}+\nu_{N/1}p_{A1o}X$
I	F_{Io}	$F_I=F_{Io}$	–	$C_I=C_{Io}$	$p_I=p_{Io}$	$F_I=F_{Io}$	–	$C_I=C_{Io}$	$p_I=p_{Io}$
Σ	F_{To}	$F_T=$ $F_{Io}+\Sigma F_i=$ $F_{To}+(\Sigma\nu_i)\xi$	$(\Delta F)_T=$ $\Sigma(\Delta F_i)=$ $(\Sigma\nu_i)\xi$	$C_T=$ $(C_{Io}+\Sigma C_i)=$ $C_{To}+\Sigma\nu_i(\xi/\upsilon_o)$	$P_T=P=$ $(p_{Io}+\Sigma p_i)=$ $P_o+\Sigma\nu_i(\xi/\upsilon_o)RT$	$F_T=$ $F_{To}+\delta F_{A1o}X$	$(\Delta F)_T=$ $\Sigma(\Delta F_i)=\delta F_{A1o}X$	$C_T=$ $(C_{Io}+\Sigma C_i)=$ $C_{To}+\delta C_{A1o}X$	$P_T=P=(p_{Io}+\Sigma p_i)=$ $P_o+\delta p_{A1o}X=$ $P_o(1+\varepsilon X)$
Забелешка: За гасните реакциони системи, бидејќи $\Sigma\nu_i = 0$, следува $\delta = 0$ и $\varepsilon = 0$, па во редот за сумирањата ќе имаме: 1) во колоните 3, 4, 5 и 6: $F_T = F_{To}$; $(\Delta F)_T = 0$; $C_T = C_{To}$; $P_T = P = P_o = P_{To}$; 2) во колоните 7, 8, 9 и 10 исто како во колоните 3, 4, 5 и 6!									

Т а б е л а 5

Општа стехиометриска таблица за проточен реактор со променлив волуменски проток и T = const.

Хомогена реакција во гасна фаза со стехиометрија: $\sum_{i=1}^{N} \nu_i A_i = 0\,;\ \sum_{i=1}^{N} \nu_i \neq 0$									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Компонента (учесник во реакцијата)	F_{io}	$F_i(\xi)$	$\Delta F_i(\xi)$	$C_i(\xi)$	$p_i(\xi)$	$F_i(X)$	$\Delta F_i(X)$	$C_i(X)$	$p_i(X)$
A_1	F_{A1o}	$F_{A1o}+\nu_1\xi$	$\nu_1\xi$	$(F_{A1o}+\nu_1\xi)/\upsilon(\xi)$		$F_{A1o}(1-X)$	$-F_{A1o}X$	$C_{A1o}(1-X)/[(1+\varepsilon X)(P_o/P)]$	
A_2	F_{A2o}	$F_{A2o}+\nu_2\xi$	$\nu_2\xi$	$(F_{A2o}+\nu_2\xi)/\upsilon(\xi)$		$F_{A2o}+\nu_{2/1}F_{A1o}X$	$\nu_{2/1}F_{A1o}X$	$C_{A1o}[\theta_{A2}+\nu_{2/1}X]/[(1+\varepsilon X)(P_o/P)]$	
A_3	F_{A3o}	$F_{A3o}+\nu_3\xi$	$\nu_3\xi$	$(F_{A3o}+\nu_3\xi)/\upsilon(\xi)$		$F_{A3o}+\nu_{3/1}F_{A1o}X$	$\nu_{3/1}F_{A1o}X$	$C_{A1o}[\theta_{A3}+\nu_{3/1}X]/[(1+\varepsilon X)(P_o/P)]$	
. . .	. . .	. . .	. . .	. . .		. . .	. . .	. . .	
A_N	F_{ANo}	$F_{ANo}+\nu_N\xi$	$\nu_N\xi$	$(F_{ANo}+\nu_N\xi)/\upsilon(\xi)$		$F_{ANo}+\nu_{N/1}F_{A1o}X$	$\nu_{N/1}F_{A1o}X$	$C_{A1o}[\theta_{AN}+\nu_{N/1}X]/[(1+\varepsilon X)(P_o/P)]$	
I	F_{Io}	$F_I=F_{Io}$	–	$F_I/\upsilon(\xi)=F_{Io}/\upsilon(\xi)$		$F_I=F_{Io}$	–	$C_{A1o}\theta_I/[(1+\varepsilon X)(P_o/P)]$	
Σ	F_{To}	$F_T=$ $F_{Io}+\Sigma F_i=$ $F_{To}+(\Sigma\nu_i)\xi$	$(\Delta F)_T=$ $\Sigma(\Delta F_i)=$ $(\Sigma\nu_i)\xi$	$C_T=$ $(C_I+\Sigma C_i)=$ $(F_{To}+(\Sigma\nu_i)\xi)/\upsilon(\xi)$		$F_T=$ $F_{To}+\delta F_{A1o}X$	$(\Delta F)_T=$ $\Sigma(\Delta F_i)=\delta F_{A1o}X$	$C_T=(C_{Io}+\Sigma C_i)=$ $C_{A1o}[\Sigma\theta_i+\delta X]/[(1+\varepsilon X)(P_o/P)]$	
$\Sigma\nu_i=(\nu_1+\nu_2+\nu_3+\ldots+\nu_N)$; $[\nu_i/(-\nu_1)]=\nu_{i/1}$; $(\Sigma\nu_i)/(-\nu_1)=\delta$; $\varepsilon=[(\Sigma\nu_i)/(-\nu_1)]\,y_{A1o}=\delta y_{A1o}$; $\theta_i=C_{io}/C_{A1o}$; $\upsilon=\upsilon_o(1+\varepsilon X)(P_o/P)$									

$$\boxed{aA + bB \rightarrow cC + dD}$$

течна фаза

шаржен

$$C_A = \frac{n_A}{V}$$

$$C_B = \frac{n_B}{V}$$

$$V = V_o$$

проточен

$$C_A = \frac{F_A}{\upsilon}$$

$$C_A = \frac{F_B}{\upsilon}, \text{ itn.}$$

$$\upsilon = \upsilon_o$$

$V =$ const.

$$C_A = C_{Ao}(1 - X)$$

$$C_i = C_{Ao}(\theta_i + \nu_{i/1} X)$$

$$C_B = C_{Ao}(\theta_B - \frac{b}{a} X), \text{ итн.}$$

$$\nu_{i/A} = \nu_i / (-\nu_A) = \nu_i / a$$

$$\theta_i = C_{io} / C_{Ao}$$

$$\delta = \frac{\Sigma \nu_i}{(-\nu_A)} = \frac{d + c - b - a}{a}$$

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

$$\varepsilon = y_{Ao} \delta$$

$$C_{To} = \frac{P_o}{RT_o} (= \frac{n_{To}}{V_o}; = \frac{F_{To}}{\upsilon_o})$$

$$C_{Ao} = \frac{p_{Ao}}{RT_o} = y_{Ao} \frac{P_o}{RT_o}$$

Табела 6. Изразување на молската концентрација како функција од степенот на конверзија

гасна фаза

шаржен

$$C_A = \frac{n_A}{V}$$

$$C_B = \frac{n_B}{V}$$

$$V = V_o \frac{n_T}{n_{To}} \frac{P_o}{P} \frac{T}{T_o}$$

$$C_A = \frac{n_A}{n_T} \frac{n_{To}}{V_o} \frac{P}{P_o} \frac{T_o}{T}$$

$$C_A = C_{To} \frac{n_A}{n_T} \frac{P}{P_o} \frac{T_o}{T}$$

$$C_B = C_{To} \frac{n_B}{n_T} \frac{P}{P_o} \frac{T_o}{T}$$

проточен

$$C_A = \frac{F_A}{\upsilon}$$

$$C_B = \frac{F_B}{\upsilon}, \text{ itn.}$$

$$\upsilon = \upsilon_o \frac{F_T}{F_{To}} \frac{P_o}{P} \frac{T}{T_o}$$

$$C_A = \frac{F_A}{F_T} \frac{F_{To}}{\upsilon_o} \frac{P}{P_o} \frac{T_o}{T}$$

$$C_A = C_{To} \frac{F_A}{F_T} \frac{P}{P_o} \frac{T_o}{T}$$

$$C_B = C_{To} \frac{F_B}{F_T} \frac{P}{P_o} \frac{T_o}{T}$$

итн.

реакционен систем без промена на фазната состојба

$$V = V_o (1 + \varepsilon X) \frac{P_o}{P} \frac{T}{T_o}$$

$$\upsilon = \upsilon_o (1 + \varepsilon X) \frac{P_o}{P} \frac{T}{T_o}$$

$$C_A = \frac{C_{Ao}(1 - X)}{(1 + \varepsilon X)} \frac{P}{P_o} \frac{T_o}{T}$$

$$C_B = \frac{C_{Ao}(\theta_B - (b/a)X)}{(1 + \varepsilon X)} \frac{P}{P_o} \frac{T_o}{T}, \text{ итн.}$$

изотермно, $T =$ const.

$$C_A = \frac{C_{Ao}(1 - X)}{(1 + \varepsilon X)} \frac{P}{P_o}$$

$$C_B = \frac{C_{Ao}(\theta_B - (b/a)X)}{(1 + \varepsilon X)} \frac{P}{P_o}$$

изотермно со $P/P_o = 1{,}0$

$$C_A = \frac{C_{Ao}(1 - X)}{(1 + \varepsilon X)}$$

$$C_B = \frac{C_{Ao}(\theta_B - (b/a)X)}{(1 + \varepsilon X)}, \text{ итн.}$$

6.2. Корисни таблични интеграли

1) $$\int_0^X \frac{dX}{(1-X)} = \ln\left(\frac{1}{1-X}\right)$$

2) $$\int_0^X \frac{dX}{(1-X)^2} = \frac{X}{(1-X)}$$

3) $$\int_0^X \frac{dX}{(1+\varepsilon X)} = \frac{1}{\varepsilon}\ln(1+\varepsilon X)$$

4) $$\int_0^X \frac{(1+\varepsilon X)}{(1-X)}dX = (1+\varepsilon)\ln\left(\frac{1}{1-X}\right) - \varepsilon X$$

5) $$\int_0^X \frac{(1+\varepsilon X)}{(1-X)^2}dX = \frac{(1+\varepsilon)X}{(1-X)} - \varepsilon\ln\left(\frac{1}{1-X}\right)$$

6) $$\int_0^X \frac{(1+\varepsilon X)^2}{(1-X)^2}dX = 2\varepsilon(1+\varepsilon)\ln(1-X) + \varepsilon^2 X + \frac{(1+\varepsilon)^2 X}{(1-X)}$$

7) $$\int_0^X \frac{dX}{(1-X)(\theta_B - X)} = \frac{1}{(\theta_B - 1)}\ln\left(\frac{\theta_B - X}{\theta_B(1-X)}\right) \; ; \; \theta_B \neq 1$$

8) $$\int_0^X \frac{dX}{aX^2 + bX + c} = \frac{-2}{2aX + b} + \frac{2}{b} \; ; \; b^2 = 4ac$$

9) $$\int_0^X \frac{dX}{aX^2 + bX + c} = \frac{1}{a(p-q)}\ln\left(\frac{q}{p}\frac{(X-p)}{(X-q)}\right) \; ; \; b^2 > 4ac$$

каде што p и q се корени на равенката $aX^2 + bX + c = 0$:

$$p, q = \frac{-b \mp \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}.$$

10) $$\int_0^X \frac{(a+bX)}{(c+gX)} dX = \frac{bX}{g} + \frac{(ag - bc)}{g^2} \ln(c + gX)$$

6.3. Нумеричка евалуација на интеграли

За решавање на диференцијални равенки од прв ред се користат повеќе нумерички техники. Тука се поместени само едноставното Simpson-ово еднотретинско правило, квадратурната формула со пет точки и интеграционата формула базирана на трапезното правило со две точки.

1) ***Simpson-ово еднотретинско правило (3 точки):***

Simpson-овото еднотретинско правило се применува за определување вредноста на интегралите во ситуации кога зависноста на брзината на реакцијата, односно нејзината реципрочна вредност, од степенот на конверзија е крива чиј наклон не се менува нагло. Ова правило се покажува како корисно и за процена на вредноста на интегралите во ситуации кога не се бара прецизен одговор.

Се формулира вака:

$$\int_{X_o}^{X_2} f(X)dX = \frac{h}{3}\left[f(X_o) + 4f(X_1) + f(X_2)\right] \qquad (137)$$

$$h = \frac{X_2 - X_o}{2}\ ;\ X_1 = X_o + h.$$

Во формулата X_2 е: $X_2 = X_{\text{излез}}$ (проточни реактори) или $X_2 = X_{\text{крај}}$ (шаржни реактори), додека функцијата под интегралот е $f(X) = \dfrac{1}{(-r_A)}$.

2) *Квадратурна формула со 5 точки*:

$$\int_{0}^{X_4} f(X)dX = \frac{h}{3}(f(X_o) + 4f(X_1) + 2f(X_2) + 4f(X_3) + f(X_4)\,, \quad (138)$$

$$h = \frac{X_4 - X_o}{4};\; X_1 = X_o + h;\; X_2 = X_o + 2h;\; X_3 = X_o + 3h.$$

И во оваа формулата X_4 е: $X_4 = X_{\text{излез}}$ (проточни реактори) или $X_4 = X_{\text{крај}}$ (шаржни реактори), додека функцијата под интегралот е $f(X) = \dfrac{1}{(-r_A)}$.

3) *Интеграциона формула базирана на трапезното правило со две точки*:

Трапезното правило со две точки е наједноставно, но и многу апроксимативно правило:

$$\int_{X_o}^{X_1} f(X)dX \;=\; \frac{h}{2}\left[f(X_o) + f(X_1)\right];\; h = X_1 - X_o. \qquad (139)$$

Сукцесивна примена на ова правило за помали чекори ΔX од X_o до $X = X_{\text{излез}}$ или $X = X_{\text{крај}}$ доведува до формулата:

$$\int_{X_o}^{X} f(X)dX = \sum_{1}^{N}\left(f(X)_{\text{средна}}\right)_i \cdot (\Delta X)_i = \sum_{1}^{N}\left(\left(\frac{1}{(-r_A)}\right)_{\text{средна}}\right)_i \cdot (\Delta X)_i \qquad (140)$$

каде што $i = 1, 2, 3, \ldots N$ е број на чекори ΔX.

Оваа интеграциона формула се применува за решавање проблеми поврзани со дизајн на реакторите чии равенки за дизајн во диференцијална форма можат да се прикажат во интегрален облик со раздвојување на променливите. Методот подразбира познат израз за брзина на реакција (случаи кога интегралот не може да се реши аналитички, односно со примена на таблични интеграли) или позната графичка зависност за брзината на реакцијата од конверзијата и температурата (познат X–T реакционен план).

Примената на интеграционата формула (140), на пример за пресметка на волуменот на PFR за дадена излезна конверзија, е следната:

Равенката за дизајн на PFR е равенката,

$$F_{Ao}\frac{dX}{dV}=(-r_A)\,. \tag{54}$$

Интегралниот облик се добива со раздвојување на променливите:

$$\frac{V}{F_{Ao}}=\int_{X_o}^{X}\frac{dX}{(-r_A)}=\int_{X_o}^{X}f(X)\,dX\,;\;\; f(X)=\frac{1}{(-r_A)}. \tag{58}$$

Вредноста на интегралот од равенката (58), кога е познат брзинскиот израз, со примена на интеграционата формула (140) се определува вака: 1) прво, преку составување стехиометриска таблица, брзинскиот израз се претставува како функција од конверзијата (и температурата за неизотермни процеси), 2) потоа се усвојува бројот на чекори помеѓу влезната и излезната конверзија, бројот N (колку овој број е поголем толку резултатот е поточен), 3) се пресметува брзината на реакцијата за секој почеток и крај на сите чекори, 4) се пресметува средна вредност на функцијата $f(X)=[1/(-r_A)]$ за секој чекор. На пример, за првиот чекор:

$$\left(f(X)_{\text{средна}}\right)_1=\left(\left(\frac{1}{(-r_A)}\right)_{\text{средна}}\right)_1=\frac{1}{2}\left(f(X_o)+f(X_1)\right)=$$

$$=\frac{1}{2}\left(\left(\frac{1}{(-r_A)}\right)_{X_o}+\left(\frac{1}{(-r_A)}\right)_{X_1}\right)\equiv\left(f(X)\right)_1\,,$$

потоа за вториот чекор,

$$\left(f(X)_{\text{средна}}\right)_2 = \left(\left(\frac{1}{(-r_A)}\right)_{\text{средна}}\right)_2 = \frac{1}{2}\left(f(X_1) + f(X_2)\right) =$$

$$= \frac{1}{2}\left(\left(\frac{1}{(-r_A)}\right)_{X_1} + \left(\frac{1}{(-r_A)}\right)_{X_2}\right) \equiv \left(f(X)\right)_2$$

итн., 4) се пресметуваат производите од $(f(X)_{\text{средна}})_i \cdot (\Delta X)_i$, односно $([1/(-r_A)]_{\text{средна}})_i \cdot (\Delta X)_i$, и 5) на крајот се извршува сумирање според интеграционата формула. Кога е познат X–T реакциониот план, пресметковната процедура започнува со постапката под бројот 2. Потоа следува постапката 3, вредностите за брзината на реакцијата се читаат за секој почеток и крај на сите чекори и процедурата продолжува со постапката под бројот 4.

Табелата со пресметки ќе изгледа вака:

Бр. (1)	X (2)	$(-r_A)$ (3)	$f(X) = \frac{1}{(-r_A)}$ (4)	$(f(X)_{\text{средна}})_i$ (5)	$(\Delta X)_i$ (6)	(5)×(6) (7)	Σ (8)
1	X_o	$(-r_A)_{X_o}$	$f(X_o)$				
2	X_1	$(-r_A)_{X_1}$	$f(X_1)$	$(f(X)_{\text{средна}})_1 = (1/2)[f(X_o)+f(X_1)]$	$(\Delta X)_1 = (X_1 - X_o)$	P_1	P_1
3	X_2	$(-r_A)_{X_2}$	$f(X_2)$	$(f(X)_{\text{средна}})_2 = (1/2)[f(X_1)+f(X_2)]$	$(\Delta X)_2 = (X_2 - X_1)$	P_2	P_1+P_2
итн.	итн.	итн.	итн.	итн.	итн.	итн.	итн.
$N+1$	$X_{\text{излез}} = X_{N+1}$	$(-r_A)_{X_{N+1}}$	$f(X_{N+1})$	$(f(X)_{\text{средна}})_N = (1/2)[f(X_N)+f(X_{N+1})]$	$(\Delta X)_N = (X_{N+1} - X_N)$	P_N	$P_1+\ldots+P_N = \int_{X_o}^{X_{\text{излез}}} f(X)dX$

– Нумеричката вредност во последната (долу десно) ќелија во последната колона (колоната (8)) е вредноста на интегралот.
– Вредноста на интегралот може да се добие и со сумирање на сите редови во колоната (7)!

Кога работата на реакторот е ***неизотермна адијабатска***, кон равенката за дизајн (54) се додава топлинскиот биланс од кој се земаат парови вредности ***конверзија+температура***. Тогаш равенките (58) и (140) ќе изгледаат вака:

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \int_{X_o}^{X} \frac{dX}{(-r_A)} = \int_{X_o}^{X} f(X,T)\,dX\,;\;\; f(X,T) = \frac{1}{(-r_A)}, \qquad (141)$$

$$\int_{X_o}^{X} f(X,T)dX = \sum_{1}^{N}\left(f(X,T)_{\text{средна}}\right)_i \cdot (\Delta X)_i = \sum_{1}^{N}\left(\left(\frac{1}{(-r_A)}\right)_{\text{средна}}\right)_i \cdot (\Delta X)_i \qquad (142)$$

6.4. Корисни софтверски пакети за хемиско реакционо инженерство:

1) Софтверски пакет POLYMATH – креиран за решавање проблеми од хемиско реакционо инженерство. Пакетот содржи солвери за решавање на диференцијални равенки (една или систем), на линеарни и нелинеарни равенки (една или систем) и регресиона анализа.

2) Софтверскиот пакет *E-Z Solve* – креиран за решавање проблеми од хемиска кинетика и дизајн и анализа на реактори.

3) Софтверски пакет MATLAB.

4) EXCEL и други.

Втор дел

Шаржен реактор

Задача 1

Шаржен реактор со размена на топлина

Декомпозицијата на реактантот A до продуктите B и C се одвива во шаржен реактор во течна фаза. Стехиометријата и кинетиката на реакцијата се:

$$A \rightarrow \ B + C$$

$$(-r_A) = k\,C_A \ \ (\mathrm{kg}_A/\mathrm{m}^3)/\mathrm{s}; \ \ C_A(\mathrm{kg}_A/\mathrm{m}^3);$$

$$k = 0{,}0167\,\exp\left[35{,}2 - \frac{22450}{T}\right] \ (\mathrm{s}^{-1}) \ ; \ \ T\ (\mathrm{K})\,.$$

На почетокот реакторот се полни со 227 kg реактант A на температура од T_o = 613 K. Топлината на реакцијата (ендотермна реакција) е ΔH_r =15000 kcal/kmol, специфичната топлина на течната реакциона смеса е $C_{P,\text{смеса}}$ = 0,6 kcal/(kg K), додека молекулската маса на реактантот е M_A = 385.

Ако е доволно декомпозицијата да се одвива до 70% конверзија на реактантот A, да се пресмета потребното време на реакција за:

а) изотермна работа на реакторот на T = 613 K,

б) адијабатска работа на реакторот со T_o = 613 K,

в) работа на реакторот со размена на топлина со константен топлински проток $\dot{Q}$ (kcal/s) што ќе се додава кон реакционата смеса. Да се изведат решенија за различни вредности на константен топлински проток во рамките

$$\dot{Q} = 1{,}261 - 37{,}95 \text{ kcal/s.}$$

г) Да се направи споредба помеѓу сите решенија.

Решение:

а) За *изотермна работа* на реакторот на $T = 613$ K потребното време за постигнување 70% конверзија на реактантот A се пресметува со примена само на равенката за дизајн на шаржен реактор. Ќе ја избереме равенката изразена преку конверзија, равенката (44),

$$n_{Ao}\frac{dX}{dt} = (-r_A)V\,. \tag{44}$$

За константен волумен на реакционата смеса интегралната форма на равенката (44) е:

$$t_r = C_{Ao}\int_0^X \frac{dX}{(-r_A)}\,. \tag{45}$$

Брзинскиот израз преку конверзијата и вредноста на брзинската константа на $T = 613$ K се:

$$(-r_A) = k_{613}C_{Ao}(1-X)$$

$$k_{613} = 0{,}0167\exp\left[35{,}2 - \frac{22450}{613}\right] = 0{,}004\ \text{s}^{-1}.$$

Со замена во интегралната форма на равенката за дизајн се добива табличен интеграл што може да се реши аналитички. Решението е следново:

$$t_r = C_{Ao}\int_0^{X=0{,}7}\frac{dX}{k_{613}C_{Ao}(1-X)} = \frac{1}{0{,}004}\int_0^{0{,}7}\frac{dX}{(1-X)} = \frac{1}{0{,}004}\ln\frac{(1-0)}{(1-X)}$$

$$t_r = \frac{1}{0{,}004}\ln(1/0{,}3) = \frac{1{,}204}{0{,}004} = 301\ \text{s} = 5\ \text{min}.$$

Забелешка: Брзинскиот израз е даден во масени единици, а за изразување на конверзијата се користат молски единици. Но конверзијата претставува однос на исти величини, а за шаржен реактор со константна густина (волумен) на реакционата смеса можат да се употребат и молските концентрации! Од друга страна, брзината на реакцијата е линеарна зависност од C_A, така што ќе има такви единици какви што ќе се земат за C_A!

б) За пресметка на потребното време за 70% конверзија на реактантот *A* со *адијабатска работа* на реакторот, покрај равенката за дизајн ќе биде потребен и топлинскиот биланс. Топлинскиот биланс преку конверзија и за константни вредности на топлината на реакцијата и на специфичната топлина на реакционата смеса е равенката (94). Комбинирана со равенката за дизајн (44) ќе даде:

$$\frac{dT}{dt}=\frac{(-\Delta H_r)(-r_A)V}{V\rho_{\text{смеса}}\widetilde{C}_{P,\text{смеса}}}=\frac{(-\Delta H_r)n_{Ao}\dfrac{dX}{dt}}{m_{\text{смеса}}\widetilde{C}_{P,\text{смеса}}}\,.$$

Во равенката на топлинскиот биланс понатаму се вршат следниве замени:

$$n_{Ao}=m_{Ao}\,/\,M_A;\; m_{Ao}=m_{\text{смеса}}=227\,\text{kg};\; M_A=385;$$

$$dT=\frac{(-\Delta H_r)}{M_A\widetilde{C}_{P,\text{смеса}}}dX=\frac{-15000\ \text{kcal/kmol}}{385\,\text{kg/kmol}\cdot 0{,}6\ \text{kcal/(kg}\cdot\text{K)}}dX\,;$$

$$T=T_o-65\,X\,.$$

Реакцијата се одвива во неизотермни адијабатски услови, температурата со порастот на конверзијата ќе опаѓа, а какви ќе бидат паровите вредности *T–X* со времето, ќе се определи со решавање на равенките:

$$\frac{dX}{dt}=\frac{(-r_A)V}{n_{Ao}}=\frac{k(T)C_{Ao}(1-X)}{(n_{Ao}\,/V)}=k(T)(1-X)\,;$$

$$T=T_o-65\,X\,.$$

Равенките можат да се решат со нумеричка интеграција или со примена на солвер за диференцијални равенки. Почетниот услов е $t=0,\ X=0$.

Ако се примени солверот за диференцијални равенки од софтверскиот пакет POLYMATH, ќе се добијат следниве резултати:

$$X=70\%=0{,}7;\quad t_r=2267\,\text{s}=37{,}783\ \text{min};\quad T_{X=0{,}7}=567{,}5\,\text{K}.$$

Извештај и резултати од примена на солверот:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0	0	2267	2267
X	0	0	0.7001029	0.7001029
T	613	567.49331	613	567.49331
k	0.0040239	2.134E-04	0.0040239	2.134E-04

ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user

[1] d(X)/d(t) = k*(1-X)

Explicit equations as entered by the user

[1] T = 613-65*X

[2] k = 0.0167*exp(35.2-22450/T)

в) Кога реакторот работи со размена на топлина со константен топлински проток, неговата работа е *неизотермна неадијабатска*. Бидејќи ќе се доведува топлина, температурата ќе се менува – ќе опаѓа, но поблаго отколку за адијабатска работа. Ако топлинските протоци се високи, може да се случи температурата и да расте!

Равенката за дизајн е иста (равенката (44)), додека топлинскиот биланс ќе биде претставен со равенката (91):

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_s + (-\Delta H_r)(-r_A)V}{V\rho_{\text{смеса}}\widetilde{C}_{P,\text{смеса}}}. \tag{91}$$

Израз за топлинскиот проток што се додава кон реакционата смеса не е потребен, бидејќи е константен. Овој член во равенката се појавува со нумеричка вредност која ќе варира во рамките $\dot{Q} = 1{,}261 - 37{,}95$ kcal/s.

Конечната форма на топлинскиот биланс (91) ќе ја добиеме со соодветни замени:

$$dT = \frac{\dot{Q}}{m_{\text{смеса}}\,\widetilde{C}_{P,\text{смеса}}}dt + \frac{(-\Delta H_r)n_{Ao}}{m_{\text{смеса}}\,\widetilde{C}_{P,\text{смеса}}}dX;$$

$$n_{Ao} = m_{Ao}/M_A;\ m_{Ao} = m_{\text{смеса}} = 227\,\text{kg};\ M_A = 385;$$

$$dT = \frac{\dot{Q}}{m_{\text{смеса}}\,\widetilde{C}_{P,\text{смеса}}}dt + \frac{(-\Delta H_r)}{M_A\,\widetilde{C}_{P,\text{смеса}}}dX;$$

$$dT = \frac{\dot{Q}}{227\cdot 0{,}6}dt + \frac{(-15000)}{385\cdot 0{,}6}dX;$$

$$dT = \frac{\dot{Q}}{136{,}2}dt - 65\,dX.$$

Оваа равенка може да се решава на различни начини, на пример да се изврши интегрирање и да се комбинира со равенката за дизајн (44). Го избираме овој начин, односно да решаваме систем од една диференцијална и една алгебарска равенка:

$$\frac{dX}{dt} = k(T)(1-X)$$

$$T = T_o + \frac{\dot{Q}}{136{,}2}t - 65\,X.$$

Овие равенки се внесуваат во солверот за диференцијални равенки во POLYMATH. За константен топлински проток од $\dot{Q}$ = 12,61 kcal/s се добиваат следниве резултати:

$$X = 70\% = 0{,}7;\quad t_r = 449\,\text{s} = 7{,}48\,\text{min};$$

$$T_{\min} = 604{,}26\,\text{K};\quad T_{X=0,7} = 609{,}04\,\text{K}.$$

Извештај и резултати од примена на солверот:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0	0	449	449
X	0	0	0.7006242	0.7006242
T	613	604.26106	613	609.03683
k	0.0040239	0.0023693	0.0040239	0.0031706

ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user

[1] d(X)/d(t) = k*(1-X)

Explicit equations as entered by the user

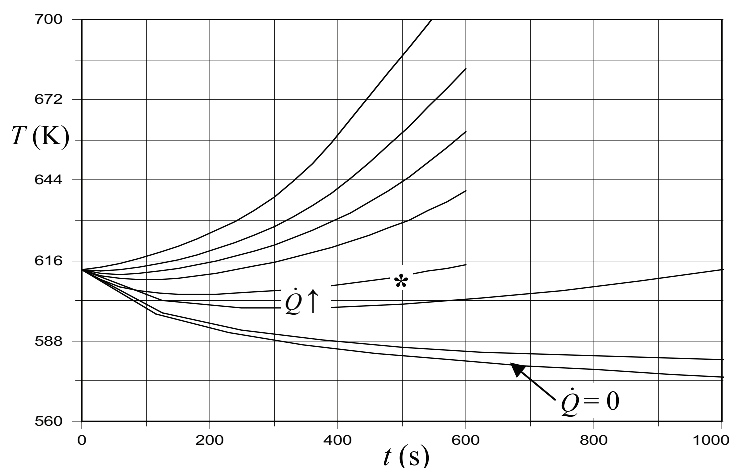
```
[1]  T = 613+0.0926*t-65*X
[2]  k = 0.0167*exp(35.2-22450/T)
```

Како што се гледа од добиените резултати, зависноста на температурата од времето покажува крива со минимум: ова значи дека реакционата смеса прво се лади до $T_{\min}$ = 604,26 K (со реакцијата се троши повеќе топлина отколку што се додава), а потоа се загрева до T = 609,04 K (се додава повеќе топлина отколку што се троши со реакцијата).

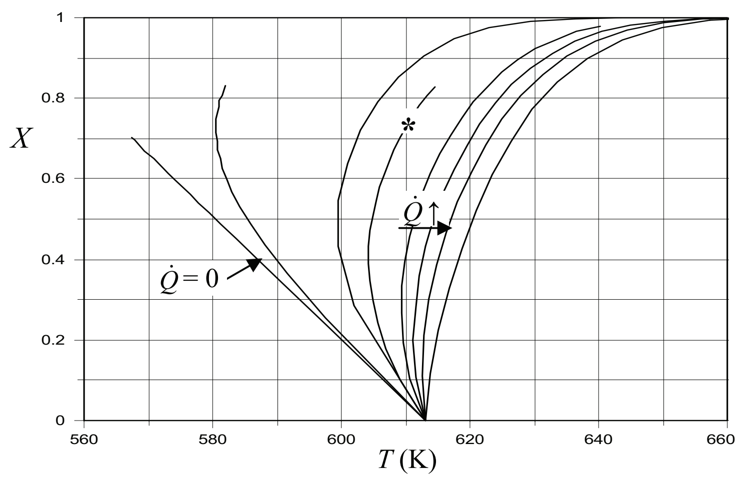
Со замена на други вредности за константен топлински проток (во назначениот интервал) ќе се добијат други вредности за времето на реакцијата за иста конверзија. Исто така, различни ќе бидат и патиштата по кои ќе се менуваат температурата и конверзијата.

Збирните резултати: зависностите $T(t)$, $X(t)$ и операционите линии $X(T)$ се дадени на графиците што следат.

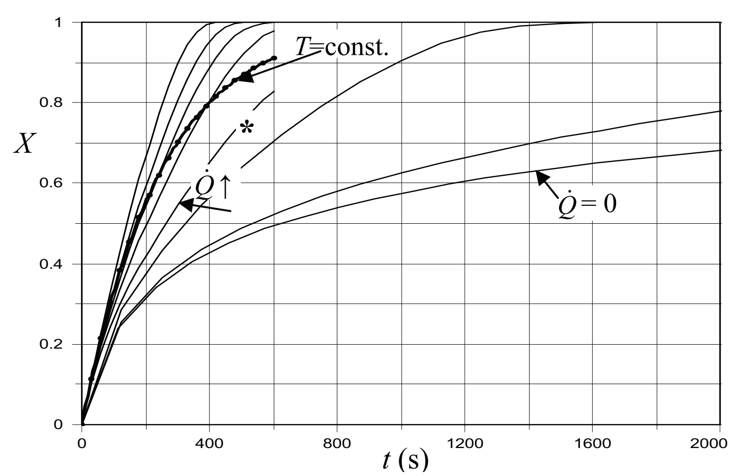
Кривите обележени со ѕвездичка се однесуваат на топлински проток од $\dot{Q}$ = 12,61 kcal/s. Како што може да се види од секоја слика, ова е топлински проток што е сосема доволен да се надмине ендотермниот ефект (ладење) од реакцијата. По 40% конверзија температурата почнува да расте.



Зависност T(t)



Операциони линии X(T)



Зависност X(t)

г) Споредба на резултатите

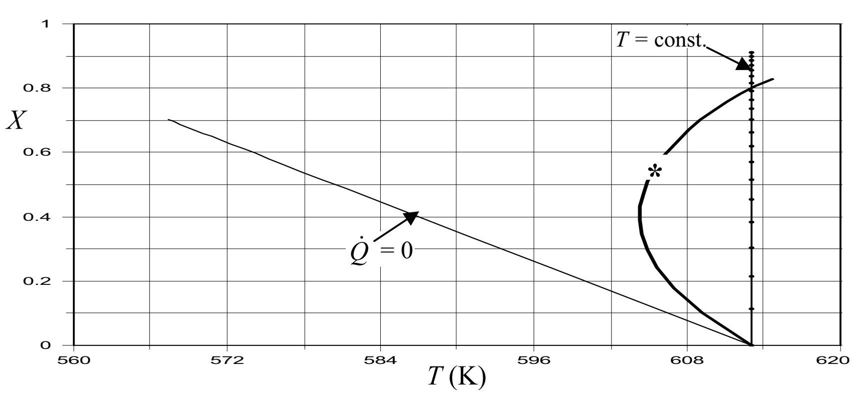
За споредба на времето потребно за постигнување 70% конверзија при различните топлински протоци, вклучувајќи ги и адијабатската и изотермната работа на реакторот, ќе го анализираме графикот $X(t)$.

Јасно е дека времето потребно за реакција расте во насоката на адијабатската работа. Колку е топлинскиот проток повисок, времето на реакцијата се намалува, дури станува и пократко отколку за изотермна работа. Ова се случува за топлински протоци $\dot{Q}$ > 25 kcal/s. Еве ги времињата потребни за постигнување 70% конверзија (прочитани од графикот):

$\dot{Q}$ (kcal/s)	t (s / min)
0 (адијабатска работа)	2267/37,783
1,261	1380/23
8	600/10
12,61 (*)	449/7,48
20,61	330/5,5
25,61	280/4,67
30,61	246/4,01
37,95	210/3,5
Изотермна работа	301/5

Висината на топлинскиот проток се нагодува со правилен избор на големината на грејачот. За големината на грејачот ќе одлучува промената на температурата или времето на реакцијата.

На следнава слика се претставени операциони линии само за изотермна, адијабатска и работа со размена на топлина со избран топлински проток од $\dot{Q}$ = 12,61 kcal/s:



Споредба на резултатите

Решението б) со примена на Simpson-овото еднотретинско правило

Интеграционата формула (137) ја применуваме на следниов начин:

$$t_r = \int_0^{0,7} \frac{dX}{k(T)(1-X)} = \int_0^{0,7} f(X,T)dX = \frac{h}{3}\left[f(X_o,T_o) + 4f(X_1,T_1) + f(X_2,T_2)\right]$$

$$f(X,T) = \frac{1}{k(T)(1-X)};\quad h = \frac{X_2 - X_o}{2} = \frac{0,7-0}{2} = 0,35;$$

$$X_1 = X_o + h = 0 + 0,35 = 0,35;\ X_2 = X_o + 2h = 0 + 2\cdot 0,35 = 0,7.$$

Со равенката на топлинскиот биланс за сите три точки се пресметува температурата, а потоа и брзинската константа. Податоците се дадени во следнава табела:

X	$X_o = 0$	$X_1 = 0,35$	$X_2 = 0,7$
$T = 613 - 65\,X$	613	590,25	567,5
$k(T) = 0,0167\exp(35,2 - 2450/T)$	0,004	0,00098	0,000213

Следно е да се пресметаат податоците за функцијата $f(X,T)$:

$$f(X_o,T_o) = \frac{1}{0,004(1-0)} = 250$$

$$f(X_1,T_1) = \frac{1}{0,00098(1-0,35)} = 1570$$

$$f(X_2,T_2) = \frac{1}{0,000213(1-0,7)} = 15650$$

и на крајот да се пресмета вредноста на интегралот, односно времето на реакција за 70% конверзија на реактантот:

$$t_r = \frac{0,35}{3}\left[250 + 4\cdot 1570 + 15650\right] = 2587,6\ \text{s} = 43,13\,\text{min}.$$

Овој резултат се споредува со решението под б). Секако, резултатот добиен со примена на солверот за диференцијални равенки е точниот резултат!

Задача 2

Шаржен реактор и CSTR со иста производност

Реакцијата $A+B \rightarrow C$, во течна фаза, се изведува изотермно во шаржен реактор и во CSTR. Реакцијата е од прв ред во однос на секој реактант. Константата на брзина на реакцијата на 25 °C има вредност $k_A = 9{,}92 \times 10^{-3}$ (l/mol)/s.

а) Да се определи потребниот волумен на шаржен реактор со кој ќе се остварува производство од 175 (mol *C*)/h, со 90% искористување на реактантот *A*. Почетните концентрации на реактантите се еднакви и изнесуваат по 0,15 mol/l. Времето на помошните операции е 30 min.

б) Ако почетните концентрации во шаржниот реактор се влезни концентрации во CSTR, колкав треба да биде волуменот на CSTR за тој да обезбеди иста производност со ист степен на конверзија како во шаржниот реактор?

Решение:

а) За да го определиме *волуменот на шаржен реактор* кој ќе може да го обезбеди зададеното производство, прво треба да се пресмета времето на реакцијата за 90% конверзија на реактантот *A*, а бидејќи двата реактанта се со исти стехиометриски коефициенти и исти почетни концентрации, значи и 90% конверзија на двата реактанта. Сепак, пресметките што ќе ги покажеме ќе бидат базирани на реактантот *A*.

Со решавање на равенката за дизајн на шаржен реактор се пресметува времето на реакција за зададена/сакана конверзија на реактантот. Ја избираме равенката за дизајн во интегрален облик, равенката (45)

$$t_r = C_{Ao} \int_{Xo}^{X} \frac{dX}{(-r_A)} .$$

Следно е брзинскиот израз да се претстави преку конверзијата. Бидејќи стехиометријата е едноставна, нема да составуваме стехиометриска таблица! Од прилогот 6 ќе ја користиме табелата 4 по нејзината лева страна:

$$C_A = C_{Ao}(1-X);$$

$$C_B = C_{Ao}(\theta_B + \nu_{B/A}X); \;\; \theta_B = \frac{n_{Bo}}{n_{Ao}} = 1; \; C_B = C_{Ao}(1-X).$$

Брзинскиот израз преку конверзија ќе изгледа вака:

$$(-r_A) = k_A C_A C_B = k_A C_{Ao}^2 (1-X)^2,$$

додека равенката за дизајн вака:

$$t_r = C_{Ao} \int_{Xo}^{X} \frac{dX}{(-r_A)} = C_{Ao} \int_{0}^{X} \frac{dX}{k_A C_{Ao}^2 (1-X)^2}.$$

За изотермна работа на реакторот равенката што треба да се реши е:

$$t_r = \frac{1}{k_A C_{Ao}} \int_{0}^{0{,}9} \frac{dX}{(1-X)^2}.$$

Интегралот може да се реши аналитички со примена на табличните интеграли во прилогот:

$$t_r = \frac{1}{k_A C_{Ao}} \frac{X}{(1-X)} = \frac{1}{9{,}92 \times 10^{-3} \times 0{,}15} \times \frac{0{,}9}{(1-0{,}9)} = 6050\,\mathrm{s} = 1{,}68\,\mathrm{h}.$$

Потребниот волумен на реакторот со кој ќе се постигне зададеното производство го пресметуваме со примена на изразот:

$$V = \frac{(-\nu_A)}{\nu_C} \frac{Pr(C)}{C_{Ao} X} t_{\text{циклус}}. \tag{51}$$

Сега ги заменуваме податоците за стехиометриските коефициенти, за производноста, за почетната концентрација на A, за степенот на конверзија ($X = 0{,}9$) и за времето на еден циклус, $t_{\text{циклус}} = t_r + t_{\text{пом.операции}} = (1{,}68 + 0{,}5)\ \mathrm{h}$. За волуменот на реакторот ќе ја добиеме следнава вредност:

$$V = \frac{1}{1} \frac{175}{0{,}15 \times 0{,}9} (1{,}68 + 0{,}5) = 2830\,\text{литри} = 2{,}83\,\mathrm{m}^3.$$

Резултатот е дека со еден шаржен реактор со волумен од $V = 2,83$ m^3, со континуирана работа (без паузи помеѓу две шаржи), ќе се обезбеди производство од 175 (mol C)/h. Дали шаржен реактор со ваков волумен е голем или сепак може да се конструира и да обезбедува идеално мешање, е друго прашање.

б) Потребниот *волумен на CSTR* во кој ќе се случува иста реакција под исти услови, со иста излезна конверзија на реактантот и со иста производност, ќе се пресмета со примена на равенката за дизајн на CSTR (73):

$$V_{CSTR} = \frac{F_{Ao} X_{\text{излез}}}{(-r_A)_{\text{излез}}}. \tag{73}$$

За да ја употребиме равенката (73), ќе треба влезниот молски проток на реактантот да се замени со производноста (малку стехиометрија!), а брзинскиот израз преку степенот на конверзија:

$$Pr(C) = F_C = F_{Ao} X_{\text{излез}}.$$

$$(-r_A)_{\text{излез}} = k_A C_A C_B = k_A C_A^2 = k_A C_{Ao}^2 (1-X)^2.$$

Комбинирајќи со равенката (73), за волуменот на реакторот се добива:

$$V_{CSTR} = \frac{F_{Ao} X_{\text{излез}}}{(-r_A)_{\text{излез}}} = \frac{Pr(C)}{k_A C_{Ao}^2 (1-X)^2};$$

$$V_{CSTR} = \frac{(175\ (\text{mol}\,C/\text{h})/3600)(\text{mol}\,C/\text{s})}{9,92 \cdot 10^{-3}\,((\text{l/mol})/\text{s})\ 0,15^2 (1-0,9)^2 (\text{mol/l})^2};$$

$$V_{CSTR} = 21778 \text{ литри} = 21,778 \text{ m}^3.$$

На крајот ќе ги пресметаме молскиот проток на реактантот A и волуменскиот проток на смесата на влезот во CSTR:

$$F_{Ao} = \frac{Pr(C)}{X} = \frac{175}{0,9} = 194,44 \text{ mol/h},$$

$$\upsilon_o = F_{Ao}/C_{Ao} = 194,44/0,15 = 1296,3 \text{ l/h} = 0,36 \text{ l/s}.$$

Задача 3

Шаржен реактор со променлив волумен

Реакцијата $A \rightarrow B + C$, во гасна фаза, се изведува изотермно на 25 °C и на константен притисок во шаржен реактор со променлив волумен. Почетниот волумен на реакторот е 10 литри. Реакцијата е од втор ред во однос на реактантот A, со брзинска константа $k_A = 0{,}023$ (l/mol)/s на 25 °C.

Да се определи времето потребно за 75% конверзија на почетните 5 молови A.

Решение:

За да го пресметаме времето на реакцијата за X = 75%, ќе ја избереме равенката за дизајн (48), бидејќи таа е изведена за услови на константни температура и притисок:

$$t_r = C_{Ao} \int_{X_o}^{X} \frac{dX}{(-r_A)(1+\varepsilon X)}. \tag{48}$$

Во равенката (48) промената на волуменот со текот на реакцијата е веќе внесена, но треба и брзинскиот израз да се искаже преку степенот на конверзија. Треба да составиме стехиометриска таблица или пак да ја употребиме табелата 6, нејзината десна страна:

$$C_A = \frac{n_A(X)}{V(X)};\ T = \text{const.},\ P = \text{const.}:$$

$$C_A = \frac{n_{Ao}(1-X)}{V_o(1+\varepsilon X)} = C_{Ao}\frac{(1-X)}{(1+\varepsilon X)};$$

$$\varepsilon = y_{Ao}\frac{\Sigma \nu_i}{(-\nu_A)} = 1 \times \frac{1}{1} = 1;\ C_A = \frac{C_{Ao}(1-X)}{(1+X)}.$$

Брзинскиот израз како зависност од степенот на конверзија е:

$$(-r_A) = k_A C_A^2 = k_A C_{Ao}^2 \frac{(1-X)^2}{(1+X)^2}.$$

Во равенката за дизајн (48) ги заменуваме брзинскиот израз и границите на интегралот $t = 0,\ X = X_o = 0;\ t = t_r,\ X = 0{,}75$:

$$t_r = C_{Ao} \int_{X_o}^{X} \frac{dX}{(-r_A)(1+\varepsilon X)} = C_{Ao} \int_{0}^{0,75} \frac{dX}{\dfrac{k_A C_{Ao}^2 (1-X)^2}{(1+X)^2}(1+X)}$$

$$t_r = \frac{1}{k_A C_{Ao}} \int_{0}^{0,75} \frac{(1+X)}{(1-X)^2} dX .$$

Вредноста на брзинската константа е позната, додека почетната концентрација на A е: $C_{Ao} = n_{Ao}/V_o = 5/10 = 0{,}5$ mol/l. Останува да се реши интегралот, на пример, со табличните интеграли од прилогот. Се добива: $t_r\big|_{X=0,75} = 400$ s.

Задача 4

Шаржен реактор – пресметка на број шаржи

Специјалната хемикалија C се произведува во шаржен реактор, во течна фаза, на собна температура. Реакцијата е иреверзибилна, со стехиометрија и кинетика,

$$2A + B \rightarrow 2C$$

$$(-r_A) = 0{,}1236\, C_A C_B + 35{,}853\, C_A C_B^2 \quad \text{(mol/l)/min}.$$

Потребно е за еден ден да се произведат 2 kg од продуктот C (M_C = 250). На располагање е еден шаржен реактор со работен волумен од 20 литри.

Реакцијата започнува со 20 литри раствор со еднакви количини на реактантите A и B, $n_{Ao} = n_{Bo}$= 1 mol. Молекулските маси на реактантите се: M_A = 170; M_B = 160.

Ако се дозволи реакцијата да се одвива до 65% конверзија на реактантот A, да се одговори на следниве прашања:

а) Колку шаржи ќе бидат потребни за да се произведе бараната количина од продуктот C?

б) Дали за еден ден може да се произведе бараната количина C?

Решение:

Пред да се одговори на поставените прашања, прво се пресметува потребното време на реакција за 65% конверзија на реактантот A. За тоа е потребна равенката за дизајн на шаржен реактор. За реакција во течна фаза, односно константен волумен на реакционата смеса, ја избираме равенката (45):

$$t_r = C_{Ao} \int_0^{0,65} \frac{dX}{(-r_A)} \tag{45}$$

Следниот чекор е брзинскиот израз да се претстави преку конверзијата. Ќе ја составиме следнава стехиометриска таблица:

	n_{io}	$n_i(\xi)$	$n_i(X)$	$C_i(X) = n_A(X)/V$
A	$n_{Ao} = 1$ mol	$n_{Ao} - 2\xi$	$n_A = n_{Ao}(1 - X)$ $n_{Ao}X = 2\xi$	$C_A = C_{Ao}(1-X)$ $C_{Ao} = n_{Ao}/V =$ 1/20 $C_{Ao} = C_{Bo} =$ 0,05 mol/l
B	$n_{Bo} = n_{Ao} =$ 1 mol	$n_{Bo} - \xi$	$n_B = n_{Ao}(1 - X/2)$	$C_B = C_{Ao}(1 - X/2)$
C	0	2ξ	$n_C = n_{Ao}X$	$C_C = C_{Ao}X$

Молските концентрации на реактантите се заменуваат во брзинскиот израз:

$$(-r_A) = 0,1236\, C_{Ao}^2 (1 - X)(1 - X/2) + 35,853\, C_{Ao}^3 (1 - X)(1 - X/2)^2;$$

$$C_{Ao} = 0,05\,\text{mol/l};$$

$$(-r_A) = 0,0001545(1 - X)(2 - X) + 0,00112(1 - X)(2 - X)^2.$$

Сега равенката за дизајн (45) се комбинира со брзинскиот израз и се избира метод за решавање на интегралот: аналитички или нумерички! Ако пак се користи солвер за диференцијални равенки, тогаш равенката за дизајн се применува во нејзината диференцијална форма:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{(-r_A)}{C_{Ao}}.$$

Решението е: $t_r = 17\,\text{min} = 0,2833\ \text{h}$.

а) *Бројот на шаржите* кој ќе го обезбеди бараното производство може да се пресмета од количината на продуктот што ќе се произведе со една шаржа, односно за време на реакција од $t_r = 0{,}2833$ h. Количините на реактантите и на продуктот се:

$$n_A = n_{Ao}(1 - X) = 1{,}0(1 - 0{,}65) = 0{,}35 \text{ mol},$$

$$n_B = n_{Ao}(1 - X/2) = 1{,}0(1 - 0{,}65/2) = 0{,}675 \text{ mol},$$

$$n_C = n_{Ao}X = 1{,}0 \cdot 0{,}65 = 0{,}65 \text{ mol}.$$

Значи, со една шаржа, односно за време на реакција од $t_r = 0{,}2833$ h, ќе се произведат:

$$n_C = 0{,}65 \text{ mol}\,C \;\Rightarrow\; 0{,}65 \cdot M_C = 0{,}65 \cdot 250 = 162{,}5 \text{ g}\,C = 0{,}1625 \text{ kg}\,C.$$

Бидејќи треба да се произведат 2 kg C, ќе бидат потребни:

$$\frac{2 \text{ kg}}{0{,}1625 \text{ kg/шаржа}} = 12{,}3 \text{ шаржи}.$$

б) Дали за еден ден може да се произведе бараната количина C? Одговорот на ова прашање може да се добие ако е познато времето на една шаржа или времето на помошните операции. Овој податок ќе го процениме вака: времето на реакцијата е помалку од половина час, реакцијата е во раствор и се изведува на собна температура, волуменот на смесата во реакторот е само 20 литри! Ова значи дека времето за полнење и празнење на реакторот ќе биде кусо, а тоа што ќе го определи времето на помошните операции ќе биде времето за чистење на реакторот. Ако претпоставиме дека времето за помошните операции е помеѓу 1 и 1,5 час, тогаш времето на една шаржа би било:

$$t_{\text{шаржа}} = t_r + t_{\text{пом. опер.}} = 0{,}2833 + (1 \text{ до } 1{,}5) < 2 \text{ h}.$$

За еден ден со еден реактор би можеле да се изведат

$$(24/2) = 12 \text{ шаржи}.$$

Оттука следува дека *за еден ден ќе може да се произведе бараната количина продукт C*.

Задача 5

Адијабатски шаржен реактор со претходно загревање на реактантот

Иреверзибилна ендотермна реакција со кинетика од трет ред се изведува во шаржен реактор. На почетокот во реакторот се додава само реактантот A во количина од n_{Ao} = 10,2 kmol. Оваа количина е соодветна на волумен на смесата од $V_{\text{смеса}}$ = 1 m^3 со густина $\rho_{\text{смеса}}$ = 950 kg/m^3. Температурата од која започнува адијабатската работа на реакторот е T = 400 °C. Течната фаза претходно се загрева до таа температура, за кое време сепак се случува реакција до досег кој е соодветен на 10% конверзија на реактантот.

Да се пресмета времето на адијабатската работа на реакторот за постигнување 70% односно 75% конверзија на реактантот A.

Познати се следниве податоци:

– стехиометрија и кинетика:

$$3A+2B \rightarrow C\,; \quad (-r_A)=k(T)\,C_A^3 \ \ (\text{kmol/m}^3)\text{/s}\,;$$

$$k(T) = 148{,}4\exp(-5033/T)\ (\text{m}^3\text{/kmol})^2\text{/s};\ T(\text{K}),$$

– топлина на реакцијата и специфична топлина:

$$\Delta H_r = 25000 \text{ kcal/kmol};\ \widetilde{C}_{P,\text{смеса}} = 0{,}59 \text{ kcal/(kg K)}.$$

Решение:

Тоа што треба да се изработи во оваа задача е пресметка на адијабатски шаржен реактор со почетен услов t = 0; X = 0,1! За тоа се потребни:

1) Равенка за дизајн на шаржен реактор, на пример (45):

$$t_r = C_{Ao}\int_{0,1}^{0,75}\frac{dX}{(-r_A)}.$$

2) Кинетички израз:

$$(-r_A) = k(T)\,C_A^3 = 148{,}4\exp(-5033/T)\,C_{Ao}^3(1-X)^3.$$

Конечната форма на брзинскиот израз се добива со замена на нумеричката вредност за почетната концентрација на реактантот:

$$C_{Ao} = \frac{n_{Ao}}{V} = \frac{10,2}{1} = 10,2 \text{ kmol/m}^3 ,$$

$$(-r_A) = 1,575 \cdot 10^5 \exp(-5033/T)(1-X)^3 .$$

3) Топлински биланс на реакторот, равенката (111):

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(-\Delta H_r)(-r_A)V}{V\rho_{\text{смеса}}\widetilde{C}_{P,\text{смеса}}} .$$

Равенката на топлинскиот биланс се комбинира со равенката за дизајн (44) и се заменуваат зададените нумерички вредности за својствата на смесата. Се добива равенката:

$$1\,\text{m}^3 \cdot 950\,\text{kg/m}^3 \cdot 0,59\,\text{kcal/(kg K)}\,\frac{dT}{dt} = -25000\,\text{kcal/Kmol} \cdot n_{Ao}\,\frac{dX}{dt} ;$$

$$T - T_o = -44,603 \cdot 10,2(X - X_o)$$

$$T = 673 - 454,95(X - 0,1) .$$

За решавање на комбинираниот систем од равенката за дизајн, топлинскиот биланс и брзинскиот израз, може да се користи, на пример, интеграционата формула Simpson-ово 1/3 правило или друга формула за нумеричка интеграција, или пак да се користи солвер за диференцијални равенки. За конверзијата од 70% е покажана примената на интеграционата формула, додека за конверзијата од 75% е покажана примената на солверот за диференцијални равенки од POLYMATH:

***X* = 70% :**

Равенката за дизајн (45), со примена на Simpson-овото 1/3 правило (равенката (137)), се решава на следниов начин:

$$\frac{t_r}{C_{Ao}} = \int_{0,1}^{0,70} f(X,T)dX = \frac{h}{3}\left[f(X_o,T_o) + 4 \cdot f(X_1,T_1) + f(X_2,T_2)\right]$$

$$h = \frac{0,7-0,1}{2} = \frac{0,6}{2} = 0,3; \quad X_o = 0,1; \quad X_1 = 0,4; \quad X_2 = 0,7;$$

$$f(X,T) = \frac{1}{(-r_A)} = \frac{1}{1{,}575 \cdot 10^5 \exp(-5033/T)(1-X)^3}$$

$$T = 673 - 454{,}95(X - 0{,}1)$$

$$f(X_o, T_o) = f(0{,}1;\ 673) = 0{,}0154$$

$$f(X_1, T_1) = f(0{,}4;\ 536{,}5) = 0{,}348$$

$$f(X_2, T_2) = f(0{,}7;\ 400) = 68{,}38$$

$$\frac{t_r}{C_{Ao}} = \int_{0,1}^{0,70} f(X,T)dX = \frac{0{,}3}{3}\left[0{,}0154 + 4 \cdot 0{,}348 + 68{,}38\right] = 6{,}978$$

$$t_r = C_{Ao} \int_{0,1}^{0,70} f(X,T)dX = 10{,}2 \cdot 6{,}978 = 79{,}18\,\text{s.}$$

***X* = 75% :**

Равенката за дизајн во диференцијален облик,

$$\frac{dX}{dt} = \frac{(-r_A)}{C_{Ao}}$$

сега ќе ја решиме со примена на солверот за диференцијални равенки од POLYMATH. Резултатите, извештајот и графичкиот приказ на зависноста $X(t)$ се следните:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0	0	103.3	103.3
X	0.1	0.1	0.7500187	0.7500187
T	673	377.27398	673	377.27398
CAo	10.2	10.2	10.2	10.2
R	64.886819	0.0039566	64.886819	0.0039566
Y	0.0154115	0.0154115	252.74092	252.74092

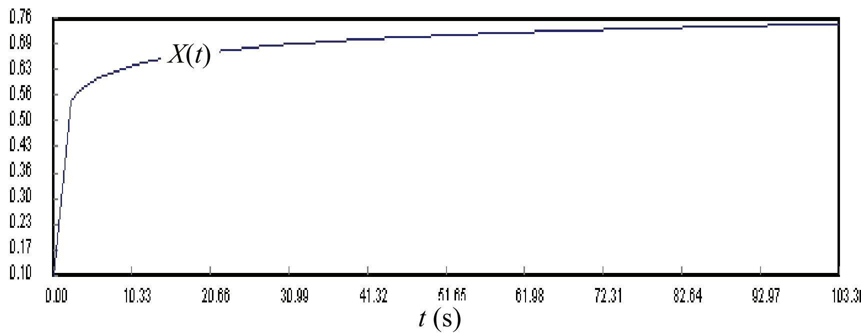
ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user

[1] d(X)/d(t) = R/CAo

Explicit equations as entered by the user

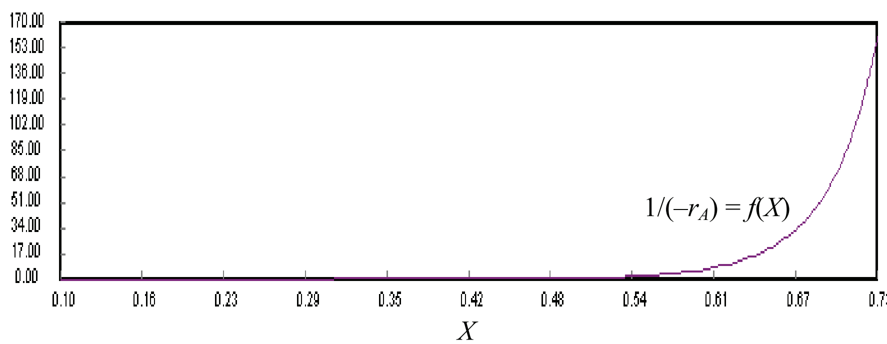
```
[1] T = 673-454.95*(X-0.1)
[2] CAo = 10.2
[3] R = 1.575*(10^5)*exp(-5033/T)*(1-X)^3
[4] Y = 1/R
```



Како што се гледа од резултатите, за 75% конверзија на реактантот со адијабатска работа на реакторот ќе бидат потребни 103,3 s. Од графикот $X(t)$ за времето на реакција за постигнување 70% конверзија се чита вредноста $t_r = 33$ s!

Во врска со реакцијата може да се заклучи дека конверзијата расте само кусо време по започнување на адијабатската работа на реакторот. Ова е резултат на наглото опаѓање на температурата.

Во врска со применетите методи за решавање на равенката за дизајн се доби значителна разлика помеѓу резултатите. Ова се припишува на едноставната интеграциона формула и на карактерот на зависноста $[1/(-r_A) = f(X)]$,



Задача 6

Естерификација на оцетна киселина со етанол во изотермен шаржен реактор

Потребно е да се дизајнира шаржен реактор за производство на 50 тони на ден етилацетат (E). Реакцијата на естерификација на оцетна киселина (A) со етанол (B) се одвива во воден раствор, изотермно на 100 °C. Почетниот раствор содржи 23% mas. киселина и 46% mas. алкохол. Стехиометријата на реакцијата и брзинскиот израз (на температура на која се одвива реакцијата) се:

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \leftrightarrows CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

$$(A + B \leftrightarrows E + C)$$

$$(-r_A) = 7{,}93 \cdot 10^{-6}\left(C_A C_B - \frac{C_E C_C}{2{,}93} \right)\ (\mathrm{kmol/m^3})/\mathrm{s}.$$

Времето за помошните операции е 1 час. Густината на реакционата смеса е $\rho = 1020\ \mathrm{kg/m^3}$. Дозволено ниво на одвивање на реакцијата е 35% конверзија на реактантот A.

Да се пресмета волуменот на шаржниот реактор со кој ќе се обезбеди зададената производност.

Решение:

Бидејќи реакцијата е во течна фаза и се изведува изотермно, сè што е потребно за дизајнот на изотермен шаржен реактор е равенката за дизајн и брзинскиот израз преку конверзијата. Се тргнува од дефинирање на почетната состојба, а потоа на изразите за молските концентрации преку конверзијата. Тие податоци се поместени во стехиометриската таблица.

За изразување на степенот на конверзија е избрана киселината бидејќи таа е во кусок:

$$C_{Ao}/C_{Bo} = 3{,}91/10{,}2 = 0{,}383: X = X_A = \frac{C_{Ao} - C_A}{C_{Ao}} \Rightarrow C_A = C_{Ao}(1 - X).$$

Брзинскиот израз преку степенот на конверзија е:

$$(-r_A) = 7{,}93 \cdot 10^{-6}\left(C_{Ao}(1 - X)(C_{Bo} - C_{Ao}X) - \frac{1}{2{,}93}(C_{Ao}X)(C_{Co} + C_{Ao}X) \right).$$

	M_i	$C_{io}=\frac{\%(\mathrm{w/w})}{100}\frac{1}{M_A}\rho_{\text{смеса}}$ kmol/m^3	$C_i(X)$
A	M_A=60	$C_{Ao}=\frac{23}{100}\frac{1}{60}1020=3{,}91$	$C_A=C_{Ao}(1-X)$
B	M_B=46	$C_{Bo}=\frac{46}{100}\frac{1}{46}1020=10{,}2$	$C_B=C_{Bo}-C_{Ao}X$
E	M_E=88	$C_{Eo}=0$	$C_E=C_{Ao}X$
C (вода)	M_C=18	$C_{Co}=\frac{(100-23-46)}{100}\frac{1}{18}1020=17{,}567$	$C_C=C_{Co}+C_{Ao}X$

Понатаму равенката за дизајн на шаржен реактор, на пример (45),

$$t_r=C_{Ao}\int_0^{0,35}\frac{dX}{(-r_A)},$$

се комбинира со брзинскиот израз и се избира метод за нејзино решавање. Резултатот е: t_r = 7200 s = 2 h.

На крајот, волуменот на реакторот ќе го пресметаме преку зададената производност, односно со примена на равенката (51):

$$V=\frac{Pr(E)\,t_{\text{циклус}}}{C_{Ao}X}$$

$$Pr(E)=\frac{50000}{24\cdot 88}=23{,}674\ \text{kmol/h}$$

$$t_{\text{циклус}}=t_r+t_{\text{пом.опер.}}=2+1=3\ \text{h};\ \ X=0{,}35$$

$$V=\frac{23{,}674\cdot 3}{3{,}91\cdot 0{,}35}=51{,}9\ \text{m}^3.$$

Овој резултат покажува дека 50 тони етилацетат ќе се произведат за еден ден со еден шаржен реактор со волумен од 51,9 m^3 со реализирани $24/3=8$ циклуси или шаржи.

Ако шаржен реактор со ваков волумен е голем, тогаш ќе се применат повеќе помали реактори кои ќе работат истовремено и на ист начин како реакторот од 51,9 m^3!

Задача 7

Полимеризација на стирен во изотермен шаржен реактор

Полимеризација на стирен во присуство на иницијаторот алкиллитиум се изведува изотермно во шаржен реактор на 20 °C. Брзинскиот израз е линеарна зависност од концентрацијата на стиренот (реактантот A):

$$(-r_A) = 0{,}0387\,C_A \text{ (mol/l)/min}.$$

Реакцијата е егзотермна и како медиум за ладење се користи вода. Во едната варијанта се зема дека водата во обвивката околу реакторот е идеално мешана (реакторот е потопен во водата!), додека во другата варијанта водата струи низ змиевник кој е потопен во реакционата смеса во реакторот, а реакторот е со одлична изолација.

Врз база на податоците што следат,

а) за варијантата со обвивка да се определат влезната температура на водата за ладење и временската промена на влезниот проток и излезната температура на водата, за да се обезбеди изотермната работа на реакторот, додека

б) за варијантата со змиевник, за избран константен проток на водата да се определат временските промени на влезната и излезната температура на водата за ладење.

в) Да се пресмета вкупната количина топлина што ќе се размени помеѓу реакционата смеса и водата за ладење во текот од 1 час.

Податоци:

C_{Ao} = 2 mol/l, почетна концентрација на стирен во растворот,
$V_{\text{смеса}}$ = 400 ml, волумен на реакционата смеса во реакторот,
$C_{P,\text{смеса}}$ = 0,42 (cal/g)/K, специфична топлина на реакционата смеса,
$C_{P,W}$ = 1 (cal/g)/K, специфична топлина на водата,
UA = 66,2 (cal/min)/K, производ од коефициентот на пренос на топлина и површината на топлинска размена,
ΔH_r = –16,6 kcal/mol, топлина на реакцијата по 1 мол стирен,
m_W = 100 g, маса на водата за ладење во обвивката,
w_W = 450 g/min, масен проток на водата за ладење во змиевникот.

Решение:

Само со примена на равенката за дизајн на шаржен реактор може да се определи времето на реакција за постигнување одреден степен на конверзија. Но за обезбедување изотермна работа е потребно да се пресмета системот за ладење (реакцијата е егзотермна) така да ја следи топлината што се ослободува или да се одведува толку топлина во единица време колку што се ослободува со реакцијата.

Најнапред да пресметаме колку е потребното време на реакцијата и каква е временската промена на концентрацијата на стиренот. Ја поставуваме и решаваме равенката за дизајн на шаржен реактор со константен волумен. Оваа равенка, во однос на реактантот, се добива од равенката (41) на следниов начин:

$$\frac{dn_A}{dt} = r_A V \quad (41) \quad \Rightarrow \quad \frac{d(n_A/V)}{dt} = \frac{dC_A}{dt} = r_A ,$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = (-r_A) \quad \Rightarrow \quad t_r \equiv t = -\int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{(-r_A)} . \tag{1}$$

Со оглед на линеарната кинетика, равенката за дизајн (1) се решава аналитички. За временската промена на концентрацијата на стиренот се добива зависноста:

$$-\frac{dC_A}{dt} = 0{,}0387\, C_A \quad \Rightarrow \quad -\ln\frac{C_A}{C_{Ao}} = 0{,}0387\, t ,$$

$$C_A = C_{Ao} \exp(-0{,}0387\, t) = 2\exp(-0{,}0387\, t) . \tag{2}$$

Изразот (2) се применува за секое време почнувајќи од $t = 0$. Ако земеме дека реакцијата ќе се одвива 1 h = 60 min, концентрацијата на стиренот и степенот на конверзија во однос на стиренот ќе бидат:

$$C_A = 2\exp(-0{,}0387 \cdot 60) = 0{,}196 \ \text{mol/l},$$

$$X = \frac{C_{Ao} - C_A}{C_{Ao}} = \frac{2 - 0{,}96}{2} = 0{,}902 = 90{,}2\%.$$

За да се определат условите на ладењето, потребни се топлинскиот биланс на реакторот и топлинскиот биланс на медиумот (водата), кои ќе се комбинираат со равенката за дизајн или со нејзиното решение.

а) Топлинскиот биланс на реакторот, за случај на размена на топлина со идеално мешан медиум, се добива од равенката (98):

$$\dot{Q} \equiv \dot{Q}(t) = UA(T_a - T) = \Delta H_r(-r_A)V \,. \tag{98}$$

Вредноста на топлината на реакцијата е позната, временската промена на брзината на реакцијата преку молската концентрација на реактантот е позната, а познат е и волуменот на реакторот: со решавање на равенката (98) би се добил израз за временската промена на топлинскиот проток. Сега сакаме да ги утврдиме условите на медиумот за ладење!

Користејќи го симболот „W“ наместо „a“, со замена на нумеричките вредности за топлината на реакцијата и со замена на брзинскиот израз преку концентрацијата на реактантот, ќе се добие равенка за временската промена на температурата на водата во обвивката:

$$UA(T - T_W) = (-\Delta H_r)(-r_A)V = (-\Delta H_r)(0{,}0387\,C_A)V \,, \tag{3}$$

$$66{,}2(T - T_W) = 16600 \cdot 0{,}0387 \cdot 0{,}4 \cdot 2 \cdot \exp(-0{,}0387 \cdot t) \,,$$

$$T_W = T - 7{,}76\exp(-0{,}0387 \cdot t) \,. \tag{4}$$

Во равенката (4) времето се заменува во минути, додека за температурата можеме да избираме $^{\circ}$C или K – температурните разлики се исти! За одржување на температурата на реакционата смеса на T = 20 $^{\circ}$C температурата на водата во обвивката мора да се менува на следниов начин:

$$T_W = 20 - 7{,}76\exp(-0{,}0387 \cdot t) \,. \tag{4}$$

t (min)	0	5	10	15	20	30	40	50	60
T_W ($^{\circ}$C)	12,24	13,60	14,73	15,66	16,42	17,57	18,35	18,88	19,24

Од табелата се гледа дека температурата на водата за ладење со времето расте, но постојано е пониска од температурата на реакционата смеса! Зголемувањето на температурата на водата е со сè помали температурни разлики, што се должи на временското намалување на ослободената топлина на реакцијата поради намалувањето на брзината на реакцијата. Со овие резултати се проценува температурата на водата за ладење на почетокот (или влезната температура): таа не смее да биде повисока од 12,24 °C!

Топлинскиот биланс (3), како непозната и зависно променлива од времето, ја содржи само температурата на водата за ладење. Таа зависност е определена – тоа е равенката (4). Следното е да се определи протокот на водата за ладење. Равенката која ја содржи оваа величина е топлинскиот биланс на медиумот. За применетите услови на размена на топлина тоа е равенката (99):

$$w_W C_{P,W}(T_W - T_{W,\text{влез}}) = UA(T - T_W) - m_W C_{P,W}\frac{dT_W}{dt}. \qquad (5)$$

Во равенката (5) се појавуваат 2 нови величини: проток на вода за ладење w_W и температура на вода на влезот $T_{W,\text{влез}}$. Од анализа на равенката произлегува дека една од овие величини треба да се одржува константна, а другата да се менува со времето. Обично влезната температура на водата се одржува константна, додека протокот на водата се контролира. За да се добие израз за протокот на водата како функција од времето, се извршуваат следниве операции: равенката (4) се заменува во равенката (5); се извршува диференцирање на равенката (4) и добиениот извод се заменува во равенката (5); на крајот се заменуваат сите нумерички вредности. Се добива следниов израз:

$$w_W = \frac{483{,}68\exp(-0{,}0387\cdot t)}{\left[(T - T_{W,\text{влез}}) - 7{,}76\exp(-0{,}0387\cdot t)\right]} = w_W(t). \qquad (6)$$

За да се реши равенката (6), потребна е вредноста за температурата на водата на влезот во обвивката. Како што видовме од решавањето на равенката (4), оваа температура не смее да биде повисока од 12,24 °C. За следна процена на оваа температура можеме да ја употребиме и равенката (6):

$$(T - T_{W,\text{влез}}) > 7{,}76\exp(-0{,}0387\cdot t),$$

$$T_{W,\text{влез}} < T - 7{,}76\exp(-0{,}0387\cdot t) < 20 - 7{,}76\exp(-0{,}0387\cdot t), \quad (7)$$

од што следува дека влезната температура треба да биде пониска од 12,24°C (ова е добиено со замената t = 0 во равенката (7)). Ако во равенката (6) се оди со оваа влезна температура, за протокот на водата ќе се добие бесконечно! Затоа за влезната температура се избира вредност, на пример:

$$T_{W,\text{влез}} < 12{,}24\ ^{\text{o}}\text{C} = 10\ ^{\text{o}}\text{C}\ .$$

Равенката (6) се решава со оваа избрана вредност за влезната температура на водата за ладење. Се добиваат резултати кои покажуваат како со времето треба да се контролира протокот на водата за ладење за да се обезбедат изотермни услови за полимеризација на стиренот:

t (min)	0	5	10	15	20	30	40	50	60
w_W (g/min)	217	124	70	48	35	20	12	8	5

Значи, протокот на водата со времето ќе се намалува затоа што топлината што треба да се одзема од реакционата смеса исто така ќе се намалува (поради намалувањето на брзината на реакцијата со времето). Ова изгледа вака: како да сме застанале покрај чешмата и вентилот го затегаме постепено!

Ако се занемари членот „акумулација“ во топлинскиот биланс (5), тогаш равенката (6) ќе изгледа вака:

$$w_W = \frac{513{,}71\exp(-0{,}0387\cdot t)}{\left[(T - T_{W,\text{влез}}) - 7{,}76\exp(-0{,}0387\cdot t)\right]} = w_W(t)\,, \qquad (6_1)$$

од што се гледа дека за протокот на водата би се пресметувале вредности за 513,71/483,68 = 1,062, односно за 6,2% поголеми од претходните. Ова е така затоа што топлината што би ја задржувала водата за ладење (членот акумулација) сега би требало да се одведува со дополнителна количина вода!

Варијантата со занемарена акумулација на топлина, изработена во POLYMATH, со извештај, резултати и графичко претставување е како што следи:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0	0	60	60
Ca	2	0.1961545	2	0.1961545
R	0.0774	0.0075912	0.0774	0.0075912
V	0.4	0.4	0.4	0.4
UA	66.2	66.2	66.2	66.2
T	20	20	20	20
Delta	1.66E+04	1.66E+04	1.66E+04	1.66E+04
Twvlez	10	10	10	10
Q	513.936	50.405422	513.936	50.405422
Tw	12.236616	12.236616	19.238589	19.238589
Ww	229.78282	5.4559655	229.78282	5.4559655

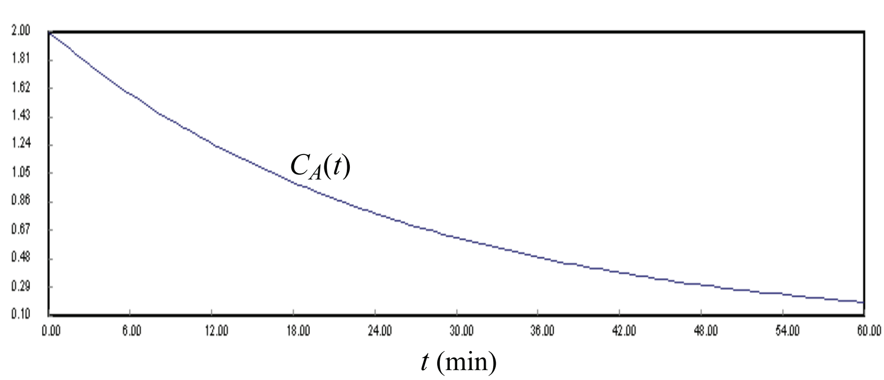
ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user

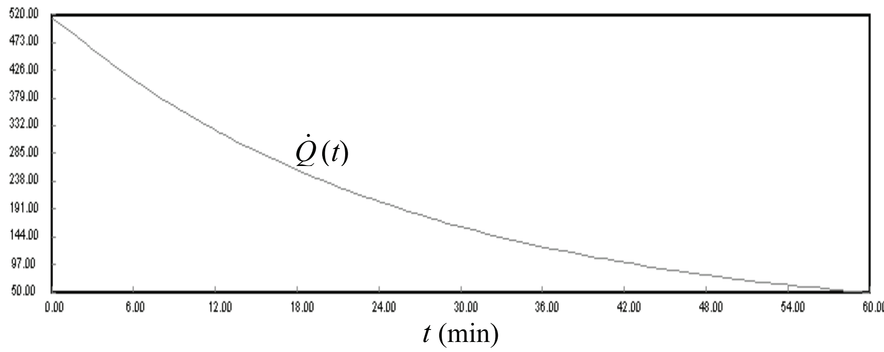
[1] d(Ca)/d(t) = -R

Explicit equations as entered by the user

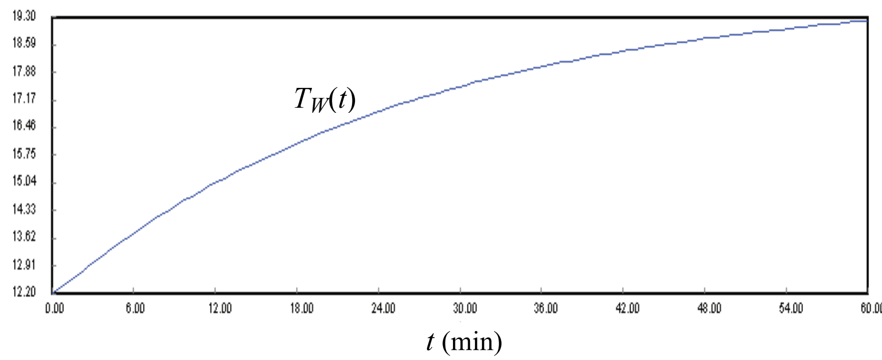
[1] R = 0.0387*Ca
[2] V = 0.4
[3] UA = 66.2
[4] T = 20
[5] Delta = 16600
[6] Twvlez = 10
[7] Q = Delta*R*V
[8] Tw = T-(Q/UA)
[9] Ww = (UA*(T-Tw))/(Tw-Twvlez)



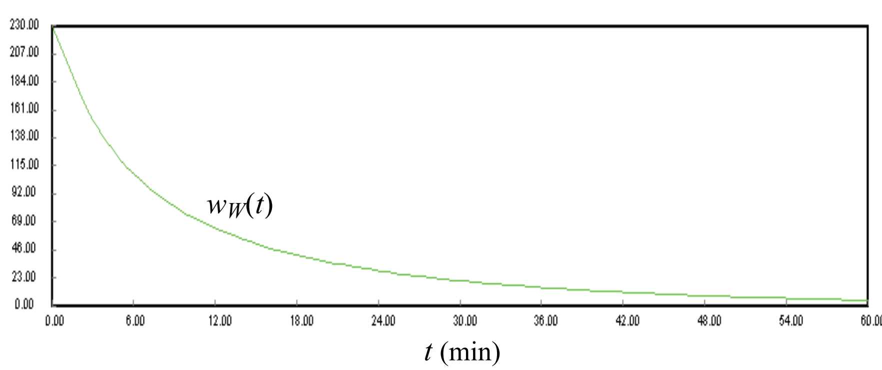
Временска промена на концентрацијата на реактантот, $C_A(t)$



Временска ӣромена на ӣоӣлинскиоӣ ӣроӣок, $\dot{Q}(t)$



Временска ӣромена на ӣемӣераӣураӣа
на водаӣа во обвивкаӣа, $T_w(t)$



Временска ӣромена на ӣроӣокоӣ на водаӣа, $w_W(t)$

б) За варијантата на размена на топлината со медиум кој струи во змиевник потопен во реакторот, промените и претпоставките би биле следниве:

– Волуменот на реакционата смеса би се намалил за 25 ml поради просторот што го зазема змиевникот, $V_{\text{смеса}}$ = (400 – 25) ml = 0,375 литри.

– Коефициентот на пренос на топлина би бил поголем, но за помала површина на топлинската размена на змиевникот би можело да се претпостави ист производ UA = 66,2 (cal/min)/K.

– Протокот на водата за ладење се зема како w_W = 450 g/min.

Во овој случај ќе се пресметува промената на разликата помеѓу влезната и излезната температура на водата за ладење со времето! Со други зборови, бидејќи се усвојува константен проток на водата за ладење, мора да се менува влезната температура, како последица на што ќе се менува и излезната температура! Значи, ќе се контролира температурата на медиумот на влезот во змиевникот. Да ги видиме релациите:

Топлинскиот биланс на реакторот, и за варијантата со размена на топлина со медиум кој струи во змиевник, е ист како во претходниот случај, тоа е равенката (98):

$$\dot{Q} = \Delta H_r (-r_A) V \,. \tag{98}$$

Согласно со вака напишаната равенка, топлинскиот проток е со знакот минус! Реакцијата е егзотермна, топлината се одведува од системот, а таа, според конвенцијата, е со знакот минус!

Тоа што е различно е примената на равенката (98), односно како ќе се дефинира топлинскиот проток: топлината што ќе се разменува ќе се менува со времето, но и по должината на змиевникот поради променливата температурна разлика (T–T_W), исто така надолж змиевникот. Вкупно разменетата топлина во дадено време по целата должина на змиевникот ќе се претстави со интеграл, односно со равенката:

$$\dot{Q} = \int_0^L \dot{q}\,dz = \int_0^L U a_z (T_W - T)\,dz \,. \tag{8}$$

Ако сакаме само информација за временската промена на топлинскиот проток, тогаш, во овој конкретен случај, ја применуваме равенката (98). Се добива следнава релација за $\dot{Q}(t)$:

$$\begin{aligned} -\dot{Q}(t) &= (-\Delta H_r)(0{,}0387\,C_A)V \\ &= 16600 \cdot 0{,}0387 \cdot 0{,}375 \cdot 2 \cdot \exp(-0{,}0387 \cdot t); \\ \dot{Q}(t) &= -481{,}815\exp(-0{,}0387 \cdot t)\,. \end{aligned} \qquad (9)$$

Сега се поставува топлински биланс на водата за ладење за да се воспостават релациите за временските промени на температурата на водата на влезот и излезот од змиевникот. Топлинскиот биланс на водата за ладење е равенката (102):

$$w_W C_{P,W} \frac{dT_W}{dz} = -\dot{q} = -Ua_z(T_W - T)\,. \qquad (10)$$

Равенката (10) ја интегрираме на два начина:

$$\dot{Q}(t) = \int_0^L \dot{q}dz = w_W C_{P,W} \int_{T_{W,\text{влез}}}^{T_{W,i\text{злез}}} dT_W = w_W C_{P,W}(T_{W,\text{излез}} - T_{W,\text{влез}}) \qquad (11)$$

$$w_W C_{P,W} \int_{T_{W,\text{влез}}}^{T_{W,\text{излез}}} \frac{dT_W}{(T - T_W)} = \int_0^L Ua_z dz = UA_{\text{вкупна}}\,,$$

од каде добиваме:

$$T_{W,\text{излез}} = T + (T_{W,\text{влез}} - T)e^{-\alpha}\,; \quad \alpha = \frac{UA_{\text{вкупна}}}{w_W C_{P,W}}\,. \qquad (12)$$

За да се исклучи $T_{a,\text{влез}}$ или $T_{a,\text{излез}}$, се користи равенката (11) комбинирана со равенката (9):

$$\dot{Q}(t) = w_W C_{P,W}(T_{W,\text{излез}} - T_{W,\text{влез}}) = (-\Delta H_r)(-r_A)V\,. \qquad (13)$$

Равенките (12) и (13) се две равенки со две непознати, $T_{a,\text{влез}}$ и $T_{a,\text{излез}}$. Со нивна комбинација се добива равенката (105), која со симболи како во оваа задача ќе изгледа вака:

$$T_{W,\text{влез}} = T - \frac{(-\Delta H_r)(-r_A)V}{w_W C_{P,W}\left[1 - \exp\left(-\frac{UA}{w_W C_{P,W}}\right)\right]}$$

или вака (14)

$$T_{W,\text{излез}} = T - (T - T_{W,\text{влез}})\exp(-\frac{UA}{w_W C_{P,W}}).$$

Равенките (14) со нумерички вредности за величините што ги содржат, а комбинирани со равенката (9), даваат форма подготвена за решавање:

$$\alpha = \frac{UA}{w_W C_{P,W}} = \frac{66,2}{450 \cdot 1} = 0,147$$

$$T_{W,\text{влез}} = T - \frac{481,815\exp(-0,0387 \cdot t)}{450 \cdot 1[1 - \exp(-0,147)]}$$

$$T_{W,\text{влез}} = 20 - 7,827\exp(-0,0378 \cdot t) \equiv T_{W,\text{влез}}(t) \qquad (15)$$

$$T_{W,\text{излез}} = T - (T - [T - 7,827\exp(-0,0378 \cdot t)])\exp(-0,147)$$

$$T_{W,\text{излез}} = 20 - 6,7567\exp(-0,0378 \cdot t) \equiv T_{W,\text{излез}}(t) \qquad (16)$$

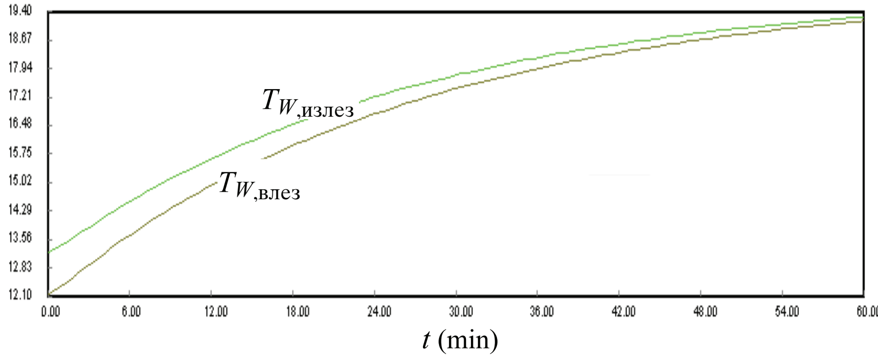
Разликата помеѓу излезната и влезната температура на водата во змиевникот се добива со вадење на равенките (15) и (16):

$$T_{W,\text{излез}} - T_{W,\text{влез}} = 1,071\exp(-0,0387 \cdot t). \qquad (17)$$

Податоците за влезната и излезната температура на водата за ладење, што ќе се пресметаат од равенките (15) и (16), се следните:

t (min)	0	5	10	15	20	30	40	50	60
$T_{W,\text{влез}}$ (^{o}C)	12,17	13,52	14,64	15,56	16,325	17,48	18,27	18,82	19,19
$T_{W,\text{излез}}$ (^{o}C)	13,24	14,40	15,36	16,16	16,82	17,82	18,50	18,97	19,295

Графички приказ на промената на $T_{W,\text{влез}}$ и $T_{W,\text{излез}}$ е даден на следнава слика:



Како што се гледа, температурната разлика се намалува со времето, додека секоја температура се зголемува. Само соодветна контрола на временската промена на температурата на водата на влезот во змиевникот ќе обезбеди изотермна работа на реакторот, во овој пример на температура од 20 °C!

в) Вкупната количина топлина што ќе се размени помеѓу реакционата смеса и водата за ладење во текот од 1 час се пресметува со интегрирање на топлинскиот проток во границите од $t = 0$ до $t = 1$ h = 60 min:

$$Q_{\text{вкупна}} = \int_{0}^{t=1\text{h}=60\,\text{min}} \dot{Q}(t)dt\,. \tag{18}$$

Топлинскиот проток како функција од времето се изразува на ист начин за двете варијанти на размена на топлина – преку топлинскиот биланс на реакторот (3):

$$-\dot{Q}(t) = (-\Delta H_r)(-r_A)V = (-\Delta H_r)(0{,}0387\cdot C_A)V \quad (\text{cal/min}); \tag{3}$$

– за варијантата со обвивка:

$$-\dot{Q}(t) = 16600\cdot 0{,}0387\cdot 2\cdot 0{,}4\cdot \exp(-0{,}0387\,t)$$

$$\dot{Q}(t) = -513{,}94\exp(-0{,}0387\,t)\,; \tag{19}$$

– за варијантата со змиевник:

$$-\dot{Q}(t) = 16600\cdot 0{,}0387\cdot 0{,}375\cdot 2\cdot \exp(-0{,}0387\,t)$$

$$\dot{Q}(t) = -481{,}815\exp(-0{,}0387\,t)\,. \tag{9}$$

Вкупната количина топлина што ќе се размени за еден час работа на реакторот ќе се пресмета со интегрирање на равенката (18):

– за варијантата со обвивка:

$$Q_{\text{вкупна}} = -\int_0^t 513{,}94\exp(-0{,}0387\,t)dt$$

$$= -513{,}94\frac{1}{-0{,}0387}\left(\exp(-0{,}0387\,t)-1\right)$$

$$= 13280\left(\exp(-0{,}0387\cdot 60)-1\right)$$

$$Q_{\text{вкупна}} = -11978\ \text{cal},$$

– за варијантата со змиевник:

$$Q_{\text{вкупна}} = -\int_0^t 481{,}815\exp(-0{,}0387\,t)dt$$

$$= -481{,}815\frac{1}{-0{,}0387}\left(\exp(-0{,}0387\,t)-1\right)$$

$$= 12450\left(\exp(-0{,}0387\cdot 60)-1\right)$$

$$Q_{\text{вкупна}} = -11230\ \text{cal}.$$

Задача 8

Реакција во гасна фаза во изотермен шаржен реактор со променлив волумен и притисок

Во шаржен реактор снабден со клип на пружина, кој дозволува промена на волуменот на реакционата смеса, се одвива реакција во гасна фаза со стехиометрија $A + B \rightarrow 8C$ и со брзински израз $(-r_A) = k\,C_A^2 C_B$.

На почетокот во реакторот се присутни еквимоларни количини A и B. Ширењето на реакционата смеса е проследено и со промена на притисокот, а врската помеѓу нив е: $V = a\,P$.

а) Избирајќи го A како база за пресметки, да се определи зависноста $(-r_A) = f(X)$!

б) Ако се познати сите константи и почетниот волумен,

$$V = 2{,}832 \cdot P \text{ (литри)}; \ P(\text{atm}), \ V_o = 4{,}2477 \text{ литри};$$

$$T = 60^{\circ}\text{C} = 333 \text{ K}; \ k = 3908 \ (\text{l/kmol})^2/\text{s},$$

да се пресмета време на реакција за кое волуменот на смесата ќе ја достигне вредноста $V = 5{,}66$ литри.

Решение:

а) Формата на брзинскиот израз е позната, реакцијата се случува изотермно, па сѐ што е потребно за да се определи изразот за брзината на реакцијата преку конверзијата на реактантот A е да се состави стехиометриска таблица:

	n_{io}	$n_i(\xi)$	$n_i(X)$	$C_i(X) = n_i(X)/V(X)$
A	n_{Ao}	$n_{Ao} - \xi$	$n_{Ao}(1-X)$	$C_A = C_{Ao}\dfrac{(1-X)}{(1+3X)^{0,5}}$
B	$n_{Bo} = n_{Ao}$	$n_{Ao} - \xi$	$n_{Ao}(1-X)$	$C_B = C_A$
C	0	8ξ	$8n_{Ao}X$	$C_A = 8C_{Ao}\dfrac{X}{(1+3X)^{0,5}}$
Σ	$n_{To} = 2n_{Ao}$	$n_T = 2n_{Ao}+6\xi$	$n_T = 2n_{Ao}(1+3X)$	

Кон стехиометриската таблица:

$$X = \frac{n_{Ao} - n_A}{n_{Ao}} \quad \Rightarrow \quad n_{Ao}X = \xi$$

$$V = V_o \frac{n_T}{n_{To}} \frac{P_o}{P} = V_o(1+\varepsilon X)\frac{P_o}{P} = V_o(1+\varepsilon X)\frac{V_o / a}{V / a}$$

$$V^2 = V_o^2(1+\varepsilon X) \quad \Rightarrow \quad V = V_o(1+\varepsilon X)^{0,5}$$

$$\varepsilon = y_{Ao}\frac{\Sigma \nu_i}{(-\nu_A)} = \frac{1}{1+1}\frac{8-1-1}{(-(-1))} = 3$$

$$V = V_o(1+3X)^{0,5} \tag{1}$$

Брзинскиот израз преку конверзијата ќе изгледа вака:

$$(-r_A) = k\,C_A^2 C_B \equiv k\,C_A^3 = kC_{Ao}^3\frac{(1-X)^3}{(1+3X)^{1,5}} \ (\text{kmol/l})/\text{s}. \tag{2}$$

б) За пресметка на времето на реакција за кое волуменот на смесата ќе ја достигне вредноста V = 5,66 литри треба прво да се пресмета степенот на конверзија за тоа време:

$$V = 5{,}66 = V_o(1+3X)^{0,5} = 4{,}2477(1+3X)^{0,5}$$

$$X = 0{,}2585 \qquad (3)$$

Сега ја решаваме равенката за дизајн на шаржен реактор со променлив волумен изразена преку конверзија. Тоа е равенката (46). Применета на оваа задача, заедно со изразите (1) и (2) и со горна граница на интегралот (3), ќе изгледа вака:

$$t_r = n_{Ao}\int_0^X \frac{dX}{(-r_A)\cdot V(X)} = n_{Ao}\int_0^X \frac{(1+3X)^{1,5}}{kC_{Ao}^3(1-X)^3 V_o(1+3X)^{0,5}}dX\,;$$

$$t_r = \frac{n_{Ao}}{kC_{Ao}^3 V_o}\int_0^X \frac{(1+3X)}{(1-X)^3}dX = \frac{1}{kC_{Ao}^2}\int_0^{0,2585}\frac{(1+3X)}{(1-X)^3}dX\,. \qquad (4)$$

За равенката (4) да се реши, потребна е нумеричка вредност за почетната концентрација на реактантот. Се пресметува од зададените почетни услови:

$$C_{Ao} = \frac{y_{Ao}P_o}{RT_o};\;\; P_o = V_o\,/\,a = 4{,}2477\,/\,2{,}832 = 1{,}5\ \text{atm};$$

$$C_{Ao} = \frac{0{,}5\cdot 1{,}5\ \text{atm}}{82{,}05\,(1\text{atm})/(\text{kmol}\cdot\text{K})\cdot 333\,\text{K}} = 2{,}745\cdot 10^{-5}\ \text{kmol/l}. \qquad (5)$$

Со замена во равенката (4) се добива:

$$t_r = 33960\int_0^{0,2585}\frac{(1+3X)}{(1-X)^3}dX;$$

$$t_r = 20100\ \text{s} = 5{,}583\ \text{h}.$$

За решавање на интегралот можеме да избираме помеѓу табличните интеграли и нумеричките интеграции. Ако се примени солвер за диференцијални равенки, тогаш се решава диференцијалната форма на равенката за дизајн на шаржен реактор, равенката (44).

Задача 9

Реакција во гасна фаза со променлив волумен во изобарен адијабатски шаржен реактор

Во шаржен реактор снабден со клип на пружина, кој дозволува промена на волуменот на реакционата смеса, се одвива реакција во гасна фаза изобарно адијабатски. Стехиометријата на реакцијата е $2A \rightarrow B$, а брзинскиот израз е $(-r_A) = k\,C_A^2$. Зависноста на брзинската константа од температурата е:

$$k(T) = 6{,}2 \cdot 10^{-7}\exp(18{,}07 - 5565/T)\ \text{(l/mol)/min}; \quad T\ \text{(K)}.$$

На почетокот во реакторот се додава чист реактант во количина n_{Ao} = 910 mol. Притисокот во реакторот е P_o = 2 atm и се одржува константен, додека почетната температура е T_o = 1080 K.

Да се определат температурата и конверзијата на реактантот ако реакторот работи 2 часа. Другите потребни податоци се:

$$\Delta H_r = -11620\ \text{J/mol}, \quad T = 1080\ \text{K};$$

$$\tilde{C}_{P,A} = 38{,}73\ \text{J/(mol}\cdot\text{K)}; \quad \tilde{C}_{P,B} = 51{,}64\ \text{J/(mol}\cdot\text{K)}.$$

Решение:

За решавање на задачата потребни се: равенка за дизајн и топлински биланс. Претходно е потребен брзински израз преку конверзија. Без да се составува стехиометриска таблица, концентрацијата на реактантот како функција од конверзијата и температурата ќе ја добиеме на следниов начин:

$$C_A = \frac{n_A(X)}{V(X,T)};$$

$$n_A(X) = n_{Ao}(1-X); \quad V = V_o(1+\varepsilon X)\frac{T}{T_o};$$

$$C_A = \frac{n_{Ao}(1-X)}{V_o(1+\varepsilon X)\dfrac{T}{T_o}}; \quad \varepsilon = y_{Ao}\frac{\Sigma\nu_i}{(-\nu_A)} = 1\frac{1-2}{-(-2)} = -0{,}5;$$

$$C_A = C_{Ao} \frac{(1-X)}{(1-0{,}5X)} \frac{T_o}{T}; \tag{1}$$

$$C_{Ao} = \frac{y_{Ao} P_o}{RT} = \frac{1 \cdot 2}{0{,}08205 \cdot 1080} = 0{,}02257 \,\text{mol/l}.$$

Брзинскиот израз преку конверзија ќе се добие со примена на изразот за молска концентрација (1) и ќе гласи вака:

$$(-r_A) = k(T) C_A^2 = k(T) C_{Ao}^2 \frac{(1-X)^2}{(1-0{,}5X)^2} \frac{T_o^2}{T^2}. \tag{2}$$

Стартната равенка за дизајн на шаржен реактор со променлив волумен е равенката (44):

$$n_{Ao} \frac{dX}{dt} = (-r_A) V. \tag{44}$$

Со замена на брзинскиот израз во оваа равенка, зависно од методот со кој потоа таа ќе се решава, се изведуваат двете форми:

– диференцијалната:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{V}{n_{Ao}}(-r_A) = \frac{V_o}{n_{Ao}}(1-0{,}5X)\frac{T}{T_o} k(T) C_{Ao}^2 \frac{(1-X)^2}{(1-0{,}5X)^2}\left(\frac{T_o}{T}\right)^2,$$

$$\frac{dX}{dt} = C_{Ao} k(T) \frac{(1-X)^2}{(1-0{,}5X)} \frac{T_o}{T}, \tag{3}$$

– интегралната:

$$t_r = n_{Ao} \int_0^X \frac{dX}{(-r_A) \cdot V(X,T)},$$

$$t_r = n_{Ao} \int_0^X \frac{dX}{k(T) C_{Ao}^2 \frac{(1-X)^2}{(1-0{,}5X)^2} \cdot \left(\frac{T_o}{T}\right)^2 \cdot V_o (1-0{,}5X) \cdot \left(\frac{T}{T_o}\right)},$$

$$t_r = \frac{1}{C_{Ao}} \int_0^X \frac{(1-0{,}5X)}{k(T)(1-X)^2} \frac{T}{T_o} dX. \tag{4}$$

За време од 2 часа и со позната вредност на почетната концентрација на реактантот, ако се користи диференцијалната форма на равенката, ќе се примени солвер за диференцијални равенки и резултатот за тоа каква конверзија се постигнува за ова време ќе се добие веднаш и точно.

Ако се користи интегралната форма, тогаш треба да се определи горната граница на интегралот за да биде задоволено равенството:

$$t_r C_{Ao} = (2 \cdot 60\,\text{min}) \cdot 0{,}02257\ \text{mol/l} = 2{,}71\ (\text{min} \cdot \text{mol})/\text{l}$$

$$2{,}71 = \int_0^X \frac{(1-0{,}5X)}{k(T)(1-X)^2} \frac{T}{T_o} dX\ \ (\text{min} \cdot \text{mol})/\text{l}. \qquad (5)$$

Вредноста на интегралот, односно неговата горна граница, се определува со нумеричка интеграција.

Но која и да било форма на равенката за дизајн да биде избрана, за да се реши, потребен е и топлински биланс за адијабатски шаржен реактор. Преку изрази со конверзија тоа е равенката (93), односно за средни вредности на топлинските капацитети равенката (96):

$$\left(T - T_o\right) = \frac{\left(-\Delta H_r(T_o)\right)}{\left(\sum_{i=1}^{N} \theta_i \widetilde{C}_{P,i} + \Delta\widetilde{C}_P X\right)} X\,. \qquad (96)$$

Со замена на нумеричката вредност за топлината на реакцијата на почетната температура и со замена на вредностите за топлинските капацитети на соодветен начин, се добива конечен облик на топлинскиот биланс:

$$(-\Delta H_r(T_o)) = 11620\ \text{J/mol}$$

$$\Sigma \theta_i \widetilde{C}_{P,i} = \widetilde{C}_{P,A} = 38{,}73\ \ \text{J/(mol} \cdot \text{K)}$$

$$\Delta\widetilde{C}_P = \frac{1}{(-\nu_A)}(\widetilde{C}_{P,B} - 2 \cdot \widetilde{C}_{P,A}) = \frac{1}{2}(51{,}64 - 2 \cdot 38{,}73) = -12{,}91\ \text{J/(mol} \cdot \text{K)}$$

$$\Sigma \theta_i \widetilde{C}_{P,i} + \Delta\widetilde{C}_P X = 38{,}73 - 12{,}91X$$

$$T - T_o = \frac{11620X}{38{,}73 - 12{,}91X}. \qquad (6)$$

Вредноста на интегралот во равенката (5), односно неговата горна граница за која ќе се добие вредност на интегралот од 2,71 (min·mol)/l, се определува со нумеричка интеграција со помош на равенката на топлинскиот биланс (6).

Ако се користи солвер за диференцијални равенки, тогаш симултано се решаваат равенките (3) и (6).

Се добива следниов резултат:

$$t_r = 2\text{ h} = 120\text{ min}: \quad X = 0{,}5424, \quad T = 1278{,}67\,\text{K}.$$

Задача 10

Реакција во гасна фаза во изотермен шаржен реактор со V = const. и променлив притисок

Реакцијата $2A \rightarrow B + 2C$ се одвива во гасна фаза во шаржен реактор. На почетокот во реакторот е присутен само реактантот A. Притисокот е 1 atm. Кинетиката на оваа иреверзибилна реакција е елементарна од втор ред во однос на реактантот. По три минути реакција (при константни волумен и температура) притисокот во реакторот се покачува за 40% во однос на почетниот.

а) Да се пресмета конверзијата на реактантот за време на реакција од 3 минути во услови на T = const. и V = const.

б) Обратно, ако постојат конструкциски можности на реакторот реакцијата да се одвива при константен притисок и променлив волумен, да се пресмета времето на реакција за ист степен на конверзија како што ќе се добие под а). Да се покаже за колку ќе се промени волуменот на реакционата смеса.

Решение:

а) Кога реакција во гасна фаза со променлив вкупен број молови се одвива во изотермен шаржен реактор со фиксен волумен, со текот на реакцијата ќе се менува притисокот. За да се пресмета до која конверзија ќе се случи реакцијата по 3 минути работа на реакторот, ќе биде потребно: да се изведе релација помеѓу променливиот притисок и конверзијата, потоа, за разгледуваната реакција, брзинскиот израз и концентрацијата на реактантот да се изразат преку притисокот и на крајот да се примени равенката за дизајн.

Брзинскиот израз и молската концентрација преку конверзијата е:

$$(-r_A) = k\,C_A^2 = k\,C_{Ao}^2(1-X)^2\,. \tag{1}$$

Врската помеѓу конверзијата и вкупниот притисок се добива со следнава процедура:

$$V = \text{const.},\ T = \text{const.}: \quad P = P_o(1+\varepsilon X);$$

$$\varepsilon = y_{Ao}\frac{\Sigma\nu_i}{(-\nu_A)} = 1\frac{1+2-2}{-(-2)} = 0{,}5;$$

$$P = P_o(1+0{,}5X) \quad \Rightarrow \quad X = \frac{P-P_o}{\varepsilon P_o}. \tag{2}$$

Брзинскиот израз преку вкупниот притисок е:

$$(-r_A) = k\,C_{Ao}^2\left[1-\frac{(P-P_o)}{\varepsilon P_o}\right]^2 = \frac{kC_{Ao}^2}{(\varepsilon P_o)^2}\left[\varepsilon P_o-(P-P_o)\right]^2$$

$$\varepsilon = 0{,}5\ ;\ P_o = 1;$$

$$(-r_A) = \frac{kC_{Ao}^2}{(0{,}5)^2}(1{,}5-P)^2\,. \tag{3}$$

Равенка за дизајн на шаржен реактор изразена преку променливиот притисок се добива со соодветна комбинација на равенката (45) и релацијата (2). Тоа е равенката (49). Еве како се добива:

$$t_r = C_{Ao}\int_o^X \frac{dX}{(-r_A)}\ ; \tag{45}$$

$$P = P_o(1+0{,}5X) \ \Rightarrow\ dP = 0{,}5P_o dX = 0{,}5dX\,;$$

$$P = P_o + 40\% P_o = 1{,}4\ \text{atm};\ \ X = (P-P_o)/0{,}5 = 0{,}4/0{,}5 = 0{,}8;$$

$$t_r = C_{Ao}\int_{P_o}^{P}\frac{dP}{0{,}5(-r_A)} = C_{Ao}\int_{P_o}^{P}\frac{dP}{0{,}5\cdot\dfrac{kC_{Ao}^2}{(0{,}5)^2}(1{,}5-P)^2};$$

$$t_r = \frac{0{,}5}{kC_{Ao}}\int_{P_o}^{P}\frac{dP}{(1{,}5-P)^2} = \frac{0{,}5}{kC_{Ao}}\int_{1}^{1{,}4}\frac{dP}{(1{,}5-P)^2} = 3\ \text{min}. \qquad (4)$$

Од горните изведби констатираме дека: 1) со релацијата (2) се пресметува степенот на конверзија по 3 минути работа на реакторот преку познатиот податок за притисокот на крајот на реакцијата; 2) со решавање на равенката (4) може да се добие информација за производот на непознатите брзинска константа и почетна концентрација на реактантот:

$$t_r = 3\ \text{min};\ P_o = 1\,\text{atm};\ P = 1{,}4\,\text{atm};\ X = 0{,}8 \quad\Rightarrow\ k\,C_{Ao} = 1{,}333.$$

Овој податок, сè додека работата на реакторот со почетен притисок од 1 атмосфера е изотермна, нема да се менува и може да се употреби за пресметка на времето на реакција за изобарна работа.

б) Ако реакцијата се изведува изотермно, а притисокот се одржува константен на 1 atm, тогаш мора да се менува волуменот на реакционата смеса. Во вакви услови концентрацијата се изразува преку конверзија, а равенка за дизајн што ќе се решава е равенката (46). Најнапред брзинскиот израз:

$$(-r_A) = k\,C_A^2$$

$$C_A = \frac{n_A(X)}{V(X)}\ ;\quad n_A(X) = n_{Ao}(1-X);$$

$$P = \text{const.},\ T = \text{const.}:$$

$$V = V_o(1+\varepsilon X);\ \varepsilon = 0{,}5;\ X = 0{,}8\ \Rightarrow\quad V = 1{,}4V_o\ ;$$

$$C_A = \frac{n_{Ao}(1-X)}{V_o(1+\varepsilon X)} = C_{Ao}\,\frac{(1-X)}{(1+0{,}5X)};$$

$$(-r_A) = k\,C_A^2 = k\,C_{Ao}^2\,\frac{(1-X)^2}{(1+0{,}5X)^2}. \qquad (5)$$

Брзинскиот израз (5) се внесува во равенката за дизајн (46),

$$t_r = n_{Ao} \int_0^X \frac{dX}{(-r_A)V(X)}; \qquad (46)$$

$$t_r = n_{Ao} \int_0^X \frac{dX}{kC_{Ao}^2 \dfrac{(1-X)^2}{(1+0{,}5X)^2} V_o (1+0{,}5X)};$$

$$t_r = \frac{1}{kC_{Ao}} \int_0^{0,8} \frac{(1+0{,}5X)}{(1-X)^2} dX = \frac{1}{1{,}333} \int_0^{0,8} \frac{(1+0{,}5X)}{(1-X)^2} dX\,. \qquad (7)$$

Решение на равенката (7) е времето на реакција за постигнување 80% конверзија на реактантот A во услови на изотермно изобарна работа на реакторот: $t_r = 3{,}9$ min.

Како се објаснува потребното подолго време на реакција за иста конверзија со изобарна работа (P = const. и T = const.) наспроти работата со променлив притисок (T = const. и V = const.)?

Задача 11

Хидролиза на ацетанхидрид во шаржен реактор. Кинетика, изотермен и адијабатски процес

Познато е дека хидролизата на ацетанхидрид

$$(CH_3CO)_2O + H_2O \rightarrow 2CH_3COOH$$

$$(A + W \rightarrow 2C)$$

е иреверзибилна реакција од втор ред. Но изведена во многу разреден воден раствор покажува кинетика од прв ред! Кинетичките мерења ги дале следниве резултати:

T (°C)	10	15	25	40
$(-r_A)$(mol/cm^3)/min	$0{,}0567 \cdot C_A$	$0{,}0806 \cdot C_A$	$0{,}158 \cdot C_A$	$0{,}380 \cdot C_A$

Концентрациите на анхидридот се во (mol/cm^3).

а) Од кинетичките податоци да се определи температурната зависност на брзинската константа.

б) Да се пресмета времето на реакција за 70% конверзија на анхидридот за изотермна работа на реакторот на температура од 15 ^{o}C. Исто така, да се докаже тврдењето за редот на реакцијата. Познати се следниве податоци: волуменот на водниот раствор на анхидридот е $V_{\text{раствор}}$ = 200 литри, а неговата почетна концентрација е C_{Ao} = 0,000216 mol/cm^3.

в) Да се пресмета времето на реакција за 70% конверзија на анхидридот под адијабатски услови со почетна температура од 15 ^{o}C. Топлината на реакцијата е ΔH_r = –50000 cal/mol, а специфичната топлина и густината на смесата се $C_{P,\text{смеса}}$= 0,9 (cal/g)/K и $\rho_{\text{смеса}}$ = 1,05 g/cm^3.

Решение:

а) За зависност на брзинската константа од температурата ќе усвоиме експоненцијален (Arrhenius-ов) модел,

$$k(T) = A\exp(-E/RT) \quad (\text{min}^{-1}),$$

а за обработка на податоците ќе се определиме за регресионата анализа со нелинеарен модел. Од мерените податоци се добива следнава зависност за константата k:

$$k(T) = 1{,}892 \cdot 10^7 \exp(-5547/T)\ (\text{min}^{-1});\ T(\text{K}). \qquad (1)$$

б) За пресметка на времето на реакција за постигнување 70% конверзија на анхидридот со *изотермна работа* на T = 15 ^{o}C ќе биде потребна само равенката за дизајн на шаржен реактор. Бидејќи реакцијата е во течна фаза, се определуваме за специјална форма на равенката – преку молската концентрација на реактантот:

$$-\frac{dn_A}{dt} = (-r_A)V \quad \Rightarrow \quad -\frac{dC_A}{dt} = (-r_A),$$

$$t_r = -\int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{(-r_A)} = -\int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{k\,C_A}\ . \qquad (2)$$

Пред да ја решиме равенката (2) потребно е да се пресметаат вредностите за брзинската константа на T = 15 °C = 288 K и крајната концентрација на анхидридот соодветна на 70% конверзија:

$$k(288) = 1{,}892 \cdot 10^7 \exp(-5547/288) = 0{,}0817 \,\mathrm{min}^{-1}$$

$$(k_{\text{експериментална}} = 0{,}0806 \,\mathrm{min}^{-1})$$

$$C_A = C_{Ao}(1 - X) = 2{,}16 \cdot 10^{-4} \cdot 0{,}3 = 6{,}48 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3 .$$

Овие податоци се заменуваат во равенката (2), се изведува интегрирањето и се добива следниов резултат:

$$t_r = -\int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{k(288)C_A} = -\frac{1}{0{,}0817}\int_{0{,}000216}^{0{,}0000648} \frac{dC_A}{C_A} = 14{,}74 \text{ min}. \qquad (3)$$

Значи, за изотермна конверзија на анхидридот до 70%, во разреден раствор на температура од 15 °C, ќе биде потребно реакцијата да се одвива 14,74 min.

За да се докаже тврдењето дека брзината на реакцијата не зависи од концентрацијата на другиот реактант – водата, потребно е само да се утврди нејзиниот голем стехиометриски вишок. Тоа ќе го изведеме на следниов начин:

$$V_{\text{раствор}} = 200 \text{ литри} = 200000 \text{ cm}^3$$

$$n_A = C_{Ao} V_{\text{раствор}} = 2{,}16 \cdot 10^{-4} \cdot 200000 = 43{,}2 \text{ mol}_A$$

$$m_A = n_A M_A = 43{,}2 \cdot 102 = 4406{,}4 \text{ g}_A$$

$$m_{\text{раствор}} = V_{\text{раствор}} \rho_{\text{раствор}} = 200000 \cdot 1{,}05 = 210000 \text{ g}_{\text{раствор}}$$

$$m_W = m_{\text{раствор}} - m_A = 210000 - 4406{,}4 = 205593{,}6 \text{ g}_W$$

$$\frac{m_W}{m_A} = \frac{205593.6}{4406{,}4} = 46{,}66 \text{ g}_W / \text{g}_A$$

$$n_W = m_W / M_W = 205593{,}6/18 = 11421{,}867 \text{ mol}_W$$

$$\frac{n_W}{n_A} = \frac{11421{,}867}{43{,}2} = 264{,}395 \text{ mol}_W / \text{mol}_A$$

$$C_{Wo} = n_W / V_{\text{раствор}} = 11421{,}867 / 200000 = 0{,}0571\ \text{mol/cm}^3$$

$$C_W = C_{Wo} - C_{Ao} X = 0{,}0571 - 0{,}000216 \cdot 0{,}7 = 0{,}05695\ \text{mol/cm}^3$$

Коментар: Количина на вода со ваков стехиометриски вишок не може да има влијание врз брзината на реакцијата!

б) За пресметка на времето на реакција за постигнување 70% конверзија на анхидридот со *адијабатска работа* со почетна температура T = 15 $^{\circ}$C = 288 K, покрај равенката за дизајн на шаржен реактор, ќе биде потребен и топлинскиот биланс. Сите податоци се дадени во однос на реакционата смеса, па според тоа ќе ја користиме равенката (94):

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(-\Delta H_r)(-r_A)V}{V \rho_{\text{смеса}} \widetilde{C}_{P,\text{смеса}}}. \tag{94}$$

Сега се поставува прашањето дали брзината на реакцијата да се изрази преку концентрацијата или преку конверзијата на ацетанхидридот. Согласно со решението под а), брзината на реакцијата ќе ја изразиме преку концентрацијата:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(-\Delta H_r)}{V \rho_{\text{смеса}} \widetilde{C}_{P,\text{смеса}}} \left(-V \frac{dC_A}{dt} \right)$$

$$T - T_o = \frac{(-\Delta H_r)}{\rho_{\text{смеса}} C_{P,\text{смеса}}} (C_{Ao} - C_A)$$

$$T - T_o = \frac{50000\ \text{cal/mol}}{1{,}05\ \text{g/cm}^3 \cdot 0{,}9\ \text{cal/(g} \cdot \text{K)}} (C_{Ao} - C_A)\ \text{mol/cm}^3$$

$$T = T_o + 52910 (0{,}000216 - C_A) \tag{4}$$

Следи симултано решавање на равенките (2) и (4) заедно со изразот (1):

$$t_r = -\int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{(-r_A)} = -\int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{k\, C_A} \tag{2}$$

$$T = T_o + 52910 (0{,}000216 - C_A) \tag{4}$$

$$k(T) = 1{,}892 \cdot 10^7 \exp(-5547 / T)\ (\text{min}^{-1});\ T(\text{K}) \tag{1}$$

Ако се определиме за нумеричка интеграција со Simpson-овото 1/3 правило, ќе го добиеме следниов резултат:

$$t_r = -\int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{k(T)C_A} = -\int_{0,000216}^{0,0000648} \frac{dC_A}{k(T)C_A} = -\int_{0,000216}^{0,0000648} f(C_A,T)\,dC_A \equiv I$$

$$I = \frac{h}{3}\left[f(C_{Ao},T_o) + 4f(C_{A1},T_1) + f(C_{A2},T_2)\right]$$

$$h = \frac{C_{Ao} - C_A}{2} = 0{,}0000756;\ f(C_A,T) = \frac{1}{k(T)\,C_A};$$

$C_{Ao} = 0{,}000216\,\text{mol/cm}^3$, $T_o = 288$ K, $k_o \equiv k(288) = 0{,}0817\,\text{min}^{-1}$,

$f(C_{Ao},T_o) = 56666{,}2;$

$C_{A1} = (0{,}000216 - 0{,}0000756) = 0{,}0001404\ \text{mol/cm}^3$,

$T_1 = 292$ K, $k_1 \equiv k(292) = 0{,}1064\,\text{min}^{-1}$,

$f(C_{A1},T_1) = 66940{,}856;$

$C_{A2} = 0{,}0000648\ \text{mol/cm}^3$, $T_2 = 296$ K, $k_2 \equiv k(296) = 0{,}1375\,\text{min}^{-1}$,

$f(C_{A2},T_2) = 112233{,}445;$

$$I = \frac{0{,}0000756}{3}\left[56666{,}2 + 4 \cdot 66940{,}856 + 112233{,}445\right] = 11.$$

$$t_r = I = 11\,\text{min}.$$

Со примена на солверот за диференцијални равенки од POLYMATH, равенката за дизајн на шаржен реактор (2) во диференцијална форма би ја решавале заедно со равенката (4) и за времето на реакција за адијабатска работа до 70% конверзија на анхидридот би го добиле следниов резултат: t_r = 10,89 min.

Задача 12

Шаржен реактор со егзотермна реверзибилна реакција во течна фаза. Реакционен план, изотермен и адијабатски процес

Во шаржен реактор со волумен V = 200 литри се одвива егзотермна реверзибилна реакција со стехиометрија и кинетика,

$$A \leftrightarrows B\,;\ (-r_A)=k_1 C_A - k_2 C_B\,;$$

$$k_1 = 3\cdot 10^7 \exp(-5838/T)\ (\mathrm{min}^{-1});$$

$$k_2 = \frac{k_1}{K};\ \ K = 1{,}9\cdot 10^{-11}\exp(9059/T).$$

На почетокот реакторот се полни со 500 mol чист реактант A на температура од $T = 25^{\circ}$C. Реакцијата зе одвива во течна фаза. Топлината на реакција, специфичната топлина и густината на реакционата смеса се,

$$\Delta H_r = -18000\,\mathrm{cal/mol},$$
$$C_{P,\text{смеса}} = 1\,\mathrm{kcal/(kgK)},$$
$$\rho_{\text{смеса}} = 1\,\mathrm{kg/l}.$$

а) Да се нацрта реакционен план $X - T$.

б) Во реакциониот план да се нацрта адијабатска операциона линија, потоа да се пресмета времето на реакција за 80% конверзија на реактантот со адијабатска работа со почетна температура $T_o = 25\ ^{\circ}\mathrm{C} = 298$ K.

в) Да се определи температура на која со изотермна работа на реакторот ќе се постигне иста конверзија за исто време како при адијабатската работа на реакторот.

Решение:

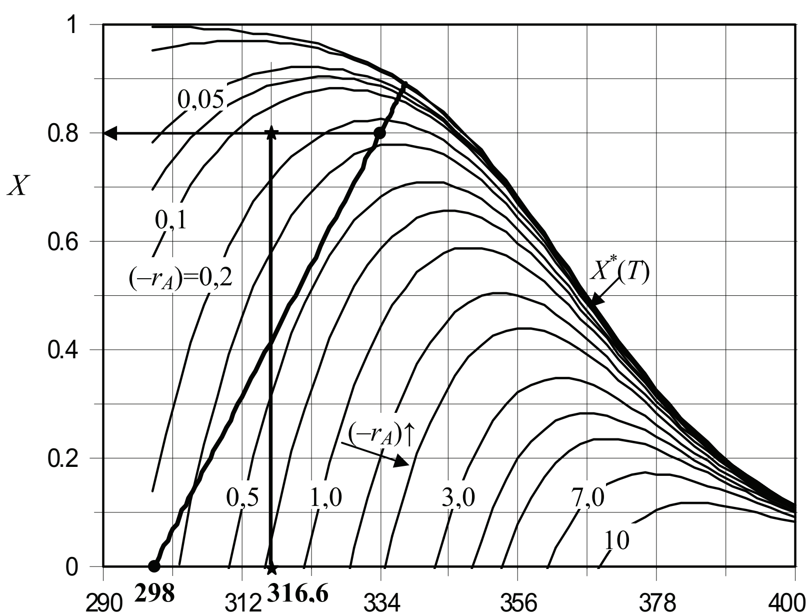
а) *Реакциониот план* за оваа егзотермна реакција во течна фаза ќе го нацртаме со претходна пресметка на рамнотежната линија $X^*(T)$ и на параметарските линии $(-r_A) = \mathrm{const.} = f(T,X)$.

Брзината на реакцијата како зависност од температурата и конверзијата се добива со замена на молските концентрации на реактантот A и продуктот B преку конверзијата, а на брзинските константи преку температурата. Бидејќи стехиометријата и кинетиката се едноставни, а реакцијата е во течна фаза, може без изведување да се напише равенката:

$$(-r_A) \equiv R = k_1(T)C_{Ao}(1-X) - k_2(T)C_{Ao}X;$$
$$(-r_A) \equiv R = k_1(T)C_{Ao}\left(1 - X - \frac{X}{K(T)}\right). \tag{1}$$

Равенката (1) може да се примени и за пресметка на линијата $X^*(T)$. За оваа пресметка за $(-r_A)$ = const. = R се зема вредноста R = 0. Потоа за R се задаваат вредности поголеми од нула и се пресметуваат параметарските линии $(-r_A)$ = const. = $f(T,X)$. За овие пресметки е избран софтверскиот пакет *E-Z Solve*. Кусата програма и решението во графичка форма се следните:

```
//
R=k1*Ca-k2*Cb
Ca=Cao*(1-X)
Cb=Cao*X
k1=3*(10^7)*exp(-5838/T)
K=1.9*(10^(-11))*exp(9059/T)
k2=k1/K
Cao=2.5
R=10
T=298
//
```



Реакционен план X–T. Операциони линии, (●) адијабатска и (★) изотермна работа

б) *Времето на реакција* за 80% конверзија на реактантот со адијабатска работа со почетна температура T_o = 25 °C = 298 K се пресметува со симултано решавање на равенката за дизајн и топлинскиот биланс на шаржен реактор. Ако користиме солвер за диференцијални равенки од кој било софтверски пакет, равенката за дизајн треба да е во диференцијален облик. Топлинскиот биланс за адијабатска работа на реакторот, со оглед на зададените податоци, е равенката (97). Системот равенки што треба да се решава е:

$$n_{Ao}\frac{dX}{dt} = (-r_A)V\,, \tag{44}$$

$$(T-T_o) = \frac{\left(-\Delta H_r(T)\right)}{\rho_{\text{смеса}}\widetilde{C}_{P,\text{смеса}}}C_{Ao}X. \tag{97}$$

Во равенките (44) и (97) почетната концентрација, топлината на реакцијата, густината и специфичната топлина на реакционата смеса се заменуваат со нумерички вредности и се добиваат равенките подготвени за решавање:

$$\frac{dX}{dt} = (-r_A)V/n_{Ao} = \frac{(-r_A)}{C_{Ao}} \tag{2}$$

$$C_{Ao} = n_{Ao}/V = 500\,\text{mol}/200\,\text{l} = 2{,}5\,\text{mol/l}$$

$$(T-T_o) = \frac{18000\cdot 10^{-3}\,\text{kcal/mol}}{1\,\text{(kg/l)}\cdot 1\text{(kcal/(kgK))}}2{,}5\,\text{(mol/l)}X$$

$$T = T_o + 45\cdot X\,. \tag{3}$$

Равенките (2) и (3) заедно со брзинскиот израз (1) се решени со примена на солверот за диференцијални равенки од *E-Z Solve*.

Времето на реакција за 80% конверзија на реактантот со адијабатска работа со почетна температура T_o = 25 °C = 298 K е

$$X = 80\%\text{:}\;\; t_r = 5{,}63\,\text{min};\; T_{80\%} = 334\,\text{K}.$$

На графикот е нацртана адијабатската операциона линија, додека програмата внесена во солверот е дадена подолу.

```
//
X'=R/Cao
R=k1*Ca-k2*Cb
Ca=Cao*(1-X)
Cb=Cao*X
k1=3*(10^7)*exp(-5838/T)
K=1.9*(10^(-11))*exp(9059/T)
k2=k1/K
Cao=2.5
T=298+45*X
//
```

Ако се определиме за нумеричката интеграција со Simpson-овото 1/3 правило (равенката (137)), тоа значи да се решава интегралната форма на равенката за дизајн на шаржен реактор заедно со топлинскиот биланс (3):

$$t_r = C_{Ao} \int_{X_o=0}^{X=0,8} \frac{dX}{(-r_A)} = C_{Ao} \int_0^{0,8} f(X,T)dX = C_{Ao} \cdot I$$

$$I = \frac{h}{3}\left[f(X_o,T_o) + 4f(X_1,T_1) + f(X_2,T_2)\right]$$

$$h = \frac{X_2 - X_o}{2} = \frac{0,8}{2} = 0,4; \;\; f(X,T) = \frac{1}{k_1(T)\,C_{Ao}(1 - X - (X/K(T)))};$$

$$X_o = 0,\; T_o = 298 \text{ K},\; k_1 \equiv k_1(298) = 0,0931\,\text{min}^{-1},$$

$$f(X_o,T_o) = 4,3;$$

$$X_1 = 0,4,\; T_1 = 316 \text{ K},\; k_1(316) = 0,284\,\text{min}^{-1},\; K(316) = 53,57,$$

$$f(X_1,T_1) = 2,38;$$

$$X_2 = 0,8,\; T_2 = 334\,\text{K},\; k_1(334) = 0,769\,\text{min}^{-1},\; K(334) = 11,43,$$

$$f(X_2,T_2) = 4;$$

$$I = \frac{0,4}{3}\left[4,3 + 4 \cdot 2,38 + 4\right] = 2,376.$$

$$t_r = C_{Ao} \cdot I = 2,5 \cdot 2,376 = 5,94\,\text{min}.$$

в) Да се определи температура на која со изотермна работа на реакторот ќе се постигне иста конверзија за исто време како при адијабатската работа на реакторот значи да се изведуваат пресметки за изотермна работа на реакторот на различни температури сè додека не се добие бараната температура.

За таа цел се решава равенката за дизајн (2) заедно со брзинскиот израз (1):

$$\frac{dX}{dt} = (-r_A)V / n_{Ao} = \frac{(-r_A)}{C_{Ao}}; \qquad (2)$$

$$(-r_A) = k_1(T)C_{Ao}\left(1 - X - \frac{X}{K(T)}\right). \qquad (1)$$

Бидејќи треба да се изведат повеќе решенија повторно се користи солверот за диференцијални равенки од *E-Z Solve*. Програмата што се внесува во солверот е следната:

```
//
X'=R/Cao
R=k1*Ca-k2*Cb
Ca=Cao*(1-X)
Cb=Cao*X
k1=3*(10^7)*exp(-5838/T)
K=1.9*(10^(-11))*exp(9059/T)
k2=k1/K
Cao=2.5
T=316.6
//
```

Резултатот е:

$$X = 80\%;\ t_r = 5{,}63\,\text{min};\ T = \text{const.} = 316{,}6\,\text{K}.$$

Трет дел

Проточен реактор од резервоарски тип со идеално мешање (CSTR). Полушаржен реактор

Задача 1

Хидрогенација на етилен во изотермен CSTR

Реакцијата на хидрогенација на етилен се одвива во гасна фаза во изотермен стационарен CSTR:

$$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$$
$$A + B \rightarrow C$$

Влезната струја во реакторот претставува смеса од 40 молски % етилен, 40 молски % водород и 20 молски % инерти, со вкупен молски проток од F_{To} = 1,5 mol/min и волуменски проток од υ_o = 2,5 l/min. Реакцијата е иреверзибилна од прв ред и во однос на етиленот и во однос на водородот. На избраната температура за изотермна работа брзинската константа има вредност k = 0,25 (l/mol)/min.

Да се определи потребниот волумен на реакторот за да се добие излезна смеса со 60 молски % продукт, односно етан.

Решение:

Во оваа задача имаме реакција во гасна фаза со променлив вкупен број молови! Бидејќи реакцијата се изведува изотермно, а падот на притисокот низ реакторот е занемарлив, оваа промена ќе се одрази на волуменскиот проток, односно на густината: тие ќе се менуваат од влезот до излезот. За да го пресметаме потребниот волумен на реакторот, ќе ни треба равенка за дизајн на овој тип реактор. Равенката преку конверзија (73) се чини најпогодна:

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X_{\text{излез}}}{(-r_A)_{\text{излез}}} = \frac{X_{\text{излез}}}{f(X_{\text{излез}})}. \qquad (73)$$

Следно е брзинскиот израз

$$(-r_A)_{\text{излез}} = k_A C_A C_B$$

да се добие преку конверзија.

Составуваме стехиометриска таблица со следнава претходна подготовка:

$$\upsilon \neq \upsilon_o, \; T = \text{const.}, \; \upsilon = \upsilon(X) = \upsilon_o(1+\varepsilon X),$$

$$C_i = C_i(X) = \frac{F_i(X)}{\upsilon(X)} = \frac{F_{Ao}(\theta_i + \nu_{i/A} X)}{\upsilon_o(1+\varepsilon X)},$$

$$C_i(X) = \frac{C_{Ao}(\theta_i + \nu_{i/A} X)}{(1+\varepsilon X)},$$

$$C_A(X) = \frac{C_{Ao}(1-X)}{(1+\varepsilon X)}.$$

Составот на влезната струја е даден во молски проценти, а тие се истовремено и молски удели, па за ε се добива:

$$\varepsilon = y_{Ao} \frac{\Sigma \nu_i}{-\nu_A} = 0{,}4 \frac{(1-1-1)}{1} = -0{,}4 .$$

	F_{io}	$F_i(\xi)$	$F_i(X)$	$C_i(X)$	$y_i(X)$
A	$F_{Ao} = 0{,}4 \cdot 1{,}5 = 0{,}6$	$F_A = F_{Ao} + \nu_A \xi = F_{Ao} - \xi$	$F_A = F_{Ao} - F_{Ao}X = F_{Ao}(1-X)$	$C_A = \frac{F_{Ao}(1-X)}{\upsilon_o(1+\varepsilon X)} = \frac{C_{Ao}(1-X)}{(1-0{,}4X)}$	$y_A = \frac{F_{Ao}(1-X)}{F_{To}(1-0{,}4X)} = \frac{y_{Ao}(1-X)}{(1-0{,}4X)}$
B	$F_{Bo} = 0{,}4 \cdot 1{,}5 = 0{,}6$	$F_B = F_{Bo} + \nu_B \xi = F_{Bo} - \xi$	$F_B = F_{Bo} - F_{Ao}X = F_{Ao}(1-X)$	$C_B = \frac{F_{Ao}(1-X)}{\upsilon_o(1+\varepsilon X)} = \frac{C_{Ao}(1-X)}{(1-0{,}4X)}$	$y_B = \frac{F_{Ao}(1-X)}{F_{To}(1-0{,}4X)} = \frac{y_{Ao}(1-X)}{(1-0{,}4X)}$
C	$F_{Co} = 0$	$F_C = F_{Co} + \nu_C \xi = \xi$	$F_C = F_{Ao}X$	$C_C = \frac{F_{Ao}X}{\upsilon_o(1+\varepsilon X)} = \frac{C_{Ao}X}{(1-0{,}4X)}$	$y_C = \frac{F_{Ao}X}{F_{To}(1-0{,}4X)} = \frac{y_{Ao}X}{(1-0{,}4X)}$
I	$F_{Io} = 0{,}2 \cdot 1{,}5 = 0{,}3$	$F_I = F_{Io}$	$F_I = F_{Io}$	$C_I = \frac{F_{Io}}{\upsilon_o(1+\varepsilon X)} = \frac{C_{Io}}{(1-0{,}4X)}$	$y_I = \frac{F_{Io}}{F_{To}(1-0{,}4X)} = \frac{y_{Io}}{(1-0{,}4X)}$
Σ	$\Sigma F_{io} = F_{To} = 2F_{Ao} + F_{Io} = 1{,}5$	$\Sigma F_i = F_T = F_{To} - \xi$	$F_T = F_{To} - F_{Ao}X = F_{To}(1 - y_{Ao}X) = F_{To}(1-0{,}4X)$	$C_T = \frac{F_{To} - F_{Ao}X}{\upsilon_o(1+\varepsilon X)} = C_{To}$	$\Sigma y_i = 1{,}0$

За таблицата беа потребни и следниве дополнителни релации:

1) $F_{io} = y_{io} F_{To}$;

2) $F_{Ao} = F_{Bo}$; $\nu_A = \nu_B \Rightarrow F_A = F_B$;

$C_{Ao} = C_{Bo}$; $\nu_A = \nu_B \Rightarrow C_A = C_B$;

3) $X = (F_{Ao} - F_A)/F_{Ao}$; $F_{Ao} X = \xi$;

4) $\upsilon = \upsilon_o (1 + \varepsilon X) = \upsilon_o (1 - 0{,}4X)$;

5) $y_i = \dfrac{F_i(X)}{F_T(X)} = \dfrac{F_i(X)}{F_{To}(1 - y_{Ao}X)}$; $y_{Ao} = 0{,}4$.

Сега податоците од стехиометриската таблица ги заменуваме во брзинскиот израз:

$$(-r_A)_{\text{излез}} = k_A C_A C_B = k_A \left[\frac{C_{Ao}(1-X)}{(1-0{,}4X)} \right]^2 = f(X_{\text{излез}}) \qquad (1)$$

и комбинираме со равенката за дизајн:

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X_{\text{излез}}}{f(X_{\text{излез}})} = \frac{X_{\text{излез}}(1-0{,}4X)^2}{k_A C_{Ao}^2 (1-X)^2}. \qquad (2)$$

Очигледно, за да се реши равенката во смисла на пресметка на волуменот на реакторот, треба прво да ја пресметаме влезната концентрација на реактантите и да го знаеме излезниот степен на конверзија:

1) Влезната концентрација и молскиот проток се:

$F_{Ao} = y_{Ao} F_{To} = 0{,}4 \cdot 1{,}5 = 0{,}6\,\text{mol/min}$;

$C_{Ao} = F_{Ao}/\upsilon_o = 0{,}6\,(\text{mol/min})/2{,}5\,(\text{l/min}) = 0{,}24$ mol/l.

2) Излезната конверзија се пресметува од зададениот податок за излезниот молски удел на продуктот:

$$y_C = \frac{F_{Ao}X}{F_{To}(1-0{,}4X)} = \frac{y_{Ao}X}{(1-0{,}4X)};$$

$$y_C = 0{,}6 = \frac{0{,}4X}{(1-0{,}4X)} \Rightarrow X_{\text{излез}} = 0{,}9375.$$

Заменуваме во равенката за дизајн (2) и го пресметуваме волуменот на реакторот:

$$V=\frac{F_{Ao}X_{\text{излез}}(1-0{,}4X)^2}{k_A C_{Ao}^2(1-X)^2}=\frac{0{,}6\cdot 0{,}9375\cdot(1-0{,}4\cdot 0{,}9375)^2}{0{,}25\cdot 0{,}24^2\cdot(1-0{,}9375)^2}$$

V = 3900 литри.

Задача 2

Егзотермна реакција во гасна фаза во адијабатски и неадијабатски неизотермен CSTR

Реакцијата $A\rightarrow B+C$ се одвива во гасна фаза во CSTR со волумен V = 0,02 m^3. Реакцијата е егзотермна со кинетика од прв ред. Влезната струја е чист реактант со температура T_o = 325 K, притисок од 1 atm и со молски проток F_{Ao} = 0,001 mol/s.

Да се определат конверзиите и температурите во стационарните точки за:

а) адијабатска работа на реакторот,

б) работа на реакторот со размена на топлина преку змиевникот поставен во него. Медиумот за ладење е водна пареа која низ змиевникот струи со голема брзина така што влезната и излезната температура се исти, T_a = 373,2 K.

Другите потребни податоци се:

– $k=10^{11}\exp\left(-\dfrac{18000}{T}\right)\ \text{sec}^{-1}$; T(K);

– $\Delta H_r=-70000$ J/mol$_A$;

– $\widetilde{C}_{P,A}=120$ J/(mol K); $\widetilde{C}_{P,B}=80$ J/(mol K); $\widetilde{C}_{P,C}=40$ J/(mol K);

– R = 0,082 (l atm)/(mol K);

– UA = 0,05 W/K.

Решение:

Решавањето на проблемот го започнуваме со барање брзински израз преку конверзија и со комбинација со равенката за дизајн со цел да се добие првата релација за степенот на конверзија и температурата. Оваа релација ќе биде иста за двете барани решенија.

Во брзинскиот израз се појавува само концентрацијата на реактантот. За нејзино изразување преку конверзија ќе ја користиме табелата 6, нејзината десна страна:

$$C_A(X)=C_{Ao}\frac{(1-X)}{(1+\varepsilon X)}\frac{T_o}{T};$$

$$\varepsilon = y_{Ao}\frac{\Sigma \nu_i}{(-\nu_A)}=1\frac{1+1-1}{-(-1)}=1;$$

$$C_A(X) = C_{Ao}\frac{(1-X)}{(1+X)}\frac{T_o}{T}.$$

Изразот за молската концентрација го заменуваме во брзинскиот израз:

$$(-r_A) = k(T)C_A$$

$$\frac{T_o}{T}\approx 1 \Rightarrow C_A(X) = C_{Ao}\frac{(1-X)}{(1+X)};$$

$$(-r_A) = k(T)C_{Ao}\frac{(1-X)}{(1+X)}\ . \tag{1}$$

Забелешка: Иако молската концентрација покрај од конверзијата зависи и од температурата, првата пресметка ќе ја изведеме со занемарување на овој ефект врз дизајнот на реакторот!

Следи избор на равенка за дизајн на CSTR и комбинација со брзинскиот израз (1). Ја избираме равенката (73),

$$\frac{V}{F_{Ao}}=\frac{X_{\text{излез}}}{(-r_A)_{\text{излез}}}\equiv\frac{X}{(-r_A)}, \tag{73}$$

комбинираме и добиваме,

$$\frac{V}{F_{Ao}}=\frac{X}{(-r_A)}=\frac{X}{k(T)C_{Ao}\dfrac{(1-X)}{(1+X)}}. \tag{2}$$

Во равенката (2) се заменуваат нумеричките вредности за волуменот на реакторот и за величините кои го дефинираат влезот во реакторот (претходно се пресметува влезната концентрација на реактантот!). Се добива првата релација конверзија–температура од молскиот биланс:

$$C_{Ao} = \frac{p_{Ao}}{RT} = \frac{y_{Ao} P_o}{RT} = \frac{1 \cdot 1}{0{,}082 \cdot 325} = 0{,}0375 \text{ mol/l} = 37{,}5 \text{ mol/m}^3,$$

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{0{,}02\,\text{m}^3}{0{,}001\,\text{mol/s}} = 20\,\frac{\text{m}^3\text{s}}{\text{mol}} = \frac{X(1+X)}{k(T)(\text{s}^{-1}) \cdot 37{,}5\,\text{mol/m}^3\,(1-X)},$$

$$X \equiv X_{MB} = 750 \cdot k(T)\,\frac{(1-X)}{(1+X)}. \qquad (3)$$

Јасно е дека релацијата X_{MB}–T (3) е иста за двете барани решенија.

а) *Адијабатска работа на реакторот*

Втората алгебарска равенка за релацијата конверзија–температура се добива од топлинскиот биланс за адијабатска работа на реакторот. За средни вредности на топлинските капацитети тоа е равенката (130):

$$X \equiv X_{EB} = \frac{\sum_{i=1}^{N} \theta_i \widetilde{C}_{P,i}(T - T_o)}{(-\Delta H_r)}. \qquad (130)$$

Бидејќи влезната смеса во реакторот е чист реактант, равенката (130) ќе се упрости и со замена на нумеричките вредности за топлинскиот капацитет и топлината на реакцијата ќе се добие следнава релација:

$$X \equiv X_{EB} = \frac{\widetilde{C}_{P,A}(T - T_o)}{(-\Delta H_r)} = \frac{120\,(T - 325)}{70000},$$

$$X \equiv X_{EB} = 0{,}0017143 \cdot T - 0{,}5571. \qquad (4)$$

Ако ја сакаме релацијата температура–конверзија, од равенката (4) ќе го добиеме следново:

$$T = 325 + 583{,}33\,X_{EB}. \qquad (5)$$

На крајот равенката (3) се изразува експлицитно во однос на конверзијата:

$$X \equiv X_{MB} = \frac{-(1+750\cdot k(T)) + \sqrt{(1+750\cdot k(T))^2 + 3000\cdot k(T)}}{2}\,. \quad (6)$$

Начинот на симултано решавање на равенките (4) и (6) може да се избира помеѓу а) составување табела со пресметка на конверзијата по двете равенки за иста температура, потоа да се нацрта график согласно со табелираните резултати и да се проценат заедничките решенија директно од табелираните податоци или тие да се прочитаат од нацртаниот график; и б) користење солвер за диференцијални равенки со чекор за температурата и да се добијат сите решенија заедно и во облик на табела и графички.

а) Составување табела со податоци:

– се задаваат вредности за $X = X_{EB}$;

– се пресметува T од равенката (5);

– се пресметуваат $k(T)$ на температурите од топлинскиот биланс (5);

– се пресметува X_{MB} од равенката (6).

Табела со пресметани податоци:

	X_{EB}	T	$k(T)$	X_{MB}
1	0	325	0	0
2	0,021	339	0	0
3	0,07	369	0	0
4	0,1	383	0	0
5	0,2	442	10^{-7}	10^{-4}
6	0,26	479	10^{-6}	0,003
7	0,3	500	0,000024	0,0175
8	0,35	530	0,00017	0,104
9	0,4	560	0,00099	0,354
10	0,408	563	0,0013	0,408
11	0,5	623	0,0253	0,9085
12	0,6	680	0,2971	0,9911
13	0,8	795	14,01	0,9998
14	1,0	908,3	248	0,999999

Како што се гледа од табелата, изедначување на конверзиите се случува 3 пати, во трите пресечни односно стационарни точки:

$$X_1 = 0; \qquad T_1 = 325\,\mathrm{K}$$

$$X_2 = 0{,}408; \quad T_2 = 563\,\mathrm{K}$$

$$X_3 \approx 1{,}0; \qquad T_3 \approx 908\,\mathrm{K}$$

б) Ако за решавање на равенките (4) и (6) се избере софтверскиот пакет POLYMATH, ќе се користи солверот за диференцијални равенки, во кој диференцијална ќе биде помошната равенка за задавање чекор за промена на температурата. Потоа се внесуваат двете алгебарски равенки (4) и (6), како и равенката за температурната зависност на брзинската константа.

Програмата, извештајот и графичкиот приказ (график 1) се следните:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0	0	200	200
T	325	325	925	925
R	4.75E-05	4.75E-05	1.0286275	1.0286275
k	8.846E-14	8.846E-14	353.88661	353.88661
D	1	1	7.045E+10	7.045E+10
G	6.635E-11	6.635E-11	0.9999925	0.9999925

ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user

[1] d(T)/d(t) = 3

Explicit equations as entered by the user

[1] R = 0.0017143*T-0.5571

[2] k = (10^11)*exp(-18000/T)

[3] D = ((1+750*k)^2)+(3000*k)

[4] G = (-(1+750*k)+(D^0.5))/2

Comments

[2] R = 0.0017143*T-0.5571 *R e X od toplinski bilans, ravenka (4)*

[3] G = (-(1+750*k)+(D^0.5))/2 *G e X od molskiot bilans, ravenka (6)*

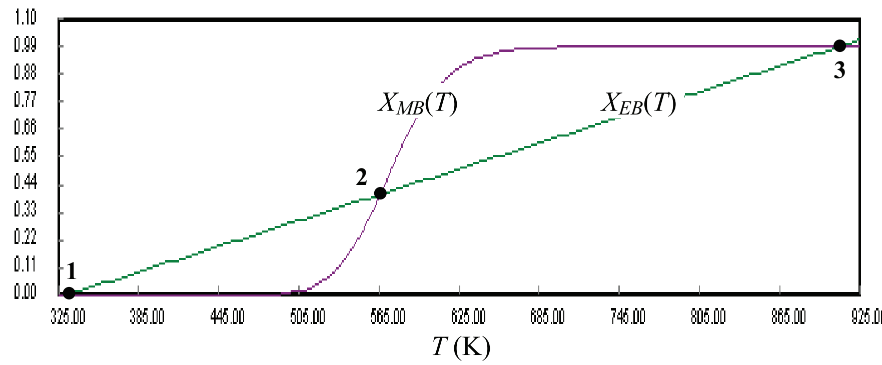


График 1

Може само уште да се констатира дека истите решенија како добиените со табеларниот приказ се добиваат побрзо и истовремено и на графички начин!

б) *Работа на реакторот со размена на топлина*

И за овој начин на работа на реакторот, за пресметка на стационарните точки ќе бидат потребни равенката за дизајн и топлинскиот биланс, односно релациите $X - T$ од двете билансни равенки. Првата релација, X_{MB}–T, е веќе изведена. Тоа е равенката (3),

$$X \equiv X_{MB} = 750 \cdot k(T)\frac{(1-X)}{(1+X)}. \tag{3}$$

Втората релација, конверзија–температура, се добива од топлинскиот биланс, во овој случај тоа е равенката (120):

$$0 = \dot{Q} - F_{Ao}\sum_{i=1}^{N}\theta_i\widetilde{C}_{P,i}(T - T_o) + (-\Delta H_r)(-r_A)V. \tag{120}$$

Со соодветна замена во секој член од равенката (120) се добива следново:

$$0 = -UA(T - T_a) - F_{Ao}(\theta_A\widetilde{C}_{P,A})(T - T_o) + (-\Delta H_r)F_{Ao}X. \tag{7}$$

Равенката (7) ја изразуваме експлицитно во однос на конверзијата, ги заменуваме познатите нумерички вредности и стигнуваме до бараната релација X_{MB}–T,

$$X \equiv X_{EB} = \frac{UA(T - T_a) + F_{Ao}\widetilde{C}_{P,A}(T - T_o)}{F_{Ao}(-\Delta H_r)};$$

$$X \equiv X_{EB} = \frac{0{,}05(T - 373{,}2) + 0{,}001 \cdot 120(T - 325)}{0{,}001 \cdot 70000};$$

$$X \equiv X_{EB} = 0{,}0024 \cdot T - 0{,}824\,. \tag{8}$$

Ако ја сакаме релацијата температура–конверзија, од равенката (8) ќе го добиеме следново:

$$T = 343{,}23 + 416{,}6\,X\,. \tag{9}$$

Во равенката (9) T = 343,23 K е пресечната точка со X = 0, $T = T_C$! Не е влезна температура како во случајот со адијабатска работа!

На крајот симултано се решаваат равенката (3) или нејзината експлицитна форма (6) и равенката (8). Кој начин за решавање ќе се избере е сеедно. Ако го избереме начинот со табелирање на резултатите (постапката е како прикажаната за адијабатска работа на реакторот), повторно ќе се добијат три стационарни точки:

$$X_1 = 0; \qquad T_1 = 343{,}23\,\mathrm{K}$$

$$X_2 = 0{,}55; \qquad T_2 = 575\,\mathrm{K}$$

$$X_3 \approx 1{,}0; \qquad T_3 \approx 760\,\mathrm{K}$$

Истиов резултат може да се добие побргу, точно и истовремено и во графичка форма, со примена на солвер за диференцијални равенки. Ако се примени софтверскиот пакет POLYMATH, во солверот за диференцијални равенки се пишува диференцијална равенка со која се задава чекорот на промена на температурата, потоа се внесуваат равенката (3) или (6) и равенката (8) заедно со температурната зависност на брзинската константа.

Програмата, извештајот и графичкиот приказ (график 2) се следните:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0	0	175	175
T	325	325	850	850
R	-0.044	-0.044	1.216	1.216
k	8.846E-14	8.846E-14	63.558798	63.558798
D	1	1	2.273E+09	2.273E+09
G	6.635E-11	6.635E-11	0.999958	0.999958

ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user
[1] d(T)/d(t) = 3

Explicit equations as entered by the user
[1] R = 0.0024*T-0.824
[2] k = (10^11)*exp(-18000/T)
[3] D = ((1+750*k)^2)+(3000*k)
[4] G = (-(1+750*k)+(D^0.5))/2

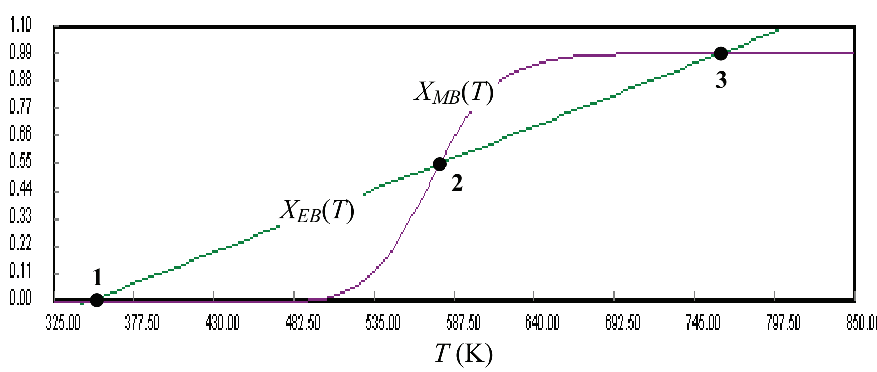


График 2

На графикот 3 се претставени заедно решенијата за $X_{EB}(T)$ за адијабатска работа, (○), и $X_{EB}(T)$ за работа со размена на топлина, (●), и заедничката крива $X_{MB}(T)$.

Втора пресметка на адијабатската работа

Пресметката на адијабатската работа на реакторот, во овој случај, ќе биде прикажана без занемарување на ефектот од температурата врз молската концентрација на реактантот. Ова значи дека промени ќе се случат во изразот за брзина на реакцијата (1) и во равенката за дизајн (2).

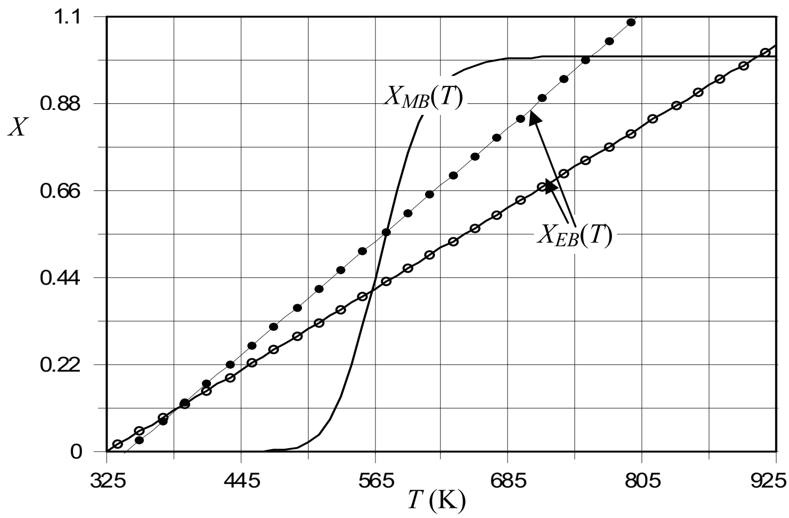


График 3

Прво се изведува изразот за молската концентрација на реактантот,

$$C_A(X)=C_{Ao}\frac{(1-X)}{(1+\varepsilon X)}\frac{T_o}{T}=C_{Ao}\frac{(1-X)}{(1+X)}\frac{T_o}{T}\ ,$$

потоа се заменува во брзинскиот израз,

$$(-r_A)=k(T)\,C_{Ao}\frac{(1-X)}{(1+X)}\frac{T_o}{T} \qquad (1_T)$$

и се комбинира со равенката за дизајн,

$$\frac{V}{F_{Ao}}=\frac{X}{(-r_A)}=\frac{X}{k(T)C_{Ao}\dfrac{(1-X)}{(1+X)}\dfrac{T_o}{T}}\ . \qquad (2_T)$$

Како што се гледа, од равенката за дизајн (2_T) не ќе може да се изведе експлицитен израз за релацијата X_{MB}–T како што тоа беше случај со изведба на равенката (3)! Всушност, различни во двете варијанти се токму зависностите, односно кривите $X_{MB}(T)$. Ако се нацртаат на ист график, ќе се разликуваат!

Решението во овој случај можеме да го бараме преку табелирање податоци за конверзиите пресметани со равенката (4) (таа е иста за двете варијанти) и со равенката (2_T). Или да се користи солвер за решавање систем од нелинеарни равенки. Решението добиено со примена на софтверот *E-Z Solve* е прикажано на графикот 4.

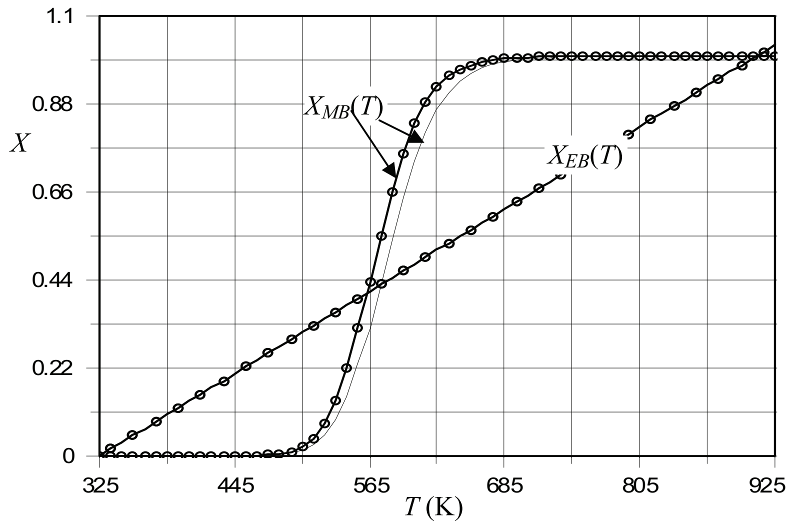


График 4

Како што се гледа од графикот (4), разликата во зависностите $X_{MB}(T)$ пресметани со равенките (2), односно (3), и (2_T) не е голема! Ова значи дека решението добиено под а) е со задоволителна точност. Сепак оваа проверка беше потребна!

Задача 3

Егзотермна реверзибилна реакција од прв ред во изотермен и адијабатски CSTR

Реакцијата $A \leftrightarrows B$ се изведува изотермно и адијабатски во CSTR. Волуменското време, односно времето на задржување, е $\tau = V / \upsilon_o = 1\,\mathrm{h}$.

а) Да се определи излезниот ефект од реакторот за изотермна работа во интервалот T = 273–343 K.

б) Да се нацрта кривата $X^{*}(T)$ во истиот температурен интервал.

в) Да се определи излезниот ефект од реакторот за адијабатска работа со влезна температура од T_o = 273 K.

Други потребни податоци се:

$\Delta H_r = -70000$ kJ/kmol; $\widetilde{C}_{P,A} = 500$ kJ/(kmolK);

$k = 5\cdot 10^8 \exp(-50000/(RT))$ (h^{-1}); T (K); $R = 8{,}3144$ kJ/(kmolK);

$K_{298\mathrm{K}} = 20\left(=\dfrac{C_B}{C_A}\right)$.

Решение:

Реакцијата е реверзибилна од прв ред во двете насоки, брзинскиот израз е едноставен, па се очекува лесно користење на равенката за дизајн на CSTR.

Најнапред ќе го подготвиме брзинскиот израз,

$$(-r_A) = k(T)\,(C_A - \frac{C_B}{K(T)}), \tag{1}$$

преку конверзија, односно молските концентрации во изразот (1) треба да се изразат преку конверзија. За тоа не е потребно да се формира стехиометриска таблица, бидејќи вкупниот број молови со реакцијата не се менува, а стехиометријата е едноставна. Но ако реакцијата е во гасна фаза и се одвива во неизотермни услови, тогаш волуменскиот проток ќе се менува со температурата. Молските концентрации ќе ги изразиме вака:

$$\begin{aligned} C_A &= \frac{F_A(X)}{\upsilon(T)} = \frac{F_{Ao}(1-X)}{\upsilon_o(T/T_o)} = C_{Ao}(1-X)\frac{T_o}{T}; \\ C_B &= \frac{F_B(X)}{\upsilon(T)} = \frac{F_{Ao}X}{\upsilon_o(T/T_o)} = C_{Ao}X\frac{T_o}{T}. \end{aligned} \tag{2}$$

Сепак, и за изотермна и за адијабатска работа на реакторот, молските концентрации ќе ги изразиме само преку конверзија,

$$C_A = C_{Ao}(1-X);\quad C_B = C_{Ao} - C_A = C_{Ao}X, \tag{3}$$

бидејќи лесно може да се докаже дека односот (T_o/T) во изразите (2) може да се земе $T_o/T = 1{,}0$!

Температурната зависност за брзинската константа е дадена, но зависноста на рамнотежната константа од температурата треба да се определи. Ќе ја користиме равенката (14),

$$\ln\frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = -\frac{\Delta H_r^o}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right). \tag{14}$$

$$K(T)=K_{298}\exp\left[\frac{-\Delta H_r^o}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{298}\right)\right]=20\exp\left[\frac{70000}{8{,}3144}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{298}\right)\right];$$

$$K(T) = 20\exp\left[-28{,}252\frac{(T-298)}{T}\right]. \tag{4_K}$$

Во изразот за брзинската константа ја заменуваме вредноста на гасната константа R за да добиеме израз што понатаму ќе се користи во брзинскиот израз, односно равенката за дизајн:

$$\begin{gathered} k(T) = 5\cdot 10^8\exp(-50000/(RT)) = 5\cdot 10^8\exp(-6014/T)\ (\mathrm{h}^{-1}) \\ R = 8{,}3144\,\mathrm{KJ/(kmol\,K)};\ T\,(\mathrm{K}). \end{gathered} \tag{4_k}$$

Сега се комбинираат изразите (1) и (3):

$$\begin{gathered} (-r_A) = k(T)\left(C_{Ao}(1-X) - \frac{C_{Ao}X}{K(T)}\right); \\ (-r_A) = \frac{k(T)C_{Ao}}{K(T)}\big(K(T) - K(T)X - X\big). \end{gathered} \tag{5}$$

Сеедно е која форма од изразот (5) ќе се користи! Кон овој израз се додаваат изразите (4).

а) *Зависност* $X_{излез}(T)$

Ја пишуваме равенката за дизајн на CSTR,

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X_{\text{излез}}}{(-r_A)_{\text{излез}}} \equiv \frac{X}{(-r_A)} \tag{73}$$

и ја комбинираме со брзинскиот израз (5):

$$\frac{V}{F_{Ao}}=\frac{X}{\frac{k\,C_{Ao}}{K}(K-K\,X-X)};\qquad \frac{V\,C_{Ao}}{F_{Ao}}=\tau=\frac{X\,K}{k(K-K\,X-X)}. \tag{6}$$

На крајот излезната конверзија од CSTR од равенката (6) ја изразуваме експлицитно:

$$X_{\mathrm{CSTR}}(T)=\frac{k(T)K(T)\tau}{k(T)\tau+K(T)+k(T)K(T)\tau};\qquad X_{MB}=\frac{k\,K\,\tau}{k\,\tau+K+k\,K\,\tau}. \tag{6$_1$}$$

Во равенките (6) за времето на задржување ја заменуваме вредноста $\tau = 1$ h и го добиваме обликот што ќе се користи во пресметките понатаму:

$$X_{\mathrm{CSTR}}(T)=\frac{k\,K}{k+K+k\,K}\equiv X_{MB}. \tag{7}$$

Равенката (7) се комбинира со температурните зависности на брзинската и рамнотежната константа!

Со задавање вредности за температурата во интервалот 273 K до 343 K се пресметуваат вредностите за брзинската и рамнотежната константа и потоа со примена на изразот (7), за $\tau = 1$ h, се пресметуваат *излезните конверзии* на зададените температури.

б) *Зависност* $X^*(T)$

За да составиме табела со решенија во која ќе биде вклучена и *рамнотежната конверзија*, треба да добиеме исто така релација за нејзината температурна зависност. За таа цел го користиме условот за рамнотежа или изразот за рамнотежна константа:

$$(-r_A)=0 \quad \text{или} \quad K_C=\frac{C_B}{C_A}\equiv K(T)$$

$$K(T)\equiv K=\frac{C_{Ao}X^*}{C_{Ao}(1-X^*)}\ \Rightarrow\ X^*(T)=\frac{K(T)}{1+K(T)} \tag{8}$$

Кон пресметката под а), во истиот температурен интервал, се додава и пресметката за рамнотежната конверзија добиена со изразот (8). Се составува табела со сите решенија и се црта график. Подолу е прикажана табелата со резултатите. Графикот е даден како сумарно решение на задачата (прикажани се пресметките под а) и б) и адијабатската работа на реакторот).

T (K)	$k(T)$ израз (4_k)	$K(T)$ израз (4_K)	$X_{CSTR} = X_{MB}$ израз (7)	X^* израз (8)
273	0,136	265,84	0,119	0,996
280	0,235	122,97	0,19	0,992
290	0,493	43,60	0,33	0,977
300	0,984	16,56	0,48	0,943
310	1,878	6,70	0,59	0,87
320	3,443	2,87	0,61	0,74
330	6,085	1,29	0,51	0,563
340	10,40	0,61	0,365	0,38
343	12,153	0,491	0,3207	0,3294

Како што се гледа од пресметаните вредности, 1) рамнотежната конверзија опаѓа со температурата бидејќи реакцијата е егзотермна; 2) излезната конверзија од реакторот претставува крива со максимум која со зголемување на температурата се приближува до рамнотежната конверзија; (3) максимумот се случува околу $X = 0,61$; $T = 320$ K.

Ако избираме изотермна работа со овој реактор, тогаш треба да ја избереме температурата на максимумот на кривата $X_{MB}(T)$, а тоа е $T = 320$ K.

в) *Адијабатска работа*

Кон равенката на молскиот биланс, равенката (6), односно експлицитната форма во однос на конверзијата, равенката (7), треба да се додаде равенката на топлинскиот биланс за адијабатска работа на реакторот. За CSTR тоа е равенката (128):

$$0 = -F_{Ao}\sum_{i=1}^{N}\theta_i\widetilde{C}_{P,i}(T-T_o) - (\Delta H_r)(-r_A)V\,, \qquad (128)$$

комбинирана со равенката (73),

$$T - T_o = \frac{(-\Delta H_r)}{\Sigma \theta_i \widetilde{C}_{P,i}} X = \frac{70000}{\widetilde{C}_{P,A}} X = \frac{70000}{500} X;$$

$$T = T_o + 140 \cdot X;$$
$$X_{EB} = 0{,}00714 \cdot T - 1{,}95. \qquad (9)$$

Равенките (7) и (9) се решаваат симултано. Заедничките решенија го даваат бараниот одговор: излезна температура и конверзија од адијабатскиот CSTR.

Решението можеме да го побараме повторно со составување табела во која ќе се додаде вредноста за X_{EB} и ќе се бараат заедничките вредности со X_{MB}. До конечниот резултат се доаѓа со процена на резултатите од табелата или со цртање на двете зависности во графикот *X–T* и читање на заедничките решенија.

Тука нема да ја дополнуваме табелата, туку ќе побараме решение со примена на софтверскиот пакет POLYMATH со диференцијална равенка за задавање на чекорот за промена на температурата. Се добиваат следниве резултати (програма, извештај со резултати и графичка презентација).

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0	0	70	70
T	273	273	343	343
K	265.84456	0.4912519	265.84456	0.4912519
k	0.1354456	0.1354456	12.141034	12.141034
XMB	0.119235	0.119235	0.6179525	0.3207204
R	0.9962525	0.3294225	0.9962525	0.3294225
To	273	273	273	273
XEB	-7.8E-04	-7.8E-04	0.49902	0.49902

ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user

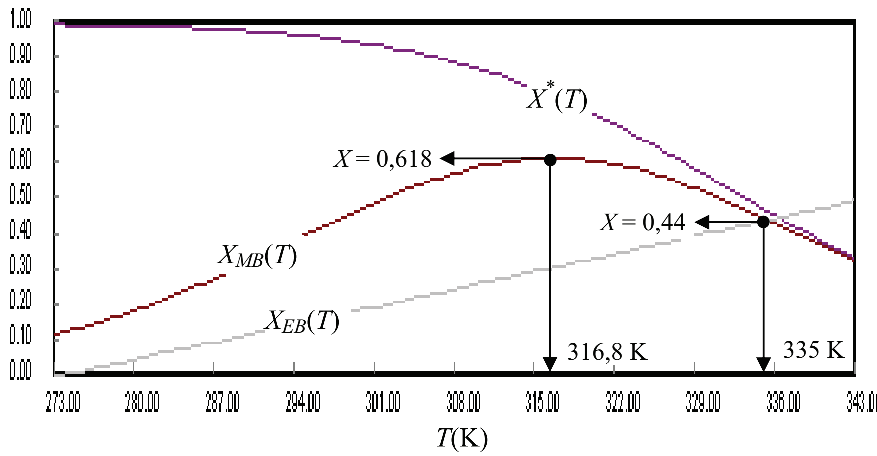
[1] d(T)/d(t) = 1

Explicit equations as entered by the user

[1] K = 20*exp(-28.252*(T-298)/T)
[2] k = 5*(10^8)*exp(-6014/T)
[3] XMB = k*K/(K+k+k*K)
[4] R = K/(1+K)
[5] To = 273
[6] XEB = 0.00714*T-1.95

Comments

```
[2] XMB = k*K/(K+k+k*K)                izlezna konverzija od CSTR, ravenka (7)
[3] k =  5*(10^8)*exp(-6014/T)         k e brzinskata konstanta
[4] K =  20*exp(-28.252*(T-298)/T)     K e ramnoteznata konstanta
[5] R = K/(1+K)                        R e ramnoteznata konverzija, ravenka (8)
[7] XEB = 0.00714*T-1.95           XEB e konverzijata od toplinskiot bilans, ravenka  (9)
```



Од прикажаните резултати се гледа дека за *адијабатска работа* на реакторот се добива само едно решение, тоа е пресечната точка: $X_{излез} = 0{,}44$; $T_{излез} = 335$ K.

Точните податоци за максимумот на кривата $X_{MB}(T)$, што би бил и избор за изотермна работа, се: $X_{\max} = 0{,}618$; $T = 316{,}8$ K.

Исто така, секоја точка на кривата $X_{MB}(T)$ е операциона точка за CSTR за изотермна работа. Всушност, тие точки се решенијата под а) за поединечни температури!

Задача 4

Егзотермна реверзибилна реакција од прв ред во течна фаза во адијабатски CSTR

Иреверзибилна реакција од прв ред, $A \rightarrow B$, се изведува во течна фаза во CSTR со волумен од 2000 dm^3. Влезната струја е чист реактант A, со волуменски проток $\upsilon_o = 300$ dm^3/min и со концентрација на реактантот $C_{Ao} = 4$ mol/dm^3. Познати се и следниве дополнителни податоци: $C_{P,\text{смеса}}$ = 3,5 J/(g K); $\rho_{\text{смеса}}$ = 1,15 g/cm^3; ΔH_r = –50 kJ/mol (може овие податоци да се земат како константни). Температурната зависност на брзинската константа е: $k = 2{,}4 \cdot 10^{15} \exp(-12000/T)\ \text{min}^{-1};\ T(\text{K})$.

1) Да се определат стационарните состојби за адијабатска работа на реакторот со влезни температури од:

а) T_o = 290 K; б) T_o = 298 K; в) T_o = 305 K.

2) Да се определат најниската и највисоката влезна температура за кои се добиваат повеќе од едно решение. Да се направи избор на влезна температура.

Решение:

1) Определувањето на стационарни состојби подразбира симултано решавање на равенката за дизајн на CSTR, односно на молскиот биланс, и на равенката на топлинскиот биланс. За адијабатска работа двете равенки, согласно со дадените податоци, се следните:

Равенката на молскиот биланс:

$$F_{Ao}X = (-r_A)V\ ; \tag{73}$$

$$(-r_A) = k(T)C_A = k(T)C_{Ao}(1-X)\ ;$$

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X}{k(T)C_{Ao}(1-X)}\ ;$$

$$\frac{V}{F_{Ao}}C_{Ao} = \frac{V}{\upsilon_o} = \tau = \frac{2000\ \text{dm}^3}{300\ \text{dm}^3/\text{min}} = 6{,}667\ \text{min}\ ;$$

$$X \equiv X_{MB}(T) = \frac{k(T)\tau}{1+k(T)\tau}\ .$$

Равенката на топлинскиот биланс:

$$0 = \upsilon\, \rho_{\text{смеса}} \widetilde{C}_{P,\text{смеса}} (T_o - T) + (-\Delta H_r)(-r_A)V\ ; \tag{129}$$

$$(-r_A)V = F_{Ao}X\ ; \tag{73}$$

$$\upsilon \rho_{\text{смеса}} \widetilde{C}_{P,\text{смеса}} (T - T_o) = (-\Delta H_r)F_{Ao}X\ ;$$

$$F_{Ao} = \upsilon_o C_{Ao}; \quad \upsilon = \upsilon_o; \quad C_{Ao} = 4{,}0 \text{ mol/dm}^3;$$

$$X \equiv X_{EB}(T) = \frac{\rho_{\text{смеса}} \widetilde{C}_{P,\text{смеса}}}{C_{Ao}(-\Delta H_r)}(T - T_o);$$

$$X \equiv X_{EB}(T) = \frac{1{,}15 \text{ kg/dm}^3 \; 3{,}5 \cdot 10^3 \text{ J/(kg K)}}{50000 \text{ J/mol} \cdot 4 \text{ mol/dm}^3}(T - T_o);$$

$$X \equiv X_{EB}(T) = 0{,}0201(T - T_o).$$

Решението на равенките $X_{MB}(T)$ и $X_{EB}(T)$ за T_o = 298 K во POLYMATH и графичкото претставување се:

POLYMATH Results

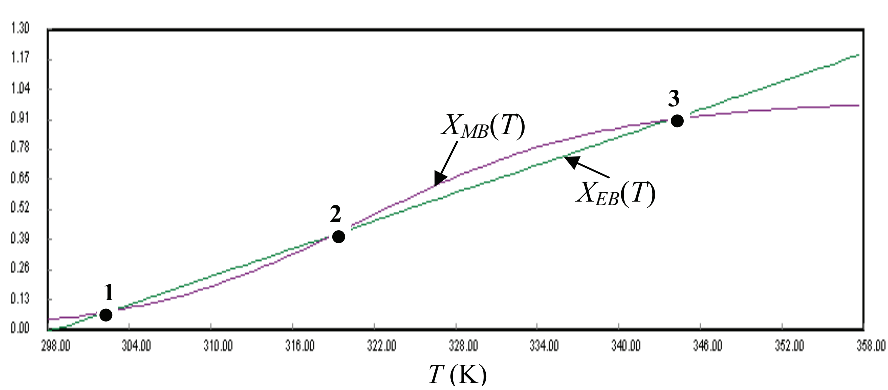
Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0	0	60	60
T	298	298	358	358
XEB	0	0	1.206	1.206
k	0.0077955	0.0077955	6.6505001	6.6505001
tau	6.6666667	6.6666667	6.6666667	6.6666667
XMB	0.0494024	0.0494024	0.9779428	0.9779428

ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user
[1] d(T)/d(t) = 1

Explicit equations as entered by the user
[1] XEB = 0.0201*(T-298)
[2] k = 2.4*(10^15)*exp(-12000/T)
[3] tau = 2000/300
[4] XMB = k*tau/(1+k*tau)



Како што се гледа од графикот, со влезната температура од 298 K се добиваат три заеднички решенија – три стационарни состојби:

$$T_o = 298\ \text{K}: \quad X_1 = 0{,}08; \quad T = 302\ \text{K}$$
$$X_2 = 0{,}42; \quad T = 319\ \text{K}$$
$$X_3 = 0{,}91; \quad T = 343\ \text{K}$$

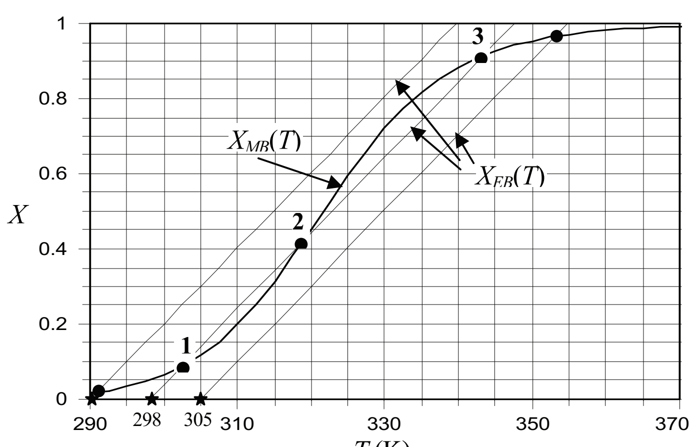
Првата стационарна состојба е во областа на ниски конверзии и претставува стабилна стационарна состојба; втората стационарна состојба е во областа на инфлексија на кривата $X_{MB}(T)$, но оваа состојба не е стабилна; третата состојба е во областа на високи конверзии и претставува стабилна стационарна состојба.

Ако се побара решение на равенките $X_{MB}(T)$ и $X_{EB}(T)$ за $T_o = 290$ K и $T_o = 305$ K, ќе се добијат следниве резултати:

$$T_o = 290\ \text{K}: \quad X = 0{,}02; \quad T = 291\ \text{K}$$
$$T_o = 305\ \text{K}: \quad X = 0{,}96; \quad T = 353\ \text{K}$$

Значи, со овие вредности за влезната температура се добива само по едно решение, по една и стабилна стационарна состојба: првата е во областа на ниски конверзии, каде што реакцијата е задушена (како да не се случила: сосема ниска вредност на X и незначителна промена на температурата), додека втората е во областа на високи конверзии, во автотермичката област.

Заедничкото решение за сите три влезни температури е претставено на следниот график:



2) Определувањето на најниската и највисоката влезна температура, за кои се добиваат повеќе од едно решение, подразбира пресметките да се повторат со влезни температури за кои се добиваат допирни точки како во областа на ниски конверзии така и во областа на високи конверзии.

За таа цел можеме или 1) да го користиме POLYMATH: се задаваат вредности за влезната температура; се добиваат решенија; постапката се повторува сè додека не се добие решение со допирна точка; или 2) да го употребиме графикот од последната слика: се повлекуваат паралелни линии на прикажаните адијабати такви што ќе ја допираат кривата $X_{MB}(T)$. Во пресекот на тие тангенти со апсцисата се прочитува вредноста на влезната температура, додека во добиените допирни и пресечни точки се читаат вредностите на конверзиите и операционите температури. Без разлика која постапка ќе се примени, се добиваат следниве резултати:

2. а) Најниската температура е $T_o = 294$ K:

пресечна точка со $X_1 = 0{,}037$; $T_1 = 296$ K;

допирна точка со $X_2 = 0{,}75$; $T_2 = 332$ K.

Со сосема мало снижување на влезната температура, $T_o < 294$ K, системот ќе се најде во областа каде што реакцијата е задушена. Допирната точка е нестабилна состојба во однос на состојбата во пресекот.

2.б) Највисоката температура е $T_o = 300$ K:

допирна точка со $X_1 = 0{,}2$; $T_1 = 310$ K;

пресечна точка со $X_2 = 0{,}94$; $T_2 = 347$ K.

Сега, со сосема мало покачување на влезната температура, $T_o > 300$ K, системот ќе се најде во областа каде што реакцијата се одржува самата себеси (автотермичка област). Допирната точка е нестабилна состојба во однос на состојбата во пресекот.

Која влезна температура би ја избрале? Тоа е температурата што дава само едно решение во областа на високи конверзии: $T_o > 300$ K, поточно $T_o > 300{,}8$ K!

Задача 5

Серија од изотермни CSTR.
Графичко и аналитичко решение

Реакцијата $2A \leftrightarrows C + D$ треба да се изведе во серија CSTR. На влезот во првиот реактор се додава чист реактант со волуменски проток од 2,832 m^3/h и со концентрација 24 kmol/m^3. Кинетиката на реакцијата е следната:

$$(-r_A) = k\,(C_A^2 - \frac{1}{K_C} C_C C_D),$$

$$k = 0{,}625\ (\mathrm{m^3/kmol})/\mathrm{h};\ K_C = 16.$$

Најнапред да се пресмета потребниот волумен на еден CSTR за да се постигне излезен степен на конверзија од 80% од рамнотежниот. Потоа, земајќи дека реакторите во серијата ќе бидат со волумен 1/10 од волуменот на единичниот CSTR, да се пресмета потребниот број реактори во серијата за истиот излезен степен на конверзија.

Решенијата да се изведат графички и аналитички.

Решение:

Најнапред ќе ги пресметаме потребните податоци за решавање на задачата:

Рамнотежна конверзија: Рамнотежната константа изразена преку молските концентрации изгледа вака:

$$K_C = \frac{C_C C_D}{C_A^2} = 16\,.$$

Концентрациите во рамнотежната константа треба да ги изразиме или преку конверзијата или преку концентрацијата на A. Значи:

Стехиометрија:

$$X_A \equiv X = \frac{C_{Ao} - C_A}{C_{Ao}} \quad (\Sigma \nu_i = 0!)$$

$$\xi' = \xi / \upsilon_o \;\Rightarrow\; C_{Ao} - C_A = 2\xi' = C_{Ao} X \;\Rightarrow\; C_A = C_{Ao}(1 - X)$$

$$C_C = C_D = \xi' = C_{Ao}\,\frac{X}{2} = \frac{C_{Ao} - C_A}{2}\,.$$

Се враќаме кај рамнотежната константа и ги пресметуваме рамнотежната конверзија и рамнотежните концентрации:

$$K_C = \frac{C_C C_D}{C_A^2} = \frac{\left(C_{Ao}\frac{X}{2}\right)^2}{\left(C_{Ao}(1-X)\right)^2} = \frac{X^2}{4(1-X)^2} = 16;\ X \equiv X_{\text{рамн.}} = 0{,}8889;$$

$$C_{A,\text{рамн.}} = C_{Ao}(1-X_{\text{рамн.}}) = 24(1-0{,}8889) = 2{,}6664\ \text{kmol/m}^3;$$

$$C_{C,\text{рамн.}} = C_{D,\text{рамн.}} = C_{Ao}\frac{X_{\text{рамн.}}}{2} = 24\frac{0{,}8889}{2} = 10{,}6668\ \text{kmol/m}^3.$$

Излезна конверзија и излезни концентрации:

$$X_{\text{излез}} = 0{,}8 \cdot 0{,}8889 = 0{,}711;$$

$$C_{A,\text{излез}} = C_{Ao}(1-X_{\text{излез}}) = 24(1-0{,}711) = 6{,}933 \approx 7\ \text{kmol/m}^3;$$

$$C_{C,\text{излез}} = C_{D,\text{излез}} = C_{Ao}\frac{X_{\text{излез}}}{2} = 24\frac{0{,}711}{2} = 8{,}53\ \text{kmol/m}^3.$$

Брзински израз:

$$(-r_A) = k\left(C_{Ao}^2(1-X)^2 - \frac{1}{K_C}C_{Ao}^2\frac{X^2}{4}\right)$$

или

$$(-r_A) = k\left(C_A^2 - \frac{1}{K_C}\frac{(C_{Ao}-C_A)^2}{4}\right).$$

Сеедно е кој брзински израз ќе се користи. Всушност, тоа ќе зависи од тоа дали графичкиот метод ќе го примениме преку конверзијата или преку концентрацијата. Бидејќи се работи за алгебарски облик на равенката за дизајн на CSTR во која се вклучени само излезните концентрации, можеби изборот треба да е вториот израз, поедноставен е!

Единичен CSTR

За пресметување на волуменот на единичен CSTR, аналитичка постапка, ја избираме равенката за дизајн (76),

$$\frac{V_{CSTR}}{\upsilon_o} = \tau = \frac{C_{Ao} - C_{A,\text{излез}}}{(-r_A)_{\text{излез}}}. \qquad (76)$$

Брзината на реакцијата во излезните услови ќе има вредност:

$$(-r_A)_{\text{излез}} = k\left(C_A^2 - \frac{1}{K_C}\frac{(C_{Ao}-C_A)^2}{4}\right)_{\text{излез}} = 0{,}625\left(7^2 - \frac{1}{16}\frac{(24-7)^2}{4}\right)$$

$$(-r_A)_{\text{излез}} = 27{,}8\ (\text{kmol/m}^3)/\text{h}.$$

Со замена во равенката за дизајн ќе го добиеме потребниот волумен на реакторот:

$$\upsilon_o = 2{,}832\ \text{m}^3/\text{h}$$

$$V_{CSTR} = \frac{2{,}832}{27{,}8}(24-7) = 1{,}73\ \text{m}^3.$$

Примена на графичкиот метод за пресметување на волуменот на единичен CSTR

Да претпоставиме дека не сме го определиле волуменот на единичниот CSTR! Сега сакаме по графички пат да го добиеме одговорот за тоа колкав треба да биде реакторот за да се постигнат 80% од рамнотежната конверзија на излезот од него.

1) Се определуваме за брзински израз преку молската концентрација на реактантот.

2) Кинетичката крива или зависноста на брзината на реакцијата од концентрацијата на реактантот ќе ја нацртаме на графикот $(-r_A) = f(C_A)$. Податоците за оваа крива ги добиваме со замена на вредности за C_A во интервалот од C_{Ao} до $C_{A,\text{рамн.}}$ во изразот

$$(-r_A) = k\left(C_A^2 - \frac{1}{K_C}\frac{(C_{Ao}-C_A)^2}{4}\right). \qquad (1)$$

Кинетичката крива е претставена на сликата подолу со полна линија. На оваа крива една точка ги дефинира стационарните услови во реакторот, тоа е операционата точка.

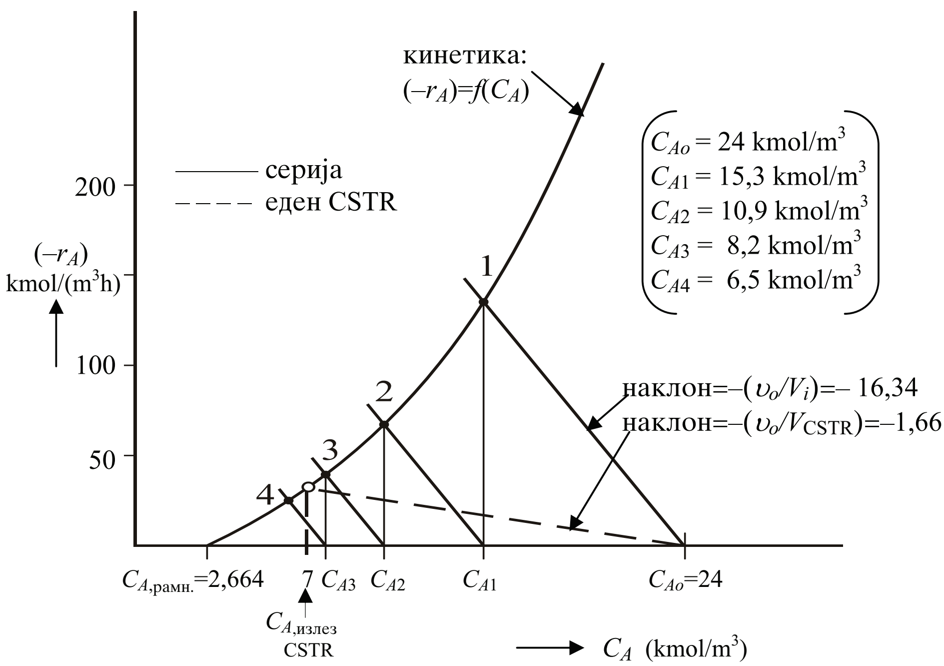
3) Бидејќи бараме волумен на CSTR за зададена излезна конверзија, тоа значи дека ја знаеме операционата точка! Тоа е точката: $C_{A,\text{излез}} = 7\,\text{kmol/m}^3$ и $(-r_A)_{\text{излез}} = 27{,}8\ (\text{kmol/m}^3)/\text{h}$.

4) Равенката за дизајн (76) ја изразуваме експлицитно во однос на брзината на реакцијата за да можеме да ја најдеме врската помеѓу неа и волуменот на реакторот. Тоа ќе резултира во следната равенка:

$$(-r_A)_{\text{излез}} = \frac{\upsilon_o}{V_{CSTR}} C_{Ao} - \frac{\upsilon_o}{V_{CSTR}} C_{A,\text{излез}}$$

или (2)

$$(-r_A)_{\text{излез}} = \frac{1}{\tau_{CSTR}} C_{Ao} - \frac{1}{\tau_{CSTR}} C_{A,\text{излез}}\,.$$



5) Во овие изрази единственото што не го знаеме е волуменот на реакторот и, ако сакаме графички да го определиме, тоа значи да ја нацртаме оваа права и податокот да го добиеме од нејзиниот наклон или од нејзиниот отсечок на ординатата! Почетокот на правата е на $C_A = C_{Ao}$ и $(-r_A) = 0$, нејзиниот наклон е $-\frac{\upsilon_o}{V_{CSTR}}$, а завршува на $C_A = 0$, со отсечок $= (-r_A)_{C_A=0} = \frac{\upsilon_o}{V_{CSTR}} C_{Ao}$.

6) Знаеме дека кинетичката крива и правата изведена од равенката за дизајн се сечат во операциона точка. И бидејќи координатите на оваа точка ги знаеме: $C_{A,\text{излез}} = 7$ kmol/m^3 и $(-r_A)_{\text{излез}} = 27{,}8$ (kmol/m^3)/h, за да ја нацртаме правата, ни треба уште една точка. Ќе ја избереме почетната точка со координати $C_A = C_{Ao}$ и $(-r_A) = 0$. Правата што ја нацртавме е со наклон:

$$\text{наклон} = -1{,}66 = -\frac{\upsilon_o}{V_{CSTR}}.$$

6.1) Или цртаме права од почетната точка $(-r_A) = 0$ и $C_A = C_{Ao} = 24$ kmol/m^3 со таков наклон за кинетичката крива да ја пресече во точка во која $C_A = C_{A,\text{излез}} = 7$ kmol/m^3. Ќе се добие дека тој наклон мора да има вредност од $-1{,}66$!

7) На крајот, од наклонот се пресметува волуменот на реакторот:

$$V_{CSTR} = \frac{2{,}832}{1{,}66} = 1{,}71 \text{ m}^3.$$

Резултатот што го добивме малку се разликува од пресметаниот со аналитичката постапка директно преку равенката за дизајн. Природно е дека аналитичката пресметка е попрецизна.

Серија од еднакви CSTR

Серијата што треба да ја пресметаме треба да се конфигурира со реактори чии волумени се 1/10 од волуменот на единичниот CSTR. Значи,

$$V_i = \frac{V_{CSTR}}{10} = 0{,}173 \text{ m}^3.$$

Прашањето е колку вакви мали реактори ќе бидат потребни за да се постигне иста конверзија како со единичниот CSTR.

Графичко решение

Кинетичката крива, прикажана на сликата со графичкото решение на единичен CSTR, е, се разбира, иста (исти се реакцијата и условите за нејзино изведување!). Следува конструкцијата на правите за секој реактор кои произлегуваат од равенката за дизајн. Таа равенка се добива со примена на равенката (2) за *i*-тиот реактор во серијата:

$$(-r_A)_i = \frac{\upsilon_o}{V_i} C_{A,i-1} - \frac{\upsilon_o}{V_i} C_{A,i}$$

или (3)

$$(-r_A)_i = \frac{1}{\tau_i} C_{A,i-1} - \frac{1}{\tau_i} C_{A,i}\,;\ \tau_i = \frac{V_i}{\upsilon_o} = \text{const.}$$

$$\text{наклон} = -\frac{\upsilon_o}{V_i} = -\frac{2{,}832}{0{,}173} = -16{,}34.$$

Конструкцијата на правите (3) ќе ја започнеме со првиот реактор:

$$(-r_A)_1 = 16{,}34\,C_{Ao} - 16{,}34\,C_{A,1} = 392{,}16 - 16{,}34\,C_{A,1} \qquad (3_1)$$

така што од точката $C_{Ao} = 24\,\text{kmol/m}^3$ ќе нацртаме права со наклон = –16,34, или пак оваа точка ќе ја поврземе со отсечокот на ординатата 392,16. Пресекот помеѓу кинетичката крива и правата $(-r_A)_1 = 392{,}16 - 16{,}34\,C_{A,1}$ ќе ја даде операционата точка за првиот реактор. Оваа точка на сликата е обележена како точка 1. Координатите на првата операциона точка се: $C_{A,1} = 15{,}3\,\text{kmol/m}^3$ и $(-r_A)_1 = 145$ (kmol/m^3)/h.. Бидејќи треба да стигнеме до излезната концентрација $C_{A,\text{излез}} = 7\,\text{kmol/m}^3$, конструкцијата ја продолжуваме понатаму. Сега од точката $C_{A,1} = 15{,}3$ kmol/m^3 цртаме нова права за вториот реактор согласно со равенката (3):

$$(-r_A)_2 = 16{,}34\,C_{A,1} - 16{,}34\,C_{A,2} = 250{,}00 - 16{,}34\,C_{A,2}\,. \qquad (3_2)$$

Оваа права е со ист наклон како и правата за првиот реактор! Нормално, реакторите во серијата се со ист волумен! Тоа значи дека оваа права и сите наредни ќе ги конструираме како прави паралелни на правата за првиот реактор! Во пресеците на правите (3_1), (3_2) итн. со кинетичката крива ќе се читаат вредностите на излезните концентрации од реакторите во серијата. Конструкцијата е прикажана на сликата. Прочитани се следниве податоци:

$$C_{A,1} = 15{,}3 \ \text{kmol/m}^3$$
$$C_{A,2} = 10{,}9 \quad "$$
$$C_{A,3} = 8{,}2 \quad "$$
$$C_{A,4} = 6{,}5 \quad "$$

Како што се гледа, вредноста за излезната концентрација $C_{A,\text{излез}} = 7\,\text{kmol/m}^3$ се наоѓа помеѓу излезните концентрации на третиот и четвртиот реактор во серијата. Можеме да направиме интерполација и да пресметаме дека се потребни $N = 3{,}7$ реактори! Реално, ќе избереме *серија од N = 4 реактори*: волуменот на сите реактори во серијата ќе биде $V_{\text{серија}} = 4\cdot 0{,}173 = 0{,}692\ \text{m}^3$, додека излезната концентрација и конверзија ќе достигнат вредности $C_{A,4} = 6{,}5\ \text{kmol/m}^3$ и $X_{\text{излез}} = (24–6{,}5)/24 = 0{,}73$.

Ако сепак се инсистира на излезна концентрација на реактантот од $C_{A,\text{излез}} = 7\,\text{kmol/m}^3$, тогаш со цртање паралелни прави,

$$(-r_A)_i = \frac{\upsilon_o}{V_i} C_{A,i-1} - \frac{\upsilon_o}{V_i} C_{A,i},$$

помеѓу $C_{Ao} = 24\,\text{kmol/m}^3$ и $C_{A,\text{излез}} = 7\,\text{kmol/m}^3$, со „проба и грешка“, ќе се добијат следниве резултати:

Ако се $N = 2$ реактора во серијата, нивните волумени мора да бидат:

$$V_1 = V_2 = -\frac{\upsilon_o}{\text{наклон}} = -\frac{2{,}832}{-6{,}29} = 0{,}45\,\text{m}^3;\ V_{\text{серија}} = 0{,}9\,\text{m}^3.$$

Ако се $N = 3$ реактори во серијата, нивните волумени мора да бидат:

$$V_1 = V_2 = V_3 = -\frac{\upsilon_o}{\text{наклон}} = -\frac{2{,}832}{-11{,}33} = 0{,}25\,\text{m}^3;\ V_{\text{серија}} = 0{,}75\,\text{m}^3.$$

Ако се $N = 4$ реактори во серијата, нивните волумени мора да бидат:

$$V_1 = V_2 = V_3 = V_4 = -\frac{\upsilon_o}{\text{наклон}} = -\frac{2{,}832}{-18{,}9} = 0{,}15\,\text{m}^3;\ V_{\text{серија}} = 0{,}6\,\text{m}^3.$$

Да избереме серија од 4 реактори со волумен од $V_i = 0{,}15\ \text{m}^3$!

Аналитичко решение

Алгебарскиот метод или аналитичкото решение на серија од CSTR подразбира примена на равенката за дизајн (76) за секој реактор. Применета на i-тиот реактор во серијата, равенката ќе изгледа вака,

$$\frac{V_i}{\upsilon_o} = \tau_i = \frac{C_{A,i-1} - C_{A,i}}{(-r_A)_i}. \tag{4}$$

Бидејќи се работи за серија од еднакви реактори чии волумени се познати, волуменското време ќе биде исто за секој реактор и ќе изнесува:

$$\tau_i = \frac{V_i}{\upsilon_o} = \text{const.} = \frac{0{,}173}{2{,}832} = 0{,}061 \text{ h}.$$

Сега, со замена на брзинскиот израз во равенката за дизајн, ќе изведеме алгебарска равенка од која ќе се пресметува излезната концентрација од секој реактор во серијата:

$$\tau_i = \frac{C_{A,i-1} - C_{A,i}}{k\left(C_{A,i}^2 - \dfrac{(C_{Ao} - C_{A,i})^2}{4K_C}\right)}.$$

Со замена на нумеричките вредности за брзинската и рамнотежната константа, како и за волуменското време и влезната концентрација на реактантот, се добива квадратнава равенка:

$$0{,}03755\,C_{A,i}^2 + 1{,}0286\,C_{A,i} - (0{,}3433 + C_{A,i-1}) = 0.$$

Решението на равенката е:

$$C_{A,i} = \frac{-1{,}086 + \sqrt{1{,}058 + 0{,}15(0{,}3433 + C_{A,i-1})}}{0{,}071}. \tag{5}$$

Како што се гледа, земен е само позитивниот корен! Во квадратната равенка и во нејзиното решение $C_{A,i-1}$ е влезната концентрација во i-тиот реактор. Почнуваме со првиот реактор: за $C_{A,i-1}$ во квадратната равенка ја заменуваме вредноста за влезната концентрација во првиот реактор, односно $C_{Ao} = 24$ kmol/m^3;

за излезната концентрација од овој реактор се пресметува вредноста $C_{A,1} = 15{,}2\ \mathrm{kmol/m^3}$. Продолжуваме со примена на квадратната равенка сѐ додека не дојдеме до излезна концентрација од серијата поставена во задачата, односно до $C_{A,\text{излез}} = 7\,\mathrm{kmol/m^3}$. Се добиваат следниве сумарни резултати:

$$C_{A,1} = 15{,}21\ \mathrm{kmol/m^3}$$
$$C_{A,2} = 10{,}82 \quad "$$
$$C_{A,3} = 8{,}31 \quad "$$
$$C_{A,4} = 6{,}74 \quad "$$

Резултатите пресметани со двата метода не се разликуваат битно! Сепак, аналитичкиот метод е попрецизен.

Задача 6

Серија од 2 изотермни CSTR со извлекување на дел од продуктната струја помеѓу двата реактора

Хидролизата на метилацетат во метанол и оцетна киселина, $A \leftrightarrows B + C$, се случува во течна фаза во изотермен CSTR. На влезот во реакторот се додава воден раствор на реактантаот A со концентрација C_{Ao} = 0,25 mol/l и со волуменски проток υ_o=0,25 l/h. Реакцијата е реверзибилна: правата реакција е од прв ред, додека повратната од втор ред. Брзинските константи се следните:

$$k_1 = 1{,}82 \cdot 10^{-4}\ \ \mathrm{s^{-1}};\ k_2 = 4{,}49 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{(l/mol)/s}.$$

а) Да се пресмета излезниот ефект од реактор со волумен од 15 литри,

б) Да се пресмета излезниот ефект од серија од два реактора со волумен од 5 литри секој, но така што помеѓу двата реактора да се извлекуваат 75% од продуктите добиени на излезот од првиот реактор. Да се земе дека односот на волуменските и молските протоци е пропорционален.

Решение:

а) *Излезен ефект од CSTR со волумен V=15 литри*

Бидејќи реакцијата е во течна фаза, ќе ја примениме равенката за дизајн на CSTR преку молските концентрации (76):

$$\frac{V}{F_{Ao}}C_{Ao} = \tau = \frac{C_{Ao} - C_A}{(-r_A)}. \tag{1}$$

Нумеричките вредности на величините вклучени во равенката (1) се:

$$V = 15 \text{ литри}; \ F_{Ao}/C_{Ao} = \upsilon_o = 0{,}25 \text{ l/h};$$
$$F_{Ao} = C_{Ao}\upsilon_o = 0{,}25 \cdot 0{,}25 = 0{,}0625 \text{ mol/h};$$
$$\tau = \frac{15}{0{,}25} = 60 \text{ h}.$$

Брзинскиот израз преку молската концентрација на реактантот е:

$$(-r_A) = k_1 C_A - k_2 C_B C_C;$$
$$C_B = C_C = \Delta C_A = C_{Ao} - C_A;$$
$$(-r_A) = k_1 C_A - k_2 (C_{Ao} - C_A)^2. \tag{2}$$

Во брзинскиот израз (2) k_1 и k_2 треба да бидат заменети во часови поради димензиона хомогеност на равенката за дизајн:

$$k_1 = 1{,}82 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} = 0{,}6552 \text{ h}^{-1};$$
$$k_2 = 4{,}49 \cdot 10^{-4} \text{(l/mol)/s} = 1{,}6164 \text{ (l/mol)/h}.$$

Понатаму, со замена на брзинскиот израз (2) во равенката за дизајн (1), ќе се добие следнава квадратна равенка:

$$C_A^2(k_2\tau) - C_A(1 + k_1\tau + 2k_2\tau C_{Ao}) + (C_{Ao} + k_2\tau C_{Ao}^2) = 0, \tag{3}$$

или, со замена на нумеричките вредности, равенката:

$$C_A^2 - 0{,}915 C_A + 0{,}0651 = 0, \tag{4}$$

чие решение е излезната концентрација на реактантот.

Само еден корен е реално решение:

$$C_A = 0{,}07775 \text{ mol/l}.$$

Другите податоци на излезот од реакторот се:

$C_B = C_C = C_{Ao} - C_A = 0{,}25 - 0{,}07775 = 0{,}1722$ mol/l;

$\upsilon = \upsilon_o = 0{,}25$ l/h;

$F_A = C_A\upsilon = 0{,}07775 \cdot 0{,}25 = 0{,}01944$ mol/h;

$F_B = F_C = C_B\upsilon = 0{,}1722 \cdot 0{,}25 = 0{,}043$ mol/h;

$$X = \frac{C_{Ao} - C_A}{C_{Ao}} = \frac{0{,}25 - 0{,}07775}{0{,}25} = 0{,}689.$$

б) ***Серија од 2 CSTR***

Првиот реактор:

Влезот во првиот реактор е ист како во случајот под а). Но волуменското време во овој реактор ќе биде:

$$\tau_1 = V_1 / \upsilon_o = 5 / 0{,}25 = 20\,\text{h}.$$

Со примена на равенката за дизајн (1) на првиот реактор, заедно со релацијата помеѓу концентрацијата на реактантот и продуктите,

$$C_{B1} = C_{C1} = (\Delta C_A)_1 = (C_{Ao} - C_{A1}),$$

се добива квадратнава равенка:

$$C_{A1}^2(k_2\tau_1) - C_{A1}(1 + k_1\tau_1 + 2k_2\tau_1 C_{Ao}) + (C_{Ao} + k_2\tau_1 C_{Ao}^2) = 0, \quad (5)$$

или, со замена на соодветните нумерички вредности, равенката:

$$C_{A1}^2 - 0{,}9363\,C_{A1} + 0{,}07023 = 0. \quad (6)$$

Само еден корен на равенката (6) е реално решение за излезната концентрација на реактантот од првиот реактор:

$$C_{A1} = 0{,}0823 \text{ mol/l}.$$

Другите податоци на излезот од реакторот се:

$C_{B1} = C_{C1} = C_{Ao} - C_{A1} = 0{,}25 - 0{,}0823 = 0{,}1677$ mol/l;

$\upsilon_1 = \upsilon_o = 0{,}25$ l/h;

$$F_{A1} = C_{A1}\upsilon_1 = 0{,}0823 \cdot 0{,}25 = 0{,}0206 \text{ mol/h};$$

$$F_{B1} = F_{C1} = C_{B1}\upsilon_1 = 0{,}1677 \cdot 0{,}25 = 0{,}042 \text{ mol/h};$$

$$X_1 = \frac{F_{Ao} - F_{A1}}{F_{Ao}} = \frac{C_{Ao}\upsilon_o - C_{A1}\upsilon_1}{C_{Ao}\upsilon_o} = \frac{C_{Ao} - C_{A1}}{C_{Ao}};$$

$$X_1 = \frac{0{,}25 - 0{,}0823}{0{,}25} = 0{,}6708.$$

Излезната струја од првиот реактор влегува во сепараторот помеѓу двата реактора. На излезот од сепараторот се две струи: едната се одвоените 75% од продуктите *B* и *C*, а другата е влезната струја за вториот реактор.

Материјалниот биланс околу сепараторот е:

$$\begin{aligned}
&F_{A1} = F_{A2o} = 0{,}0206 \text{ mol/h};\\
&F_{B1} = F_{B,S} + F_{B2o} = 0{,}75F_{B1} + 0{,}25F_{B1};\\
&F_{B,S} = 0{,}0315 \text{ mol/h};\ F_{B2o} = 0{,}0105 \text{ mol/h}; \qquad (7)\\
&F_{C1} = F_{B1};\quad F_{C,S} = F_{B,S};\quad F_{C2o} = F_{B2o};\\
&\upsilon_1 = \upsilon_S + \upsilon_{2o}.
\end{aligned}$$

Следниот чекор е да се пресмета волуменското време во вториот реактор, а за тоа е потребно претходно да се пресмета волуменскиот проток на влезот во реакторот. Исто така треба да се пресметаат и концентрациите на влезот во вториот реактор.

Вториот реактор:

За да се пресмета волуменскиот проток на влезот во вториот реактор, знаејќи ги влезните молски протоци на сите учесници (равенките (7)), се користи пропорционалноста на односот на волуменските и молските протоци:

$$\frac{\upsilon_1}{\upsilon_{2o}} = \frac{F_{T1}}{F_{T2o}} = \frac{F_{A1} + F_{B1} + F_{C1}}{F_{A1} + F_{B2o} + F_{C2o}} = \frac{0{,}0206 + 0{,}042 + 0{,}042}{0{,}0206 + 2 \cdot 0{,}0105} = 2{,}5144;$$

$$\upsilon_{2o} = \upsilon_2 = \upsilon_1 / 2{,}5144 = 0{,}25 / 2{,}5144 = 0{,}0994 \text{ l/h}. \qquad (8)$$

Волуменскиот проток на влезот и излезот од вториот реактор е ист (реакција во течна фаза).

Молските концентрации на сите учесници на влезот во вториот реактор, како и волуменското време во овој реактор, ќе се пресметаат со волуменскиот проток $\upsilon_{2o} = 0{,}0994$ (l/h):

$$C_{A2o} = F_{A2o} / \upsilon_{2o} = 0{,}0206 / 0{,}0994 = 0{,}207 \text{ mol/l};$$
$$C_{B2o} = C_{C2o} = F_{B2o} / \upsilon_{2o} = 0{,}0105 / 0{,}0994 = 0{,}1056 \text{ mol/l}; \qquad (9)$$
$$\tau_2 = V_2 / \upsilon_{2o} = 5 / 0{,}0994 = 50 \text{ h}.$$

Влезот во вториот реактор е дефиниран преку пресметките (7), (8) и (9). Сега може да се примени равенката за дизајн (1) која, исто така, ќе резултира во квадратна равенка слична на равенките (3) и (5). За да биде применета равенката (1), претходно молските концентрации на продуктите на излезот од вториот реактор треба да се изразат преку концентрацијата на реактантот:

$$C_{B2} = C_{C2} = C_{B2o} + (\Delta C_A)_2 = C_{B2o} + (C_{A2o} - C_{A2}),$$
$$C_{B2o} + C_{A2o} = 0{,}1056 + 0{,}207 = 0{,}3126 .$$

Равенката за дизајн (1) ја применуваме на вториот реактор,

$$\tau_2 = \frac{C_{A2o} - C_{A2}}{(-r_A)_2} = \frac{C_{A2o} - C_{A2}}{k_1 C_{A2} - k_2 (0{,}3126 - C_{A2})^2}$$

и ја добиваме квадратната равенка,

$$C_{A2}^2 (k_2 \tau_2) - C_{A2} (1 + k_1 \tau_2 + 2 k_2 \tau_2 \cdot 0{,}3126) + (C_{A2o} + k_2 \tau_2 (0{,}3126)^2) = 0 \qquad (10)$$

Во равенката (10) се заменуваат нумеричките вредности за k_1, k_2 и τ_2, таа се добива во облик подготвен за решавање:

$$C_{A2}^2 - 1{,}0432 C_{A2} + 0{,}10025 = 0 , \qquad (11)$$

а решението е реалниот корен:

$$C_{A2} = 0{,}1071 \text{ mol/l}.$$

Другите податоци на излезот од вториот реактор се:

$$C_{B2} = C_{C2} = C_{B2o} + (C_{A2o} - C_{A2}) =$$
$$= 0{,}1056 + (0{,}207 - 0{,}1071) = 0{,}2055 \text{ mol/l};$$
$$\upsilon_2 = \upsilon_{2o} = 0{,}0994 \text{ l/h};$$
$$F_{A2} = C_{A2}\upsilon_2 = 0{,}1071 \cdot 0{,}0994 = 0{,}010646 \text{ mol/h};$$
$$F_{B2} = F_{C2} = C_{B2}\upsilon_2 = 0{,}2055 \cdot 0{,}0994 = 0{,}020427 \text{ mol/h};$$
$$X_2 = \frac{F_{Ao} - F_{A2}}{F_{Ao}} = \frac{0{,}0625 - 0{,}010646}{0{,}0625} = 0{,}8297 = 0{,}83.$$

Вкупната количина продукти, добиена со серија од 2 CSTR со сепаратор помеѓу нив, е збирот на молските протоци од излезот од сепараторот и од излезот од вториот реактор:

$$F_{B,\text{вкупно}} = F_{C,\text{вкупно}} = F_{B,S} + F_{B2} = 0{,}0315 + 0{,}020427 = 0{,}052 \text{ mol/h}.$$

Оваа количина е добиена со сериската конфигурација од двата реактора со вкупен волумен од $V_{\text{вкупен}} = 5 + 5 = 10$ литри.

Ако резултатот добиен со серијата од два реактора се спореди со тоа што се добива со само еден CSTR со волумен од 15 литри, а тоа е $F_B = 0{,}043$ mol/h, произлегува заклучокот дека серијата со сепаратор дава подобар резултат со помал волумен.

Задача 7

Серија од изотермни и адијабатски CSTR.
Пресметка на влезна температура во реакторите

Егзотермната реакција $A \rightarrow B$ се одвива во течна фаза, изотермно или адијабатски, во серија од CSTR. Брзинскиот израз, заедно со температурната зависност на брзинската константа, е следниов:

$$(-r_A) = 4 \cdot 10^6 \exp(-7900 / T)\, C_A \quad (\text{kmol/m}^3)/\text{s}.$$

Највисоката температура до која смее да се одвива реакцијата е $T = 95$ °C.

Во температурниот интервал $T = 20$ до 95 °C реакционата смеса ги има следниве својства:

– топлина на реакцијата, $\Delta H_r = -1670000\,\text{J/kg}$,
– специфична топлина на реакционата смеса,
$\widetilde{C}_{P,\text{смеса}} = 4200000\ \text{J/(m}^3\text{K)}$,
– молекулска маса на реактантот, $M_A = 100$,
– влезна концентрација на реактантот, $C_{Ao} = 1\,\text{kmol/m}^3$,
– волуменски проток, $\upsilon_o = 0{,}416\cdot10^{-3}\,\text{m}^3\text{/s}$.

На располагање се CSTR со волумени $V_i = 0{,}25\,\text{m}^3$.

а) Да се пресмета серија од CSTR со волумени $V_i = 0{,}25\,\text{m}^3$ секој, која ќе работи изотермно на 95 $^\text{o}$C до излезна конверзија на реактантот од 90%.

б) Да се пресмета серија од CSTR со волумени $V_i = 0{,}25\,\text{m}^3$ секој, која ќе работи адијабатски така што излезната температура од секој реактор во серијата да не биде повисока од 95 $^\text{o}$C. Помеѓу реакторите смесата се лади до температура која во наредниот реактор нема да дозволи повисока излезна температура од дозволената (95$^\text{o}$C).

в) Да се споредат резултатите што ќе се добијат под а) и под б) со единичен CSTR со ист начин на работа.

Решение:

а) За пресметка на ***изотермна серија CSTR*** е потребна само равенката за дизајн. Ако се определиме за равенката преку конверзија (73), таа за i-тиот реактор во серијата ќе гласи вака:

$$\frac{V_i}{F_{Ao}} = \frac{X_i - X_{i-1}}{(-r_A)_i}. \tag{1}$$

Во равенката (1) го заменуваме брзинскиот израз,

$$\frac{V_i}{F_{Ao}} = \frac{X_i - X_{i-1}}{k(T)\,C_{A,i}} = \frac{X_i - X_{i-1}}{k(T)C_{Ao}(1-X_i)}. \tag{2}$$

Не беше потребна стехиометриска таблица затоа што реакцијата е со едноставната кинетика. Следно што треба да се направи е да се пресмета нумеричктата вредност на брзинската константа на 95 $^\text{o}$C:

$$k_{95} = 4 \cdot 10^6 \exp(-7900/(95+273)) = 1{,}9 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{s}^{-1},$$

неа да ја замениме во равенката (2):

$$\frac{0{,}25\ \mathrm{m}^3}{F_{Ao}} C_{Ao} = \frac{0{,}25}{\upsilon_o} = \frac{0{,}25}{0{,}16 \cdot 10^{-3}} = \frac{X_i - X_{i-1}}{1{,}9 \cdot 10^{-3}(1 - X_i)}$$

и да ја добиеме формата на равенката (2) што ќе се примени на секој реактор во серијата:

$$0{,}1418 = \frac{X_i - X_{i-1}}{(1 - X_i)}. \tag{3}$$

Наместо прикажаната изведба на равенката (3) можеме директно да ја користиме равенката (79),

$$X_N = 1 - \frac{C_{A,N}}{C_{Ao}} \Rightarrow X_N = 1 - \frac{1}{(1 + k\,\tau_i)^N}, \tag{79}$$

бидејќи таа е изведена за иреверзибилна реакција од прв ред и за серија од исти по волумен CSTR! Се добиваат следниве резултати:

првиот реактор:

$$0{,}1418 = \frac{X_1 - 0}{(1 - X_1)} \Rightarrow X_1 = 0{,}533;$$

вториот реактор:

$$0{,}1418 = \frac{X_2 - X_1}{(1 - X_2)} = \frac{X_2 - 0{,}533}{(1 - X_2)} \Rightarrow X_2 = 0{,}78;$$

третиот реактор:

$$0{,}1418 = \frac{X_3 - X_2}{(1 - X_2)} = \frac{X_3 - 0{,}78}{(1 - X_3)} \Rightarrow X_3 = 0{,}898 \approx 0{,}9.$$

Како што се гледа, со 3 CSTR со волумен $V_i = 0{,}25\,\mathrm{m}^3$ секој, со изотермна работа се постигнуваат зададените 90% конверзија на реактантот. Вкупниот волумен на серијата треба да биде:

$$V_{\text{серија}} = 3 \cdot V_i = 3 \cdot 0{,}25 = 0{,}75\ \mathrm{m}^3.$$

б) За ***адијабатска работа на серијата*** ќе биде потребен и топлинскиот биланс, равенката (129):

$$0 = \upsilon\,\rho_{\text{смеса}}\widetilde{C}_{P,\text{смеса}}(T_o - T) + (-\Delta H_r)(-r_A)V\ . \tag{129}$$

Равенката (129) комбинирана со равенката за дизајн (1),

$$\frac{V_i}{F_{Ao}} = \frac{X_i - X_{i-1}}{(-r_A)_i}, \tag{1}$$

ќе ја даде равенката:

$$\upsilon\rho_{\text{смеса}}\widetilde{C}_{P,\text{смеса}}(\Delta T)_i = (-\Delta H_r)F_{Ao}(\Delta X)_i\ . \tag{4}$$

Во равенката (4) ги заменуваме нумеричките вредности за познатите величини,

$$F_{Ao}/\upsilon_o = C_{Ao} = 1\ \text{kmol/m}^3;\ \widetilde{C}_{P,\text{смеса}} = 4{,}2\cdot 10^6\ \text{J/(m}^3\text{K)};$$

$$(\Delta T)_i = \frac{(-\Delta H_r)}{\widetilde{C}_{P,\text{смеса}}}(\Delta X)_i = \frac{1{,}67\cdot 10^6}{4{,}2\cdot 10^6}(\Delta X)_i;$$

$$(\Delta T)_i = 39{,}76\ (\Delta X)_i\ . \tag{5}$$

Пресметката понатаму подразбира комбинирање на равенките (2) и (5) за секој реактор во серијата. Но бидејќи е поставен условот излезната температура од секој реактор да биде колку што е дозволената, $T_{\text{излез}}$=95 °C, тогаш наместо равенката (2) за секој реактор ќе се примени равенката (3) (како во изотермната серија). Останува од равенката (5) да се пресмета каква мора да биде *влезната температура во секој од реакторите*:

првиот реактор:

$$(\Delta T)_1 = T_1 - T_{1,o} = 39{,}76(X_1 - 0);$$

$$T_1 = 95\ ^\text{o}\text{C};\ X_1 = 0{,}533;$$

$$95 - T_{1,o} = 39{,}76\cdot 0{,}533\ \Rightarrow\ T_{1,o} = 73{,}8\ ^\text{o}\text{C};$$

вториот реактор:

$$(\Delta T)_2 = T_2 - T_{2,o} = 39{,}76(X_2 - X_1);$$

$$T_2 = 95^\text{o}\,\text{C};\ X_2 = 0{,}78;\ X_1 = 0{,}533;$$

$$95 - T_{2,o} = 39{,}76(0{,}78 - 0{,}533)\ \Rightarrow\ T_{2,o} = 85{,}18\ ^\text{o}\text{C};$$

третиот реактор:

$$(\Delta T)_3 = T_3 - T_{3,o} = 39{,}76(X_3 - X_2);$$

$$T_3 = 95\ ^oC;\ X_3 = 0{,}898;\ X_2 = 0{,}78;$$

$$95 - T_{3,o} = 39{,}76 \cdot (0{,}898 - 0{,}78) \Rightarrow T_{3,o} = 90{,}31\ ^oC.$$

Заклучоци: 1) И изотермната и адијабатската серија ќе се конфигурираат од три по волумен исти CSTR. И волумените на сериите ќе бидат исти. 2) За изотермната серија треба да се обезбеди одведување топлина од реакционата смеса на начин како што диктира брзината на реакцијата. За тоа би можело да се користи обвивката околу реакторот или потопениот змиевник во реакционата смеса или пак нивната комбинација. 3) За адијабатската серија треба да се обезбеди ладење на реакционата смеса помеѓу првиот и вториот и помеѓу вториот и третиот реактор. Притоа мора особено да се внимава да се задоволи степенот на ладење согласно со пресметаните влезни температури во реакторите. 4) Операционите точки на реакторите се исти за двете серии (двата начина на работа на реакторите). 5) Дали за адијабатската работа тие операциони точки ќе бидат единственото стационарно решение, ќе треба да се провери!

в) *Единичен CSTR*

Изотермна работа: Потребниот волумен на еден CSTR со кој ќе се постигнат 90% конверзија на реактантот со изотермна работа на реакторот на $T = 95\ ^oC$ се пресметува само со примена на равенката за дизајн, на пример (73):

$$\frac{V_{CSTR}}{F_{Ao}} = \frac{X_{излез}}{(-r_A)_{излез}} = \frac{X_{излез}}{k(95^o C)C_{Ao}(1 - X_{излез})} = \frac{0{,}9}{1{,}9 \cdot 10^{-3} C_{Ao}(1 - 0{,}9)}$$

$$C_{Ao} / F_{Ao} = 1/\upsilon_o = 1/0{,}416 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{m^3/s}$$

$$V_{CSTR} = 1{,}97\ \mathrm{m}^3.$$

Адијабатска работа: Во овој случај се пресметува каква мора да биде влезната температура во реакторот за со адијабатска работа да се постигнат излезна температура $T_{излез} = 95\ ^oC$ и излезна конверзија $X_{излез} = 90\%$. Решението ќе го добиеме со примена на равенката (5):

$$\Delta T = T_{\text{излез}} - T_o = 39{,}76 \cdot X_{\text{излез}};$$

$$T_{\text{излез}} = 95^o C; \;\; X_{\text{излез}} = 0{,}9;$$

$$95 - T_o = 39{,}76 \cdot 0{,}9 \;\Rightarrow\; T_o = 59{,}216\ ^{\text{o}}\text{C}.$$

Заклучок: За да се постигне ист излезен ефект од ист CSTR (ист волумен) со двата начина на работа на реакторот, мора да се обезбеди 1) изотермната работа да се остварува на температура $T = 95\ ^{\text{o}}$C, 2) адијабатската работа да се остварува со влезна температура $T_o = 59{,}216\ ^{\text{o}}$C. Дополнително, за адијабатска работа на реакторот, ќе биде потребно да се провери дали решението $T = 95\ ^{\text{o}}$C, $X_{\text{излез}} = 0{,}9$ е единствена стационарна точка!

Ако се споредат волумените на еден CSTR и серијата CSTR, очигледна е разликата во потребниот волумен без оглед на тоа дали работата на реакторот е изотермна или адијабатска. Но ова е нормално: во серијата брзината на реакцијата се намалува постепено од еден во друг реактор, додека единичниот реактор работи со брзина на реакцијата каква што е во третиот (последен) реактор, а тоа значи со најниската брзина.

Сумирани резулшаши:

Начин на работа на реакторот	Реактор во серијата	Волумен на реактор	Влезна температура T_o (°C)	Излезна температура $T_{\text{излез}}$ (°C)	Излезен степен на конверзија ($X_{\text{излез}}$)
Изотермно	1 CSTR	1,97	95	95	0,9
Адијабатски	1 CSTR	1,97	59,216	95	0,9
Изотермно	Прв реактор	0,25	95	95	0,533
	Втор реактор	0,25	95	95	0,78
	Трет реактор	0,25	95	95	0,9
Адијабатски	Прв реактор	0,25	73,8	95	0,533
	Втор реактор	0,25	85,18	95	0,78
	Трет реактор	0,25	90,31	95	0,9

Задача 8

Ендотермна реакција во изотермен и адијабатски CSTR

Реверзибилна ендотермна реакција од прв ред се изведува во течна фаза во еден адијабатски CSTR. Концентрацијата на реактантот на влезот во реакторот е C_{Ao} = 1,0 kmol/m^3, додека температурата е T_o = 380 K. Работниот волумен на реакторот е V = 10,0 m^3.

а) Да се нацрта реакциониот план X–T за оваа реакција.

б) Да се покаже која е максималната можна конверзија што би се постигнала со адијабатска работа на реакторот без оглед на времето на задржување.

в) Да се прикаже зависноста на излезниот степен на конверзија од времето на задржување на реакционата смеса во реакторот.

Другите потребни податоци се:

$(-r_A) = k_1 C_A - k_2 C_B \ \text{kmol/(m}^3\text{h)}$,

$k_1 = 10^{11} \exp(-9000/T) \ \text{h}^{-1}$; $k_2 = 10^6 \exp(-5000/T) \ \text{h}^{-1}$,

$\Delta H_r = 5{,}5 \cdot 10^7$ J/kmol ; $\rho_{\text{смеса}} \cdot \widetilde{C}_{P,\text{смеса}} = 1{,}1 \cdot 10^6 \ \text{J/(m}^3\ \text{K)}$.

Решение:

а) За да се нацрта *реакциониот план X–T* за оваа реверзибилна ендотермна реакција, $A \leftrightarrows B$, потребно е да се пресмета рамнотежната линија како зависност $X^*(T)$, додека за цртање на параметарските криви $(-r_A)$ = const. е потребно брзинскиот израз да се претстави како нова зависност $X(T)$, во која брзината на реакцијата ќе се појави како константа.

Брзинскиот израз преку конверзија се добива со замена на молските концентрации со конверзијата:

$$\upsilon = \upsilon_o: \quad C_A = C_{Ao}(1-X); \quad C_B = C_{Ao}X;$$

$$(-r_A) = k_1 C_{Ao}(1-X) - k_2 C_{Ao} X;$$

$$K = \frac{k_1}{k_2}: \ (-r_A) = k_1 C_{Ao}\left(\frac{K - KX - X}{K}\right).$$

а-1) Рамнотежна линија $X^*(T)$:

$$(-r_A) = 0: \quad X^* = \frac{K}{(1+K)}. \tag{a.1}$$

а-2) Параметарски криви за брзината на реакцијата:

$$(-r_A) \equiv R = k_1 C_{Ao}(1-X) - k_2 C_{Ao} X;$$

$$(k_1 C_{Ao} + k_2 C_{Ao})X + (R - k_1 C_{Ao}) = 0. \tag{a.2}$$

За решавање на алгебарските равенки (а.1) и (а.2) упатно е да се користи некој солвер за нелинеарни равенки.

Равенката (а.1) се решава со задавање вредности за температурата во интервал што го диктира кинетичкото однесување на оваа реакција. Температурниот интервал помеѓу 280 и 420 K се покажува како доволен. За одреден чекор на прираст на температурата се пресметува рамнотежната константа, потоа рамнотежната конверзија. Податоците се табелираат, а потоа се црта кривата $X^*(T)$.

Равенката (а.2) се решава со задавање вредности за R, при што за секое R се менува температурата и се пресметуваат соодветните конверзии. Температурниот интервал е како за рамнотежната крива. Постапката се повторува толку пати колку што се избраните вредности за R = const. Потоа се табелираат податоците и се цртаат зависностите $X(T)$ за секое R. Со оваа постапка, се разбира, се пресметува и рамнотежната линија (за R = 0).

Ако се примени солверот за нелинеарни алгебарски равенки од софтверскиот пакет POLYMATH, програмата и решенијата за секоја точка од кривите $X^*(T)$ и $X(T)_{R=\text{const.}}$ ќе изгледаат како што следи:

1) За рамнотежната линија (решението за T = 420 K):

POLYMATH Results

NLE Solution

Variable	Value	f(x)	Ini Guess
X	0.8796496	1.437E-10	0
R	0		
T	420		
k1	49.39576		
k2	6.7581464		

NLE Report (safenewt)

Nonlinear equations

[1] f(X) = ((k1+k2)*X)+(R-k1) = 0

Explicit equations

[1] R = 0
[2] T = 420
[3] k1 = (10^11)*exp(-9000/T)
[4] k2 = (10^6)*exp(-5000/T)

2) Равенката (а.2) е решавана за вредности на брзината на реакцијата во интервалот R = 0,01 – 20 kmol/(m^3 h). Со добиените резултати е нацртан реакциониот план X–T за оваа реакција. Решението за R = const. = 10 kmol/(m^3 h) е следното:

POLYMATH Results

NLE Solution

Variable	Value	f(x)	Ini Guess
X	0.7015676	3.88E-11	0
R	10		
T	420		
k1	49.39576		
k2	6.7581464		

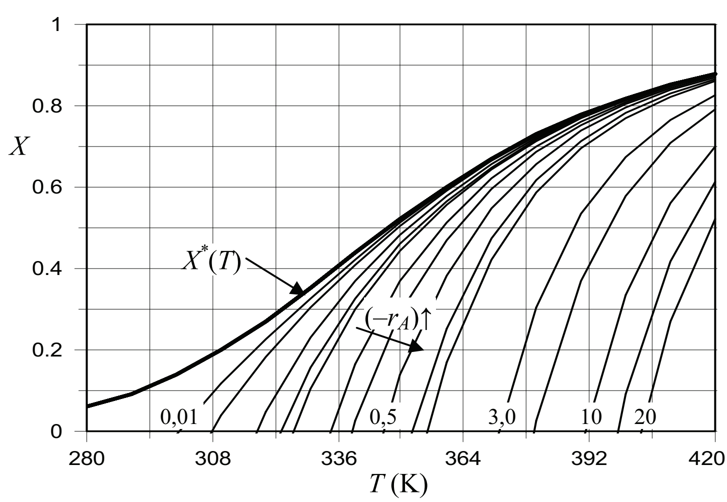
NLE Report (safenewt)

Nonlinear equations

[1] f(X) = ((k1+k2)*X)+(R-k1) = 0

Explicit equations

[1] R = 10
[2] T = 420
[3] k1 = (10^11)*exp(-9000/T)
[4] k2 = (10^6)*exp(-5000/T)



Како што се гледа од реакциониот план за разгледуваната реакција, доближувањето до рамнотежна конверзија $X^* \to 1{,}0$ би се постигнало на исклучително високи температури! Ова, за реакциите во течна фаза, тешко може да биде случај. Кога веќе се располага со реакциониот план *X–T*, лесно може да се процени работата на CSTR: на графикот може да се нацртаат повеќе адијабатски линии (со различни влезни температури) и повеќе линии на молски биланс (со различни времиња на задржување). Потоа решенијата се анализираат и се избираат условите на влезот во реакторот.

б) За да се покаже која е *максималнаша конверзија* што може да се постигне со *адијабашска рабоша* на реакторот, а без оглед на времето на задржување, треба да се постави и реши топлинскиот биланс. Со оглед на дадените податоци, за топлинскиот биланс ќе ја користиме равенката (129) заедно со равенката на молскиот биланс (73):

$$0 = \upsilon \rho_{\text{смеса}} \widetilde{C}_{P,\text{смеса}} (T_o - T) + (-\Delta H_r)(-r_A) V \tag{129}$$

$$(-r_A) V = F_{Ao} X \tag{73}$$

$$\upsilon \rho_{\text{смеса}} \widetilde{C}_{P,\text{смеса}} (T_o - T) = \Delta H_r F_{Ao} X;$$

$$F_{Ao} = \upsilon_o C_{Ao}; \qquad \upsilon = \upsilon_o; \qquad C_{Ao} = 1{,}0 \text{ kmol/m}^3;$$

$$X \equiv X_{EB} = \frac{\rho_{\text{смеса}} \widetilde{C}_{P,\text{смеса}}}{C_{Ao} \Delta H_r} (T_o - T)\ . \tag{б.1}$$

Во равенката (б.1) се заменуваат нумеричките вредности за топлината на реакцијата, за производот од топлинскиот капацитет и за густината на смесата, како и за влезната температура. Се добива следнава равенка на права:

$$X \equiv X_{EB} = \frac{1{,}1 \cdot 10^6}{1 \cdot 5{,}5 \cdot 10^7} (380 - T) = 7{,}6 - 0{,}02T\ . \tag{б.2}$$

Равенката (б.2) се црта во реакциониот план *X–T*. Во пресекот со $X^*(T)$ се прочитува максималната конверзија што може да се постигне во адијабатски услови со влезната температура

T_o = 380 K. Вредностите за конверзијата и температурата во таа точка (види ги сликите подолу) се:

$$X^{*}_{\text{адијабатска}} = 0{,}54; \quad T_{\text{адијабатска}} = 353 \text{ K}.$$

в) Да се прикаже *зависноста на излезниот степен на конверзија од времето на задржување* на реакционата смеса во реакторот значи да се определиме за иста адијабатска линија по која ќе се бараат решенија за различен волуменски проток (волуменот на реакторот е фиксиран на вредност $V = 10$ m^3).

За овие решенија е потребна равенката $X_{MB}(T)$. Равенката за дизајн на CSTR (73) се приспособува според условите од овој пример на следниов начин:

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X}{(-r_A)} = \frac{X}{k_1 C_{Ao}\left(\dfrac{K - KX - X}{K}\right)};$$

$$\frac{V}{F_{Ao}} C_{Ao} = \frac{V}{\upsilon_o} = \tau\ ;\ K = \frac{k_1}{k_2};$$

$$X \equiv X_{MB} = \frac{k_1 \tau K}{(K + k_1\tau + k_1\tau K)}. \tag{в}$$

Равенките (б.2) и (в) се решаваат симултано. Притоа равенката (б.2) ќе се избере како фиксна (со ист наклон и почеток на апсцисата), додека равенката (в) ќе се примени за различни вредности на времето на задржување. Решението секогаш ќе биде единствено – реакцијата е ендотермна.

За симултано решавање на двете алгебарски равенки ќе го избереме POLYMATH, и тоа солверот за диференцијални равенки, за да можеме да задаваме чекор за промена на температурата. Решенијата ги вклучуваат температурните зависности за конверзиите од молскиот и топлинскиот биланс, како и за рамнотежната конверзија.

За време на задржување

$$\tau = 1 \text{ h} = \frac{V}{\upsilon_o} \Rightarrow \quad \upsilon_o = \frac{V}{\tau} = \frac{10 \text{ m}^3}{1 \text{ h}} = 10 \text{ m}^3/\text{h}$$

се добиваат следниве резултати (програма, извештај и графички приказ):

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

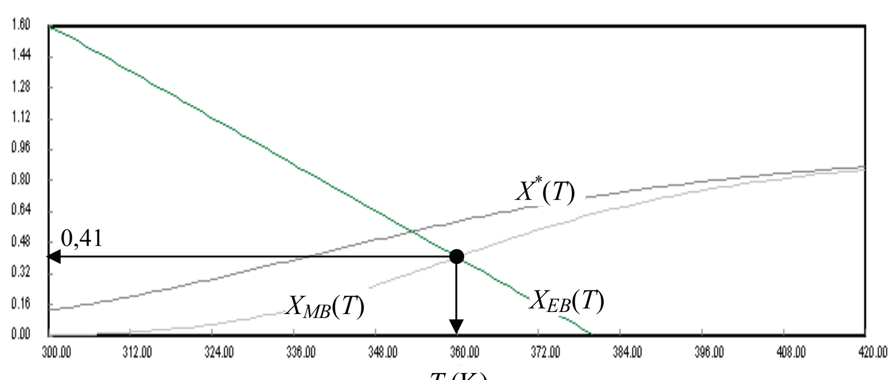
Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0	0	60	60
T	300	300	420	420
XEB	1.6	-0.8	1.6	-0.8
k2	0.0577775	0.0577775	6.7581464	6.7581464
k1	0.0093576	0.0093576	49.39576	49.39576
tau	1	1	1	1
K	0.1619597	0.1619597	7.3090693	7.3090693
XMB	0.0087689	0.0087689	0.8642587	0.8642587
Xr	0.1393849	0.1393849	0.8796496	0.8796496

ODE Report (RKF45)

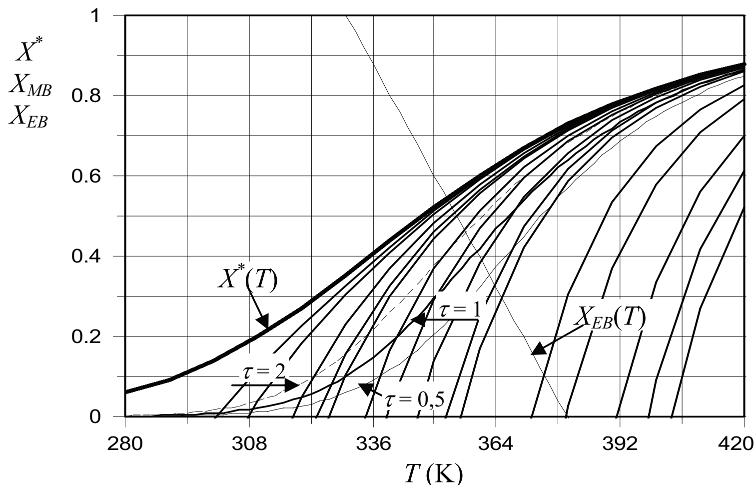
Differential equations as entered by the user
[1] d(T)/d(t) = 2

Explicit equations as entered by the user
[1] XEB = -0.02*T+7.6
[2] k2 = (10^6)*exp(-5000/T)
[3] k1 = (10^11)*exp(-9000/T)
[4] tau = 1
[5] K = k1/k2
[6] XMB = k1*tau*K/(K+k1*tau+k1*tau*K)
[7] Xr = K/(1+K)

$X = 0{,}41; \quad T = 360\ \mathrm{K}$



Бидејќи треба да се определи зависноста на излезниот степен на конверзија од времето на задржување, побарани се решенија за $X_{MB}(T)$ за една повисока и една пониска вредност на времето на задржување. Резултатите за $\tau = 0{,}5$ h и $\tau = 2$ h, заедно со $X_{EB}(T)$ и $X^*(T)$, се прикажани во реакционот план на следнава слика:



Како што се гледа од графикот, со зголемување на времето на задржување преку намалување на волуменскиот проток, во истиот реактор, излезната конверзија ќе се зголемува, додека операционата температура ќе опаѓа. Но во секоја варијанта решението ќе биде само едно.

Задача 9

Реакција помеѓу натриумтиосулфат и водороден пероксид во адијабатски CSTR

Реакцијата помеѓу натриумтиосулфат и водороден пероксид се одвива во воден раствор. Реакцијата е иреверзибилна и е од втор ред во однос на тиосулфатот. Температурната зависност на брзинската константа е следната:

$$k(T) = 6{,}85 \cdot 10^{14} \exp(-18300/(RT)) \text{ (cm}^3\text{/mol)/s};$$
$$T(\text{K});\ R = 1{,}987 \text{ cal/(gmolK)}.$$

Стехиометријата на реакцијата покажува дека 1 мол тиосулфат (A) реагира со 2 мола водороден пероксид.

Специфичната топлина и густината на водниот раствор се $\widetilde{C}_{P,\text{смеса}} = 1 \text{cal/(gK)}$ и $\rho_{\text{смеса}} = 1 \text{g/cm}^3$, додека топлината на реакцијата на 25 °C е ΔH_r = –131000 cal/mol. Сите величини можат да се земат како константни.

Ако реакцијата се одвива во CSTR со волумен V = 2,8 литри и со услови на влезот во реакторот:

$$T_o = 298\,\text{K},\ \upsilon_o = 14{,}2\ \text{cm}^3/\text{s}\ \text{ и }\ C_{Ao} = 2\cdot 10^{-3}\ \text{mol/cm}^3,$$

да се пресмета излезната температура и конверзијата на натриумтиосулфат при адијабатска работа на реакторот. Исто така да се анализира влијанието на влезната концентрација на натриумтиосулфат врз излезниот ефект од реакторот.

Решение:

Бидејќи реакцијата е егзотермна и се одвива во адијабатски услови во CSTR со зададен волумен, за излезните температура и конверзија се можни повеќе решенија – повеќе стационарни состојби/точки. Затоа решението на оваа задача подразбира пресметка на зависноста на конверзијата од температурата и од молскиот биланс (равенка за дизајн) и од топлинскиот биланс. Пресечните точки или заедничките решенија за двете зависности се решението за реакторот.

Зависноста $X_{MB}(T)$ ќе ја добиеме од равенката за дизајн на CSTR,

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X_{\text{излез}}}{(-r_A)_{\text{излез}}} \equiv \frac{X}{(-r_A)}, \tag{73}$$

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X_{MB}}{k(T)\left[C_{Ao}(1-X_{MB})\right]^2}. \tag{1}$$

Со замена на познатите податоци во равенката (1),

$$\frac{V}{F_{Ao}}C_{Ao} = \frac{V}{\upsilon_o} = \frac{X_{MB}}{k(T)\,C_{Ao}(1-X_{MB})^2}$$

$$\frac{V}{\upsilon_o} = \frac{(2{,}8\,\text{литри}\cdot 1000)\,\text{cm}^3}{14{,}2\,\text{cm}^3/\text{s}} = 197\ \text{s} = \frac{X_{MB}}{k(T)C_{Ao}(1-X_{MB})^2}$$

$$197 = \frac{X_{MB}}{k(T)\,2\cdot 10^{-3}(1-X_{MB})^2}$$

се добива следнава равенка за зависноста на конверзијата од температурата:

$$X_{MB} = 0{,}394\,k(T)(1 - X_{MB})^2\,. \tag{2}$$

Равенката (2) е подготвена за примена: се задаваат вредности за температурата, се пресметува брзинската константа и потоа се пресметуваат X_{MB}. Се црта зависноста $X_{MB}(T)$.

Зависноста $X_{EB}(T)$ се добива од топлинскиот биланс за адијабатска работа на реакторот,

$$0 = \upsilon\,\rho_{\text{смеса}}\tilde{C}_{P,\text{смеса}}(T_o - T) + (-\Delta H_r)(-r_A)V, \tag{129}$$

$$\upsilon_o\,\rho_{\text{смеса}}\tilde{C}_{P,\text{смеса}}(T - T_o) = (-\Delta H_r)F_{Ao}X_{EB}\,. \tag{3}$$

Со замена на познатите податоци во равенката (3) се добива втората барана релација помеѓу конверзијата и температурата:

$$14{,}2 \cdot 1 \cdot 1 \cdot (T - T_o) = 131000 \cdot (2 \cdot 10^{-3} \cdot 14{,}2)X_{EB}\,,$$

$$T = T_o + 262\,X_{EB} \;\Rightarrow\; X_{EB} = \frac{(T - T_o)}{262}\,. \tag{4}$$

Зависноста $X_{EB}(T)$, равенката (4), е линеарна со почеток во точката $T = T_o$, $X = 0$. Со задавање различни вредности за температурата се пресметуваат конверзиите X_{EB}. Се црта зависноста $X_{EB}(T)$.

Ако се користи солвер за нелинеарни равенки, решенијата со равенките (2) и (3) се добиваат истовремено. Температурата на која ќе се добијат исти вредности за конверзијата со двете равенки е бараното решение. Решението може да биде едно или повеќе. Во овој пример, со влезната концентрација од $C_{Ao} = 2 \cdot 10^{-3}\,\text{mol/cm}^3$, се добива само едно решение:

$$C_{Ao} = 2 \cdot 10^{-3}\,\text{mol/cm}^3;\; T_o = 298\,\text{K};\; X_{\text{излез}} = 1{,}0;\; T_{\text{излез}} = 560\,\text{K}.$$

Сега се поставува прашањето дали може да се допушти реакцијата во воден раствор да се одвива на толку висока температура. Бидејќи е дадена можност да се менува влезната концентрација на натриумтиосулфат, ќе се обидеме со уште две решенија со пониска концентрација. Равенките (2) и (4), за влезна концентрација од $C_{Ao} = 1 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{mol/cm^3}$ и $C_{Ao} = 0{,}5 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{mol/cm^3}$, ќе изгледаат вака:

$$X_{MB} = 0{,}197\,k(T)(1 - X_{MB})^2 \tag{5}$$

$$T = T_o + 131\,X_{EB} \;\Rightarrow\; X_{EB} = \frac{(T - T_o)}{131} \tag{6}$$

и

$$X_{MB} = 0{,}0985\,k(T)(1 - X_{MB})^2 \tag{7}$$

$$T = T_o + 65{,}5\,X_{EB} \;\Rightarrow\; X_{EB} = \frac{(T - T_o)}{65{,}5} \tag{8}$$

Равенките (5) и (6), односно (7) и (8), ги решаваме симултано во температурен интервал од 298 K до температурата на која ќе се добијат исти вредности за конверзијата. Повторно се добива само по едно решение:

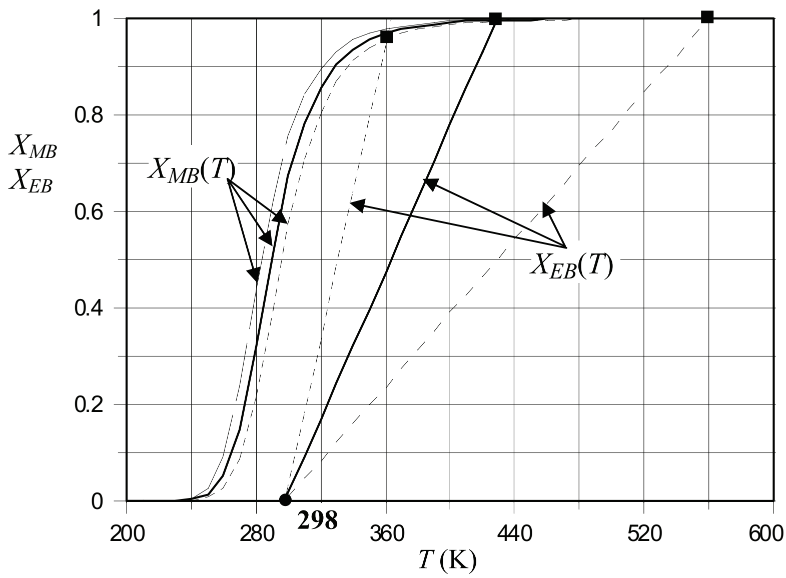
$$C_{Ao} = 1 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{mol/cm^3};\; T_o = 298\,\mathrm{K};\; X_{\text{излез}} = 0{,}996;\; T_{\text{излез}} = 430\,\mathrm{K}$$

и

$$C_{Ao} = 0{,}5 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{mol/cm^3};\; T_o = 298\,\mathrm{K};\; X_{\text{излез}} = 0{,}951;\; T_{\text{излез}} = 360\,\mathrm{K}.$$

Решенијата на равенките (2) и (4), (5) и (6) и (7) и (8) добиени со примена на софтверскиот пакет *E-Z Solve* се прикажани заедно на графикот даден подолу (со полна линија е дадено решението за $C_{Ao} = 1 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{mol/cm^3}$, со испрекината линија решението за $C_{Ao} = 2 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{mol/cm^3}$ и со линијата од точки решението за $C_{Ao} = 0{,}5 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{mol/cm^3}$).

Како што може да се види од графикот, намалувањето на влезната концентрацијата на натриумтиосулфат со иста влезна температура од T_o = 298 K нема влијание врз излезната конверзија, но има значителен ефект врз излезната температура. Ако критичен фактор за изведување на оваа реакција е излезната, односно операционата температура, тогаш ќе се балансира со влезната концентрација на тиосулфатот.



Задача 10

Реакција на хидролиза во изотермен единичен CSTR и во изотермна серија CSTR

Реакција на хидролиза на некој естер A се изведува во течна фаза, изотермно, во CSTR. Хидролизата се карактеризира со стехиометрија $A + B \rightarrow C + D$, која задоволува и од кинетички аспект – реакцијата е со кинетика од прв ред во однос на секој реактант. Брзинската константа на избраната температура за изотермна работа има вредност $k = 0{,}033$ (m^3/kmol)/s.

На влезот во реакторот (единичен CSTR), односно во првиот реактор (серија CSTR), реактантите се додаваат со две одвоени струи:

$$\upsilon_{o,A} = 0{,}004 \text{ m}^3/\text{s};\ C'_{Ao} = 0{,}02 \text{ mol/m}^3$$

$$\upsilon_{o,B} = 0{,}001 \text{ m}^3/\text{s};\ C'_{Bo} = 1{,}0 \text{ kmol/m}^3$$

а) Да се определи потребниот волумен на еден CSTR за степен на хидролиза на естерот од 95%.

б) Да се определат волумените на два исти CSTR поврзани во серија за излезниот степен на хидролиза на естерот од вториот реактор да биде 95%.

в) Да се определат волумените на три CSTR поврзани во серија така што концентрациската разлика во секој реактор да биде иста, а излезниот степен на хидролиза на естерот од третиот реактор да ја достигне вредноста 95%.

Решение:

а) Потребниот волумен на *еден CSTR* за степен на хидролиза (конверзија) на естерот од 95% ќе се пресмета со примена на равенката за дизајн (73) или (76):

$$\frac{V_{CSTR}}{F_{Ao}} = \frac{X_{\text{излез}}}{(-r_A)_{\text{излез}}} \quad \text{или} \quad \frac{V_{CSTR}}{\upsilon_o} = \frac{C_{Ao} - C_{A,\text{излез}}}{(-r_A)_{\text{излез}}}. \tag{1}$$

Сеедно е кој облик на равенката (1) ќе го користиме. Со оглед на тоа дека реакцијата е во течна фаза, можеби равенката со молски концентрации е попрактична. Но претходно треба да се дефинира влезот во реакторот бидејќи реактантите се додаваат во две одвоени струи кои се мешаат непосредно на влезот во реакторот:

$$\begin{aligned}
\upsilon_o &= \upsilon_{o,A} + \upsilon_{o,B} = 0{,}004 + 0{,}001 = 0{,}005\ \text{m}^3/\text{s} \\
F_{Ao} &= \upsilon_{o,A} C'_{Ao} = 0{,}004 \cdot 0{,}02 = 0{,}00008\ \text{kmol/s} \\
C_{Ao} &= F_{Ao} / \upsilon_o = 0{,}00008 / 0{,}005 = 0{,}016\ \text{kmol/m}^3 \\
F_{Bo} &= \upsilon_{o,B} C'_{Bo} = 0{,}001 \cdot 1 = 0{,}001\ \text{kmol/s} \\
C_{Bo} &= F_{Bo} / \upsilon_o = 0{,}001 / 0{,}005 = 0{,}2\ \text{kmol/m}^3
\end{aligned} \tag{2}$$

Брзинскиот израз можеме да го прикажеме преку конверзијата или преку молските концентрации:

$$(-r_A) = kC_A C_B = kC_{Ao}(1-X)(C_{Bo} - C_{Ao}X) \tag{3}$$

или

$$\begin{gathered}
C_B = C_{Bo} - (C_{Ao} - C_A) = (C_{Bo} - C_{Ao} + C_A) \\
(-r_A) = kC_A(C_{Bo} - C_{Ao} + C_A)
\end{gathered} \tag{4}$$

Брзината на реакцијата ја пресметуваме со равенката (2) и вредноста што ќе ја добиеме ќе ја замениме во равенката (1):

$$C_{A,\text{излез}} = C_{Ao}(1 - X_{\text{излез}}) = 0{,}016(1 - 0{,}95) = 0{,}0008 \text{ kmol/m}^3,$$

$$C_{B,\text{излез}} = C_{Bo} - C_{Ao}X_{\text{излез}} = 0{,}2 - 0{,}016 \cdot 0{,}95 = 0{,}1848 \text{ kmol/m}^3,$$

$$(-r_A)_{\text{излез}} = kC_{A,\text{излез}}C_{B,\text{излез}}$$

$$(-r_A)_{\text{излез}} = 0{,}033 \cdot 0{,}0008 \cdot 0{,}1848 - = 0{,}00000488 (\text{kmol/m}^3)/\text{s},$$

$$\frac{V_{CSTR}}{F_{Ao}} = \frac{0{,}95}{0{,}00000488} \Rightarrow V_{CSTR} = \frac{0{,}00008 \cdot 0{,}95}{0{,}00000488} = 15{,}573 \text{ m}^3.$$

Како што се гледа од добиеното решение, ако се примени *еден CSTR*, тогаш неговиот волумен треба да биде $V = 15{,}573$ m^3.

б) За пресметка на серија CSTR ќе го избереме аналитичкиот метод. Потребно е да се пресметаат волумените на *два исти по големина CSTR поврзани во серија*, за да се постигне истиот излезен степен на хидролиза како од единичен CSTR, од 95%.

Равенката за дизајн (1), во која било форма, ќе се примени на двата реактора едноподруго. Ако се определиме за равенката преку конверзија, применета за секој реактор таа ќе изгледа вака:

$$\frac{V_1}{F_{Ao}} = \frac{X_1}{(-r_A)_1}; \quad \frac{V_2}{F_{Ao}} = \frac{X_2 - X_1}{(-r_A)_2};$$

$$\frac{V_1}{F_{Ao}} = \frac{V_2}{F_{Ao}}; \quad X_2 = X_{\text{излез}} = 0{,}95. \tag{5}$$

Со примена на релацијата (5) ќе се пресмета конверзијата на излезот од првиот реактор, X_1, а потоа ќе се пресмета волуменот на секој реактор:

$$\begin{aligned} \frac{V_1}{F_{Ao}} &= \frac{X_1}{0{,}033 \cdot 0{,}016(1 - X_1)(0{,}2 - 0{,}16X_1)} \\ \frac{V_1}{F_{Ao}} &= \frac{X_1}{(0{,}0001056 - 0{,}00011405X_1 + 0{,}00000845X_1^2)} \end{aligned} \tag{6}$$

$$\frac{V_2}{F_{Ao}} = \frac{X_2 - X_1}{(-r_A)_2} = \frac{0{,}95 - X_1}{0{,}0000488} \tag{7}$$

Се израмнуваат изразите (6) и (7) и се добива следнава кубна равенка:

$$0{,}00000845X_1^3 - 0{,}00012208X_1^2 + 0{,}00021883X_1 - 0{,}00010032 = 0$$

$$0{,}00845X_1^3 - 0{,}12208X_1^2 + 0{,}21883X_1 - 0{,}10032 = 0 \qquad (8)$$

Равенката (8) се решава со методот „проба и грешка ", но зошто не со некој солвер за нелинеарни равенки? Решението е едно:

$$X_1 = 0{,}77764 \approx 0{,}778\,.$$

Сега се пресметува волуменот на реакторите преку равенката (6) или (7), сеедно. Се добива следниов резултат:

$$\frac{V_1}{0{,}00008} = \frac{0{,}778}{0{,}033 \cdot 0{,}016(1-0{,}778)(0{,}2-0{,}016 \cdot 0{,}778)}$$

$$V_1 = 2{,}825\ \text{m}^3$$

$$\frac{V_2}{0{,}00008} = \frac{0{,}95-0{,}778}{0{,}00000488} \quad \Rightarrow \quad V_2 = 2{,}825\ \text{m}^3$$

Волуменот на двата реактора, односно волуменот на серијата од два исти по големина CSTR е,

$$V_{\text{серија}} = V_1 + V_2 = 2 \cdot 2{,}825 = 5{,}65\ \text{m}^3,$$

што е значително помал волумен од волуменот на единичен CSTR за истиот излезен ефект (V_{CSTR} = 15,573 m^3).

в) За да ја пресметаме *серијата од три CSTR со различен волумен*, при што секој реактор ќе работи со иста концентрациска разлика, со излезна конверзија од третиот реактор од 95%, најнапред треба да ги пресметаме концентрациските разлики и излезните концентрации од првиот и вториот реактор:

– за реактантот A (естерот),

$$\left(\Delta C_A\right)_i = \frac{C_{Ao} - C_{A,\text{излез}}}{3} = \frac{0{,}016 - 0{,}0008}{3} = 0{,}00507\ \text{kmol/m}^3$$

$$(\Delta C_A)_1 = C_{Ao} - C_{A1} = 0{,}00507$$

$$C_{A1} = C_{Ao} - (\Delta C_A)_1 = 0{,}016 - 0{,}00507 = 0{,}01093 \text{ kmol/m}^3$$

$$(\Delta C_A)_2 = C_{A1} - C_{A2} = 0{,}00507$$

$$C_{A2} = C_{A1} - (\Delta C_A)_2 = 0{,}01093 - 0{,}00507 = 0{,}00586 \text{ kmol/m}^3$$

$$(\Delta C_A)_3 = C_{A2} - C_{A3} = 0{,}00507$$

$$C_{A3} = C_{A2} - (\Delta C_A)_3 = C_{A,\text{излез}} = 0{,}00586 - 0{,}00507 = 0{,}0008 \text{ kmol/m}^3$$

– за реактантот *B*,

$$C_{B1} = C_{Bo} - C_{Ao} + C_{A1} = 0{,}2 - 0{,}016 + 0{,}01093 = 0{,}19493 \text{ kmol/m}^3$$

$$C_{B2} = C_{Bo} - C_{Ao} + C_{A2} = 0{,}2 - 0{,}016 + 0{,}00586 = 0{,}18986 \text{ kmol/m}^3$$

$$C_{B3} = C_{B,\text{излез}} = 0{,}1848 \text{ kmol/m}^3$$

– конверзиите,

$$X_1 = 1 - \frac{C_{A1}}{C_{Ao}} = 1 - \frac{0{,}01093}{0{,}016} = 0{,}317$$

$$X_2 = 1 - \frac{C_{A2}}{C_{Ao}} = 1 - \frac{0{,}00586}{0{,}016} = 0{,}634$$

$$X_3 = 1 - \frac{C_{A3}}{C_{Ao}} = 1 - \frac{0{,}0008}{0{,}016} = 0{,}95 \equiv X_{\text{излез}}$$

На крајот волуменот на реакторите ќе го пресметаме со едноподруго примена на равенката за дизајн (1). Ја избираме равенката преку молските концентрации:

– *Волуменот на првиот реактор:*

$$\frac{V_1}{\upsilon_o} = \frac{C_{Ao} - C_{A1}}{kC_{A1}C_{B1}}$$

$$V_1 = 0{,}005 \frac{0{,}016 - 0{,}01093}{0{,}033 \cdot 0{,}01093 \cdot 0{,}19493} = 0{,}36 \text{ m}^3$$

– *Волуменот на вториот реактор:*

$$\frac{V_2}{\upsilon_o} = \frac{C_{A1} - C_{A2}}{kC_{A2}C_{B2}}$$

$$V_2 = 0{,}005\frac{0{,}01093 - 0{,}00586}{0{,}033 \cdot 0{,}00586 \cdot 0{,}18986} = 0{,}69 \text{ m}^3$$

– *Волуменот на третиот реактор:*

$$\frac{V_3}{\upsilon_o} = \frac{C_{A2} - C_{A3}}{kC_{A3}C_{B3}}$$

$$V_3 = 0{,}005\frac{0{,}00586 - 0{,}0008}{0{,}033 \cdot 0{,}0008 \cdot 0{,}1848} = 5{,}196 \text{ m}^3$$

Како што се гледа, бараниот излезен степен на хидролиза на естерот, односно излезната конверзија од 95%, ќе се постигне со три реактори со различен волумен поврзани во серија која почнува со најмалиот и завршува со најголемиот реактор. Ваков редослед на реакторите е природен со оглед на тоа дека секој нареден CSTR работи со пониска концентрација (со помала брзина), а концентрациската разлика се одржува иста. Волуменот на сите три реактори е,

$$V_{\text{серија}} = V_1 + V_2 + V_3 = 0{,}36 + 0{,}69 + 5{,}196 = 6{,}146 \text{ m}^3 .$$

Тоа е помал волумен од волуменот на единичен CSTR за ист излезен ефект (V_{CSTR} = 15,573 m^3), но сепак поголем од волуменот на серијата со два исти CSTR ($V_{\text{серија}} = 5{,}65 \text{ m}^3$)!

Задача 11

Егзотермна реверзибилна реакција од прв ред во гасна фаза во адијабатска серија CSTR

Егзотермна реверзибилна реакција од прв ред, $A \leftrightarrows B$, се одвива во гасна фаза во адијабатска серија од CSTR. Брзинскиот израз со температурната зависност на брзинската константа за правата реакција е следниов:

$$(-r_A) = 1{,}014 \cdot 10^5 \exp(-5033/T)\left(C_A - \frac{C_B}{K(T)}\right) \text{ (mol/l)/h}.$$

Влезната смеса во првиот реактор е чист реактант A со молски проток F_{Ao} = 600 mol/h, температура T_o = 350 K и притисок P_o = 2,87 atm.

Топлината на реакција на температура T = 300 K има вредност од ΔH_r = –20000 cal/mol, топлинските капацитети на реактантот и продуктот се 20 односно 30 cal/(mol K), додека рамнотежната константа ја има следнава зависност од температурата:

$$K(T) = 25000 \exp(-25(T-400)/T).$$

Со серијата треба да се обезбеди излезна конверзија на реактантот приближно од 90%.

Да се пресмета потребниот број и волумен на секој реактор во серијата за со адијабатска работа да се обезбеди саканата конверзија. Притоа влезната температура во првиот реактор да се земе $T_{1,o}$ = 350 K, додека во секој нареден $T_{2,o} = T_{3,o} = \ldots$ = 500 K. При пресметката на секој реактор за излезната конверзија да се зема вредност која одговара на 95% од адијабатската рамнотежна конверзија.

Решение:

Серијата е адијабатска, што значи дека за решавање на секој реактор во неа ќе бидат потребни и равенката за дизајн и топлинскиот биланс. Со решавање на двете равенки ќе се определува големината на секој реактор во серијата. Движејќи се со пресметката од првиот кон вториот реактор, од вториот кон третиот реактор итн., сè до реакторот со кој ќе се постигне излезна конверзија од 90%, ќе се определи и потребниот број реактори.

Равенката за дизајн преку конверзија за секој реактор во серијата се базира на равенката (73):

$$\frac{V_i}{F_{Ao}} = \frac{X_i - X_{i-1}}{(-r_A)_i}. \tag{1}$$

Брзинскиот израз во равенката (1) може, исто така, да се изрази преку конверзија. Вкупниот број молови со одвивање на реакцијата нема да се менува, но волуменскиот проток може да се менува поради промена на температурата (за адијабатска работа температурата ќе расте, бидејќи реакцијата е егзотермна!). Според тоа, молските концентрации на реактантот и продуктот, согласно со изразот (57), ќе треба да се заменат вака:

$$(-r_A)=k(T)\left(C_A-\frac{C_B}{K(T)}\right)\ (\mathrm{mol/l/h})\,;$$

$$C_A=\frac{F_A(X)}{\upsilon(T)}=\frac{F_{Ao}(1-X)}{\upsilon_o(T/T_o)}=C_{Ao}(1-X)\frac{T_o}{T}\,;$$

$$C_B=\frac{F_{Ao}X}{\upsilon_o(T/T_o)}=C_{Ao}X\frac{T_o}{T}\,;$$

$$(-r_A)=k(T)C_{Ao}\frac{T_o}{T}\left((1-X)-\frac{X}{K(T)}\right). \qquad (2)$$

За изразот (2) да се примени во равенката за дизајн, треба тој да се дополни со температурните зависности на константите и со нумеричката вредност за влезната концентрација на реактантот на влезот во првиот реактор,

$$C_{Ao}=\frac{y_{Ao}P_o}{RT_o}=\frac{1\cdot 2{,}87\,\mathrm{atm}}{0{,}082\,(\mathrm{l\cdot atm})/(\mathrm{mol\,K})\cdot 350\,\mathrm{K}}=0{,}1\ \mathrm{mol/l}.$$

За да можат да се определат адијабатските конверзии во секој реактор, потребна е крива за зависноста на рамнотежната конверзија од температурата. Оваа зависност се добива од условот за рамнотежа:

$$(-r_A)=0\ \Rightarrow\ \left((1-X^*)-\frac{X^*}{K(T)}\right)=0\ \Rightarrow\ X^*=\frac{K(T)}{1+K(T)}. \qquad (3)$$

На крајот треба да ја составиме равенката на топлинскиот биланс. Со оглед на зададените податоци, тоа ќе биде равенката (130):

$$X\equiv X_{EB}=\frac{\sum_{i=1}^{N}\theta_i\widetilde{C}_{P,i}(T-T_o)}{(-\Delta H_r)}\,. \qquad (130)$$

Температурната зависност на топлината на реакција ќе ја добиеме со примена на равенката (7) за случајот со средни вредности на топлинските капацитети:

$$\Delta H^o_{r,T} = \Delta H^o_{r,R} + \Delta\widetilde{C}_P (T - T_R)\ ,$$

$$\Delta\widetilde{C}_P = \widetilde{C}_{P,B} - \widetilde{C}_{P,A} = 30 - 20 = 10 \text{ cal/(molK)}\ ,$$

$$\Delta H^o_{r,T} \equiv \Delta H_r = \Delta H_r(300) + \Delta\widetilde{C}_P (T - 300),$$

$$\Delta H_r = -20000 + 10(T - 300)\ . \tag{4}$$

Равенката (130) подготвена за примена, за кој било реактор во серијата, ќе изгледа вака:

$$\Delta T = \frac{(-\Delta H_r)}{\Sigma\widetilde{\theta}_i C_{P,i}}\Delta X = \frac{(-\Delta H_r)}{C_{P,A}}\Delta X\ ,$$

$$\Delta T = \frac{20000 - 10(T - 300)}{20}\Delta X\ ,$$

$$\Delta T = (1150 - 0{,}5\ T)\Delta X \quad \text{или} \quad \Delta X = \frac{\Delta T}{(1150 - 0{,}5T)}\ . \tag{5}$$

Пред да се започне пресметката за првиот реактор, прво се пресметува рамнотежната линија: се задаваат вредности за температурата, се пресметува рамнотежната константа и со равенката (6) се пресметува рамнотежната конверзија. Потоа се црта график од кој ќе се определуваат адијабатските рамнотежни конверзии за секој реактор. Графикот ќе биде даден на крајот на пресметките со сите решенија.

Првиот реактор:

За да ја определиме адијабатската операциона точка на првиот реактор, мора претходно да ја определиме адијабатската рамнотежна конверзија. За таа цел ја применуваме равенката (5) така што задаваме вредности за температурата, ја пресметуваме конверзијата сè до оној пар температура–конверзија кој ќе се најде на рамнотежната линија. Решението за првиот реактор е:

$$X^*_{\text{ад.},1} = 0{,}42\ ;\quad T_{\text{ад.},1} = 687\,\text{K}\ .$$

Излезната конверзија од првиот реактор ќе биде 95% од рамнотежната адијабатска конверзија, додека излезната температура од првиот реактор за таква конверзија ќе се пресмета од топлинскиот биланс (5) за овој реактор:

$$X_1 = 0{,}95\, X^*_{\text{ад.,1}} = 0{,}95 \cdot 0{,}42 = 0{,}4;$$
$$X_1 = 0{,}4 = \frac{T_1 - 350}{1150 - 0{,}5T_1} \Rightarrow T_1 = 675\,\mathrm{K}. \tag{6}$$

Со изразите (6) се пресметани податоците за излезот од првиот реактор. За да го пресметаме волуменот на првиот реактор, ја применуваме равенката за дизајн (1) во комбинација со брзинскиот израз (2):

$$\frac{V_1}{F_{Ao}} = \frac{X_1}{(-r_A)_1},$$

$$(-r_A)_1 = k(T_1)C_{Ao}\frac{T_{o,1}}{T_1}\left((1 - X_1) - \frac{X_1}{K(T_1)}\right),$$

$$k(675) = 58{,}59\;;\;\; K(675) = 0{,}94;$$

$$(-r_A)_1 = 58{,}59 \cdot 0{,}1 \cdot \frac{350}{675}\left((1 - 0{,}4) - \frac{0{,}4}{0{,}94}\right) = 0{,}53\ \text{(mol/l)/h},$$

$$V_1 = F_{Ao}\frac{X_1}{(-r_A)_1} = 600\frac{0{,}4}{0{,}53} = 452\ \text{литри}. \tag{7}$$

Вториот реактор:

Повторно преку топлинскиот биланс ја бараме адијабатската рамнотежна конверзија. Сега равенката (5) ја применуваме во следниов облик:

$$\Delta T_2 = (1150 - 0{,}5\,T)\,\Delta X_2 \quad \text{или} \quad \Delta X_2 = \frac{\Delta T_2}{(1150 - 0{,}5T)};$$

$$\Delta X_2 = X_2 - X_1;\;\; X_2 = X_1 + \frac{T_2 - T_{o,2}}{(1150 - 0{,}5T_2)} \equiv X_2(T_2);$$

$$T_{o,2} = 500\,\mathrm{K}\;;\;\; X_1 = 0{,}4.$$

За адијабатската рамнотежна конверзија и за температурата за вториот реактор се добиваат вредностите:

$$X^*_{\text{ад.},2} = 0{,}59\,;\;\; T_{\text{ад.},2} = 654\,\text{K}\,.$$

Излезната конверзија од вториот реактор, исто така, ќе биде 95% од рамнотежната адијабатска конверзија. Излезната температура од реакторот за таква конверзија ќе се пресмета од топлинскиот биланс (5) изведен за овој реактор:

$$\begin{aligned} X_2 &= 0{,}95\,X^*_{\text{ад.},2} = 0{,}95 \cdot 0{,}59 = 0{,}56; \\ X_2 &= 0{,}56 = 0{,}4 + \frac{T_2 - 500}{1150 - 0{,}5T_2} \Rightarrow T_2 = 634\,\text{K}. \end{aligned} \tag{8}$$

Со изразите (8) се пресметани податоците за излезот од вториот реактор. Волуменот на вториот реактор ќе го пресметаме со решавање на равенката за дизајн (1) во комбинација со брзинскиот израз (2):

$$\frac{V_2}{F_{Ao}} = \frac{X_2 - X_1}{(-r_A)_2}\,,$$

$$(-r_A)_2 = k(T_2) C_{Ao} \frac{T_{o,2}}{T_2}\left((1 - X_2) - \frac{X_2}{K(T_2)}\right),$$

$$k(634) = 36{,}174; \quad K(634) = 2{,}458;$$

$$(-r_A)_2 = 36{,}174 \cdot 0{,}1 \cdot \frac{500}{634}\left((1 - 0{,}56) - \frac{0{,}56}{2{,}458}\right) = 0{,}605\,\text{(mol/l)/h},$$

$$V_2 = F_{Ao}\frac{X_2 - X_1}{(-r_A)_2} = 600\frac{(0{,}56 - 0{,}4)}{0{,}605} = 159 \text{ литри}. \tag{9}$$

На ист начин, за ***третиот, четвртиот, петтиот и шестиот*** реактор, ќе се добијат следниве податоци:

$$X^*_{\text{ад.},3} = 0{,}72\,;\;\; T_{\text{ад.},3} = 635\,\text{K};$$

$$X_3 = 0{,}95\,X^*_{\text{ад.},3} = 0{,}95 \cdot 0{,}72 = 0{,}685;$$

$$X_3 = 0{,}685 = 0{,}56 + \frac{T_3 - 500}{1150 - 0{,}5T_3} \Rightarrow T_3 = 606\,\text{K};$$

$$(-r_A)_3 = 25{,}067 \cdot 0{,}1 \cdot \frac{500}{606}\left((1-0{,}685) - \frac{0{,}685}{5{,}095}\right) = 0{,}373\,(\mathrm{mol/l})/\mathrm{h};$$

$$V_3 = F_{Ao}\,\frac{X_3 - X_2}{(-r_A)_3} = 600\,\frac{(0{,}685-0{,}56)}{0{,}373} = 201 \text{ литри}.$$

***

$$X^*_{\text{ад.},4} = 0{,}817\,; \quad T_{\text{ад.},4} = 611\,\mathrm{K};$$

$$X_4 = 0{,}95\,X^*_{\text{ад.},4} = 0{,}95 \cdot 0{,}817 = 0{,}776;$$

$$X_4 = 0{,}776 = 0{,}685 + \frac{T_4 - 500}{1150 - 0{,}5T_4} \Rightarrow T_4 = 578\,\mathrm{K};$$

$$(-r_A)_4 = 16{,}764 \cdot 0{,}1 \cdot \frac{500}{578}\left((1-0{,}776) - \frac{0{,}776}{11{,}332}\right) = 0{,}2255\,(\mathrm{mol/l})/\mathrm{h};$$

$$V_4 = F_{Ao}\,\frac{X_4 - X_3}{(-r_A)_4} = 600\,\frac{(0{,}776-0{,}685)}{0{,}2255} = 242 \text{ литри}.$$

***

$$X^*_{\text{ад.},5} = 0{,}883\,; \quad T_{\text{ад.},5} = 592\,\mathrm{K};$$

$$X_5 = 0{,}95\,X^*_{\text{ад.},5} = 0{,}95 \cdot 0{,}883 = 0{,}84;$$

$$X_5 = 0{,}84 = 0{,}776 + \frac{T_5 - 500}{1150 - 0{,}5T_5} \Rightarrow T_5 = 556\,\mathrm{K};$$

$$(-r_A)_5 = 11{,}878 \cdot 0{,}1 \cdot \frac{500}{556}\left((1-0{,}84) - \frac{0{,}84}{22{,}472}\right) = 0{,}131\,(\mathrm{mol/l})/\mathrm{h};$$

$$V_5 = F_{Ao}\,\frac{X_5 - X_4}{(-r_A)_5} = 600\,\frac{(0{,}84-0{,}776)}{0{,}131} = 293 \text{ литри}.$$

***

$$X^*_{\text{ад.},6} = 0{,}926\,; \quad T_{\text{ад.},6} = 574\,\mathrm{K};$$

$$X_6 = 0{,}96\,X^*_{\text{ад.},6} = 0{,}96 \cdot 0{,}926 = 0{,}89;$$

$$X_6 = 0{,}89 = 0{,}84 + \frac{T_6 - 500}{1150 - 0{,}5T_6} \Rightarrow T_6 = 544\,\mathrm{K};$$

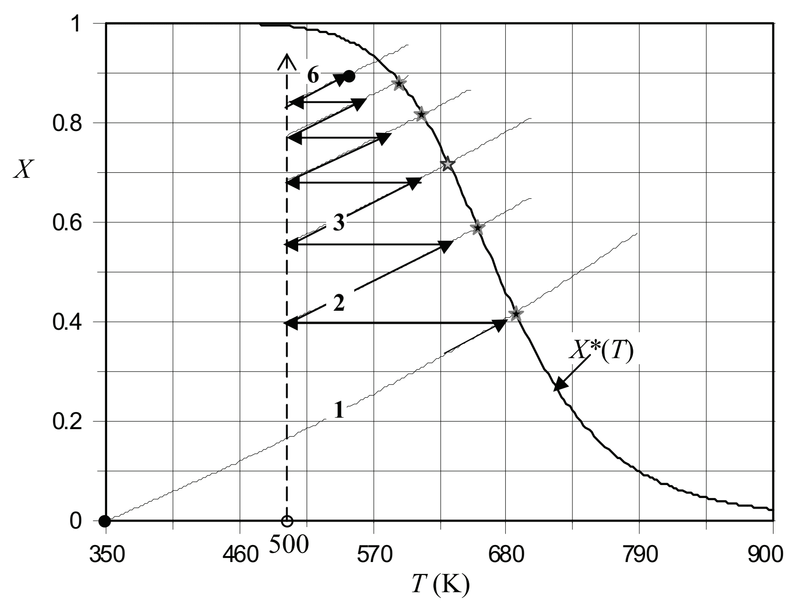
$$(-r_A)_6 = 9{,}727 \cdot 0{,}1 \cdot \frac{500}{544}\left((1-0{,}89) - \frac{0{,}89}{33{,}4143}\right) = 0{,}0745\,(\mathrm{mol/l})/\mathrm{h};$$

$$V_6 = F_{Ao}\,\frac{X_6 - X_5}{(-r_A)_6} = 600\,\frac{(0{,}89-0{,}84)}{0{,}0745} = 402 \text{ литри}.$$

Забелешка: Шестиот реактор е пресметан со конверзија соодветна на 96% од рамнотежната адијабатска!

Понатамошно развивање на серијата е нерационално – разликата на конверзијата во секој нареден реактор битно се намалува (во шестиот е само 5%!); операционите точки се постојано на пониска температура; брзината на реакцијата е сè пониска; волуменот на реакторите се зголемува, итн.

Сите резултати заедно се претставени на следниов график – рамнотежната линија и операционите точки:



Заклучоци: 1) Со адијабатска работа со еден реактор не би можела да се постигне бараната конверзија. 2) Операционите точки на реакторите се околу локус-линијата (не е нацртана на графикот!), што значи дека пресметаните волумени на реакторите се оптимални. 3) Вкупниот волумен на реакторите е 1749 литри.

Задача 12

Влијанието на времето на задржување во адијабатски CSTR врз излезниот ефект од реакторот

Реакцијата $A \leftrightarrows 2B$, со елементарна кинетика, се изведува во гасна фаза, адијабатски, во CSTR со волумен $V = 50$ dm^3. Влезната струја во реакторот е на температура $T_o = 300$ K и се состои од 80% (mol/mol) A и 20% (mol/mol) инерти. Волуменскиот проток на влезот во реакторот е $\upsilon_o = 100$ dm^3/min, а концентрацијата на A во него $C_{Ao} = 0{,}5$ mol/dm^3. Да се пресметаат конверзијата и температурата на излезот од реакторот. Познати се и следниве податоци:

– специфична топлина на A, $C_{P,A} = 50$ J/(mol K),
– специфична топлина на инертите, $C_{P,I} = 60$ J/(mol K),
– специфична топлина на продуктот B, $C_{P,B} = 40$ J/(mol K),
– брзинска константа надесно: $k_1 = 6{,}567\exp(-1023/T)\,(\text{min}^{-1})$, T(K),
– топлина на реакцијата на 300 K: $\Delta H_r = -75000\ \text{J/mol}_A$,
– рамнотежна константа на 300 K: $K = 70000$ mol/dm^3.

Решение:

Реакцијата е егзотермна, реакторот е со познат волумен, а неговата работа е адијабатска. Според тоа, може да се очекува повеќе од едно решение, односно повеќе од една стационарна состојба на реакторот. За да го откриеме бројот на решенија, потребно е симултано да се решат равенката на молскиот биланс, односно равенката за дизајн и равенката на топлинскиот биланс.

Тргнуваме од равенката за дизајн на CSTR. Молскиот биланс на реактантот преку конверзија е равенката (73):

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X_{\text{излез}}}{(-r_A)_{\text{излез}}} \equiv \frac{X}{(-r_A)}. \tag{73}$$

За да се добие релацијата $X_{MB}(T)$, потребно е брзината на реакцијата да се изрази како функција од температурата и конверзијата. Ова се постигнува преку изразување на молските концентрации како функција од конверзијата и температурата, како и преку температурните зависности на брзинската и рамнотежната константа.

Се составува следнава стехиометриска таблица:

$A \leftrightarrows 2B$, $(-r_A) = k[C_A - (1/K)C_B^2]$				
	F_{io}	$F_i(\xi)$	$F_i(X)$	$C_i(X) = \dfrac{F_i(X)}{\upsilon(X)}$
A	F_{Ao}	$F_{Ao} - \xi$	$F_{Ao}(1 - X)$	$C_{Ao}\dfrac{(1-X)}{(1+0{,}8X)}$
B	0	2ξ	$2F_{Ao}X$	$C_{Ao}\dfrac{2X}{(1+0{,}8X)}$
I	F_I	F_I	$F_I = \theta_I F_{Ao} = (20/80)F_{Ao}$; $F_I = 0{,}25\ F_{Ao}$	$C_{Ao}\dfrac{0{,}25}{(1+0{,}8X)}$

За составување на стехиометриската таблица беа потребни следниве релации:

$$X = \frac{F_{Ao} - F_A}{F_{Ao}} \quad \Rightarrow \quad \xi = F_{Ao}X \ ;$$

$$\upsilon = \upsilon_o(1+\varepsilon X)\frac{T}{T_o} \ ; \quad \varepsilon = y_{Ao}\frac{\Sigma\nu_i}{(-\nu_A)} = 0{,}8\frac{2-1}{-(-1)} = 0{,}8;$$

$$\upsilon = \upsilon_o(1+0{,}8\,X)\frac{T}{T_o} \quad \text{или} \quad \upsilon = \upsilon_o(1+0{,}8X)\ (\mathrm{dm^3/min}).$$

Дали да се земе предвид влијанието на температурата врз промената на волуменскиот проток, односно молските концентрации? За почеток тоа ќе го занемариме!

Сега се комбинираат брзинскиот израз и стехиометријата:

$$(-r_A) = k(C_A - \frac{C_B^2}{K}) = k\left(C_{Ao}\frac{(1-X)}{(1+0{,}8X} - \frac{C_{Ao}^2(2X)^2}{K(1+0{,}8X)^2}\right);$$

$$(-r_A) = k(T)\left(0{,}5\frac{(1-X)}{(1+0{,}8X)} - \frac{X^2}{K(T)(1+0{,}8X)^2}\right) = F(X,T). \quad (1)$$

Понатаму се комбинираат равенката за дизајн и брзинскиот израз (1). Се добива нова релација за конверзијата:

$$\frac{V}{F_{Ao}}=\frac{X}{(-r_A)};\quad F_{Ao}=C_{Ao}\upsilon_o=0{,}5\cdot 100=50\ \text{mol/min};\quad V=50\ \text{dm}^3;$$

$$X_{MB}=(-r_A)\frac{V}{F_{Ao}}=(-r_A)\frac{50\ \text{dm}^3}{50\ \text{mol/min}}=(-r_A);$$

$$X_{MB}=(-r_A)=k(T)\left(0{,}5\frac{(1-X)}{(1+0{,}8X)}-\frac{X^2}{K(T)(1+0{,}8X)^2}\right). \qquad (2)$$

Равенката (2) е алгебарска и ја дава зависноста на конверзијата од температурата за избраниот реактор и избраните услови на влезот! Бидејќи реакторот работи под адијабатски услови, температурата од влезот до излезот од реакторот ќе се менува така што ќе расте. Равенката (2) може да се решава сама за себе со задавање вредности за конверзијата и пресметување на температурата или обратно. Тоа нема да биде лесно, бидејќи се работи за нелинеарна алгебарска равенка од трет степен. Но, независно од тоа, нема да знаеме кое е решението. Затоа е подобро да се решава систем од две нелинеарни алгебарски равенки. Втората равенка е $X_{EB}(T)$.

За адијабатски CSTR, со средни вредности за топлинските капацитети, топлинскиот биланс се претставува со равенката (130):

$$X\equiv X_{EB}=\frac{\sum_{i=1}^{N}\theta_i\widetilde{C}_{P,i}(T-T_o)}{(-\Delta H_r)}\ . \qquad (130)$$

Забелешка: За топлината на реакцијата може да се претпостави константна вредност, бидејќи може да се покаже дека, на пример, за промена на температурата за 200 ^{o}C топлината на реакцијата ќе се намали за 6000 во однос на 75000!

Сумата со специфичните топлини во равенката (130) има вредност:

$$\Sigma\theta_i\widetilde{C}_{P,i}=\theta_A\widetilde{C}_{P,A}+\theta_I\widetilde{C}_{P,I}=50+0{,}25\cdot 60=65\,.$$

Со замена на нумеричките вредности во равенката (130), таа ќе се претвори во следнава линеарна равенка:

$$\Sigma\theta_i\widetilde{C}_{P,i} = 65; \quad \Delta H_r = -75000; \quad T_o = 300;$$

$$X = X_{EB} = 0{,}0008667 \cdot T - 0{,}26. \tag{3}$$

Пред да биде избран начинот како да се решат равенките (2) и (3), потребно е да се изведе температурната зависност на рамнотежната константа:

$$K(T) = 70000\exp\left[\frac{\Delta H_r}{R}\left(\frac{1}{300} - \frac{1}{T}\right)\right]; \quad R = 8{,}314 \text{ J/(mol K)},$$

$$K(T) = 70000\exp\left[\frac{-75000}{8{,}314}\left(\frac{1}{300} - \frac{1}{T}\right)\right],$$

$$K(T) = 70000\exp\left[\frac{-30(T-300)}{T}\right] \text{ mol/dm}^3.$$

Равенките (2) и (3) се решаваат симултано: за решавање на кубната равенка (2) можат да се консултираат методи од алгебра; равенката (3) е линеарна зависност на конверзијата од температурата. Според тоа, може да се задаваат вредности за температурата и да се пресметуваат конверзиите според двете равенки. Во рамките на добиените резултати за температурниот интервал помеѓу влезната и највисоката температура (температурата која одговара на адијабатската рамнотежна конверзија) ќе се побараат заедничките решенија, односно температурата на која пресметаните конверзии според двете равенки се исти. Зависностите $X_{MB}(T)$ и $X_{EB}(T)$, исто така, можат да се претстават графички и да се побараат пресечните точки. Сепак се определуваме за солверот за диференцијални равенки од софтверскиот пакет POLYMATH. Ќе воведеме диференцијална равенка со која ќе се дефинира интервал за промена на температурата. На овој начин истовремено ќе ги добиеме сите решенија на равенките (2) и (3), а со додавање експлицитен израз за рамнотежната конверзија ќе ги добиеме и податоците за $X^*(T)$. Зависноста $X^*(T)$ се добива од условот за рамнотежа:

$$(-r_A) = 0 \Rightarrow \frac{0{,}5(1-X^*)}{(1+0{,}8X^*)} = \frac{(X^*)^2}{K(T)(1+0{,}8X^*)^2};$$

$$(1+0{,}4K(T))(X^*)^2 + (0{,}1K(T))X^* - 0{,}5K(T) = 0;$$

$$X^* = \frac{-(0{,}1 \cdot K) + \sqrt{(0{,}1 \cdot K)^2 + 4(1 + 0{,}4 \cdot K)0{,}5 \cdot K}}{2(1 + 0{,}4 \cdot K)} . \tag{4}$$

Примената на POLYMATH ќе изгледа вака (програма, извештај со резултати и график):

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0	0	225	225
T	300	300	525	525
To	300	300	300	300
R	1.0E-05	1.0E-05	0.1950175	0.1950175
k	0.2169816	0.2169816	0.9356495	0.9356495
K	7.0E+04	0.1825206	7.0E+04	0.1825206
X	1.0E-05	1.0E-05	0.1950175	0.1950175
r	0.1084888	0.1084888	0.2759806	0.1798777
G	0.1084888	0.1084888	0.2759806	0.1798777
D	3.969E+09	0.3920253	3.969E+09	0.3920253
Y	0.9999841	0.2832537	0.9999841	0.2832537

ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user

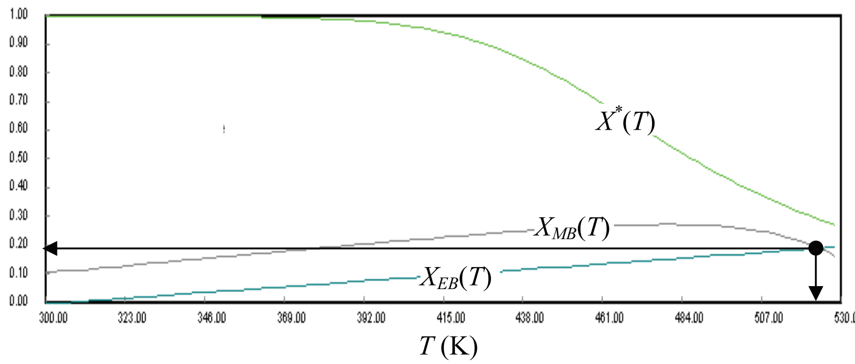
[1] d(T)/d(t) = 1

Explicit equations as entered by the user

[1] To = 300
[2] R = (0.0008667*T)-0.26
[3] k = 6.567*exp(-1023/T)
[4] K = 70000*exp(-30*(T-300)/T)
[5] X = R
[6] r = (k*0.5*(1-X)/(1+0.8*X))-((k/K)*(X^2)/((1+0.8*X)^2))
[7] G = r
[8] D = ((0.1*K)^2)+(2*K*(1+0.4*K))
[9] Y = ((-0.1*K)+(D^0.5))/(2+0.8*K)

Comments

[1] d(T)/d(t) = 1 *diferenc. ravenka za poveke resenija X(T)*
[3] R = (0.0008667*T)-0.26 *R= X od toplinskiot bilans, ravenka (3)*
[4] k = 6.567*exp(-1023/T) *brzinska konstanta nadesno*
[5] K = 70000*exp(-30*(T-300)/T) *ramnotezna konstanta*
[6] X = R *vnesuvanje toplinski vo molski bilans*
[7] r = (k*0.5*(1-X)/(1+0.8*X))-((k/K)*(X^2)/((1+0.8*X)^2)) *brzinski izraz, ravenka (1)*
[8] G = r *G=X od molskiot bilans, ravenka (2)*
[9] Y = ((-0.1*K)+(D^0.5))/(2+0.8*K) *Y e ramnotezna konverzija*



Решението што го добивме е едно – еден пресек:

$$T_{\text{излез}} = 522{,}6\ \text{K};\quad X_{\text{излез}} = 0{,}1929.$$

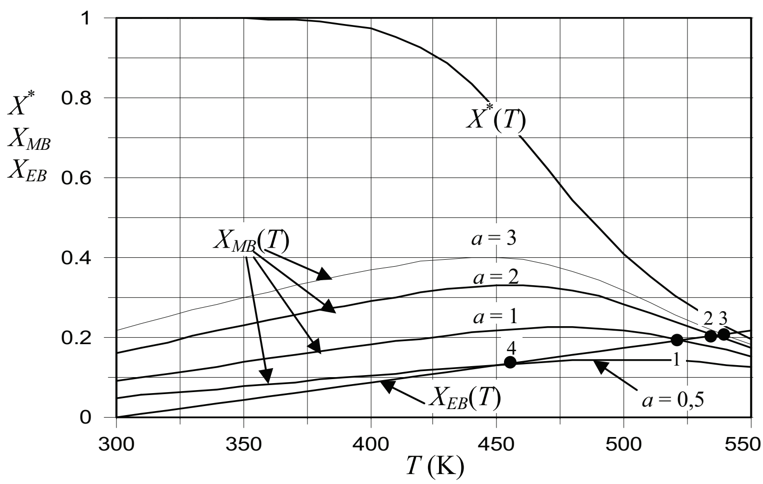
Како што се гледа од добиениот резултат (и од графикот), со адијабатска работа на CSTR со волумен $V = 50\ \text{dm}^3$ со поставените услови во задачата не може да се добие висока конверзија. Затоа, ако единствено што може да се менува е волуменот на реакторот, односно времето на задржување, ќе се обидеме со уште три решенија со реактори со поголем и помал волумен.

Добиеното решение се однесува на

$$a = V/(\upsilon_o C_{Ao}) = V/F_{Ao} = 50\ \text{dm}^3/50\ (\text{mol/min}) = 1\ \text{dm}^3\text{min/mol},$$

а решенијата за $V = 25$, 100 и 150 dm^3, односно $a = 0{,}5$, 2 и 3, се прикажани на следниот график.

Како што се гледа од графикот, со зголемување на волуменот на реакторот (со зголемување на a) се зголемува излезната конверзија. Ова е така затоа што се зголемило и времето на задржување. Меѓутоа, согласно со пресечните точки за $a > 1{,}0$ (точките 1, 2 и 3), излезната конверзија не е значително различна иако волуменот се зголемил 3 пати! За сите 4 криви $X_{MB}(T)$ може да се констатира дека со адијабатската работа со влезната температура од 300 K секогаш ќе се добива само една пресечна точка, односно една стационарна состојба, и тоа во областа на високи температури (поголеми од 500 K наспроти влезната температура од 300 K), каде што ограничувањата од рамнотежата се најголеми: не ќе може да се постигне повисока конверзија од $X^*_{\text{адијабатска}} = 0{,}21$, колку и да се зголемува волуменот на реакторот. Затоа пак максимумот на кривата $X_{MB}(T)$ за a = 3, каде што X = 0,4, упатува на барање услови како да се постигне таа вредност ако не е проблем да се работи со голем реактор (a = 3, V = 150 dm^3). Очигледно е дека тоа би се постигнало со зголемување на наклонот на $X_{EB}(T)$, и тоа или со поголема вредност за $\Sigma\theta_i\widetilde{C}_{P,i}$ или со намалување на температурната разлика влез–излез. Првото се постигнува со повеќе инерти во влезната струја, а второто со одведување топлина од системот.



Задача 13

Нееленментарна реакција во гасна фаза во изотермен CSTR, во стационарен и нестационарен режим на работа

Нееленментарна реакција во гасна фаза се одвива во CSTR со волумен V = 60,64 m^3. Стехиометријата и кинетиката се:

$$A \rightarrow B + C$$

$$(-r_A) = \frac{k_1 C_A}{(1 + k_2 C_A)^2}\ (\text{mol/m}^3)/\text{min}$$

$$k_1 = 0{,}253\ \text{min}^{-1};\ k_2 = 0{,}429\ \text{m}^3/\text{mol}.$$

Концентрацијата на реактантот и волуменскиот проток на влезот во реакторот се C_{Ao} = 68,7 mol/m^3 и υ_o = 116,5 l/min.

а) Да се пресмета излезната концентрација на реактантот за стационарен режим на работа на реакторот.

б) Да се пресмета потребното време за постигнување стационарен режим на работа на реакторот. Да се анализираат решенија со различни концентрации на реактантот во почетната смеса, од $C_{A,i}$ = 0 (во реакторот е додаден само инертен гас) до $C_{A,i} = C_{Ao}$ = 68,7 mol/m^3 (колку што е влезната концентрација на чист реактант).

Решение:

а) Излезната концентрација од реакторот за ***стационарен режим на работа*** ќе го пресметаме со решавање на равенката на молскиот биланс за реактантот преку неговата молска концентрација. Тоа е равенката (76):

$$C_{Ao}\upsilon_o - C_A\upsilon = (-r_A)V. \qquad (1)$$

Во оваа равенка брзината на реакцијата се заменува со зададениот брзински израз. Волуменскиот проток е променлив (реакција во гасна фаза со променлив вкупен број молови), поради што е потребно да се најде израз за него преку молската концентрација на реактантот и условите на влезот во реакторот. Ако претпоставиме дека гасната реакциона смеса се однесува како идеален гас, тогаш за изотермна работа со примена на равенката на состојба ја добиваме релацијата:

$$\frac{\upsilon}{\upsilon_o} = \frac{F_T}{F_{To}}; \quad F_{To} \equiv F_{Ao}; \quad \upsilon = \upsilon_o \frac{F_T}{F_{Ao}}. \qquad (2)$$

Вкупниот молски проток на излезот од реакторот, F_T, се добива преку стехиометриската таблица дадена подолу.

Во изразот (2) заменуваме за вкупниот молски проток од таблицата и комбинираме со изразот $\upsilon = F_A / C_A$:

$$\upsilon = \upsilon_o \frac{2F_{Ao} - F_A}{F_{Ao}}; \ \upsilon = \frac{F_A}{C_A} \ \Rightarrow \ F_A = \frac{2\upsilon_o C_A}{1 + \dfrac{C_A}{C_{Ao}}} \ ;$$

$$\upsilon = \frac{F_A}{C_A} = \frac{2\upsilon_o C_{Ao}}{C_{Ao} + C_A} = \frac{2F_{Ao}}{C_{Ao} + C_A}. \tag{3}$$

	F_{io}	$F_i(\xi)$	$F_i(F_A)$
A	F_{Ao}	$F_A = F_{Ao} - \xi$ $\xi = F_{Ao} - F_A$	F_A
B	0	$F_B = \xi$	$F_{Ao} - F_A$
C	0	$F_C = \xi$	$F_{Ao} - F_A$
Σ	$F_{To} = F_{Ao}$	$F_T = F_{Ao} + \xi$	$F_T = 2F_{Ao} - F_A$

Брзинскиот израз и изразот (3) ги заменуваме во равенката за дизајн (1):

$$C_{Ao}\upsilon_o - C_A\upsilon = (-r_A)V;$$

$$F_{Ao} - C_A \frac{2F_{Ao}}{(C_{Ao} + C_A)} = V \frac{k_1 C_A}{(1 + k_2 C_A)^2}. \tag{4}$$

Со средување на оваа равенка се добива кубна равенка:

$$k_2^2 C_A^3 + \left(\frac{k_1 V}{F_{Ao}} - k_2^2 C_{Ao} + 2k_2 \right) C_A^2 + \left(\frac{k_1 C_{Ao} V}{F_{Ao}} - 2k_2 C_{Ao} + 1 \right) C_A - C_{Ao} = 0,$$

односно со нумеричките вредности за k_1, k_2, V, C_{Ao} и F_{Ao} се добива:

$$C_A^3 - 53{,}6228\, C_A^2 + 400{,}705\, C_A - 373{,}288 = 0. \tag{5}$$

Решението на равенката со користење на солверот за алгебарски равенки од POLYMATH ќе го даде следниов резултат:

$$C_{A1} = 1{,}086 \text{ mol/m}^3 \quad (X_1 = 0{,}9689)$$

$$C_{A2} = 7{,}657 \text{ mol/m}^3 \quad (X_2 = 0{,}79918)$$

$$C_{A3} = 44{,}88 \text{ mol/m}^3 \quad (X_3 = 0{,}20989)$$

За стационарен режим на работа на реакторот се добиени три решенија, значи *3 стационарни операциони точки*. Прашање е кое решение е актуелно.

Во отсуство на термички ефекти вакво решение може да биде резултат само на необична кинетика на реакцијата. Ако се анализира зависноста $(-r_A) = f(C_A)$, ќе се констатира дека $(-r_A)$ започнува со вредност соодветна на концентрацијата C_{Ao}, потоа, со смалување на C_A, брзината расте до максимална вредност, па опаѓа до нула. Кај нормалните кинетики со смалување на концентрацијата на реактантот брзината само опаѓа! Од друга страна, концентрацијата на реактантот во реакторот во стационарен режим на работа може само да се намали. Оттука произлегува дека кај CSTR се можни повеќе решенија, односно стационарни состојби. Најнапред да видиме како изгледа паралелна анализа на кинетиката и изотермната работа на реакторот во стационарен режим. Ова значи да го анализираме текот на кривите $(-r_A) = f(C_A)$:

1) од кинетичкиот израз,

$$(-r_A)_1 \equiv (-r_A) = \frac{k_1 C_A}{(1+k_2 C_A)^2}\ , \tag{6}$$

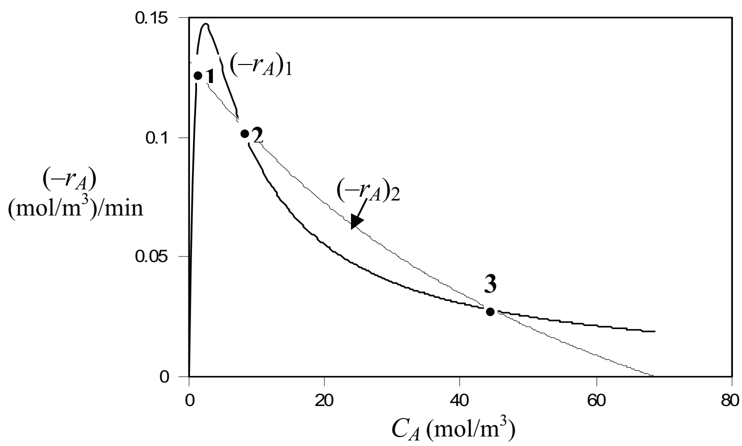
2) од равенката за дизајн,

$$F_{Ao} - C_A \frac{2F_{Ao}}{(C_{Ao}+C_A)} = (-r_A)V\ ,$$

$$(-r_A)_2 \equiv (-r_A) = \frac{F_{Ao}}{V}\left[1 - \frac{2C_A}{(C_{Ao}+C_A)}\right]. \tag{7}$$

Во изразите $(-r_A)_1$ и $(-r_A)_2$ се заменуваат нумерички вредности за брзинските константи, волуменот на реакторот и податоците за влезната струја. Се еволуираат решенија за различни концентрации на реактантот во интервалот од $C_A = 0$ до $C_A = C_{Ao} = 68{,}7\ \mathrm{mol/m^3}$. Добиените решенија на равенките (6) и (7) се претставени графички на следната слика.

Како што се гледа од сликата, помеѓу двете криви се добиени три пресечни точки. Тоа се решенијата на равенката за дизајн: секое решение е операциона точка чии координати се брзината на реакцијата и концентрацијата на реактантот! Кое од овие решенија е актуелната состојба во стационарниот CSTR не е можно да се определи само врз база на анализата на стационарниот режим на работа на реакторот. Произлегува дека анализата мора да биде базирана на равенката на молскиот биланс за нестационарна работа на реакторот, и тоа за различни почетни услови.



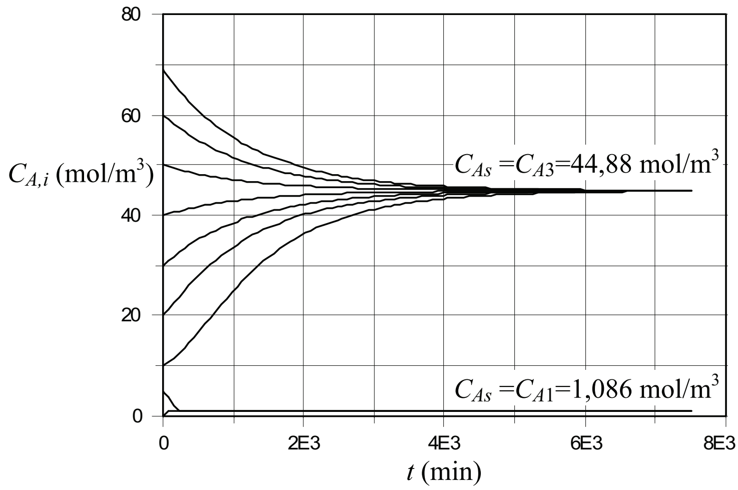
б) Не е сеедно со каква содржина ќе започне работата на реакторот: дали ќе биде наполнет со чист реактант (каква што е влезната струја во реакторот) или со некој инертен гас. За да се открие влијанието на составот на почетната смеса во реакторот врз стационарните состојби, треба да се анализира ***нестационарниот период на работа на реакторот*** со смеси со иницијални концентрации на реактантот во интервалот од $C_{A,i}$ = 0 до $C_{A,i} = C_{Ao}$ = 68,7 mol/m^3. Ова значи да ја решаваме равенката на молскиот биланс на реактантот за нестационарни услови, односно равенката (85):

$$F_{Ao} - F_A + r_A V = \frac{d(C_A V)}{dt} = V\frac{dC_A}{dt}, \qquad (8)$$

со следниве замени:

$$1)\ r_A = -\frac{k_1 C_A}{(1+k_2 C_A)^2} \quad \text{и} \quad 2)\ F_A = C_A \upsilon = C_A \frac{2F_{Ao}}{C_{Ao}+C_A}.$$

Диференцијалната равенка (8) ја решаваме со солверот за диференцијални равенки од *E-Z Solve*. Ќе се добијат толку решенија $C_A(t)$ колку што иницијални концентрации на реактантот ќе избереме. Сите решенија во облик на криви се претставени на следниов гафик:



Како што се гледа од графикот, за условите на работа на реакторот од оваа задача се потврдуваат како актуелни само стационарните состојби со најниската и највисоката конверзија, и тоа: 1) За иницијални концентрации на реактантот од $C_{A,i} < 5$ mol/m^3 работата на реакторот брзо се стационира со вредност на излезната концентрација од $C_{A,\text{излез}}$ = 1,086 mol/m^3 (X = 0,9689). 2) За иницијални концентрации $C_{A,i}$ > 10 mol/m^3, па сè до 68,7 mol/dm^3, работата на реакторот бавно се стационира со вредност на излезната концентрација од $C_{A,\text{излез}}$ = 44,88 mol/m^3 (X = 0,20989). Бидејќи саканото решение е стабилна стационарна работа на реакторот со висока конверзија на реактантот, за актуелно да се одржува ваква состојба, реакторот својата работа треба да ја започне со содржина со ниска концентрација на реактантот. Добро решение би било во почетокот реакторот да е исполнет само со инертен гас.

Задача 14

Осетливост на почетната температура врз стационарните точки во адијабатски CSTR

Реакција од прв ред во течна фаза се изведува во CSTR со волумен $V = 0{,}018\ \mathrm{m}^3$. Реакторот работи адијабатски со температура на влезната смеса T_o = 298 K. Концентрацијата на реактантот во влезната смеса е C_{Ao} = 3 kmol/m^3, а волуменскиот проток е $\upsilon_o = 60\cdot10^{-6}\ \mathrm{m}^3/\mathrm{s}$. Густината и специфичната топлина на реакционата смеса се константни и изнесуваат $\rho_{\text{смеса}} = 1000\,\mathrm{kg/m}^3$ и $C_{P,\text{смеса}} = 4{,}19\,\mathrm{kJ/(kg\,K)}$. Брзината на реакцијата како зависност од температурата и концентрацијата на реактантот е:

$$(-r_A) = 4{,}48\cdot10^6 C_A \exp(-7553{,}5/T)\ \mathrm{kmol/(m^3s)}$$

$$\mathrm{C}_A(\mathrm{kmol/m^3}),\ T(\mathrm{K}),$$

додека топлината на реакција е $\Delta H_r = -209000\,\mathrm{kJ/kmol}$.

а) Да се пресметаат температурата и концентрацијата (конверзијата) на реактантот во излезната струја од реакторот при стационарен режим на работа.

б) Ако во решението под а) се добијат повеќе стационарни точки, да се испита дали почетната температура во периодот на пуштање на реакторот во работа има влијание врз бројот и видот на стационарните точки. Оваа анализа да се направи со почетна концентрација на реактантот во смесата додадена во реакторот каква што е влезната концентрација, $C_{Ai} = C_{Ao}$ = 3 kmol/m^3, и со влезна температура на смесата T_o = 298 K. Исто така да се прикаже временската промена на концентрацијата и температурата во излезната струја и од тие податоци да се процени времето за постигнување стационарен режим на работа на реакторот.

Решение:

а) ***Адијабатска работа – стационарен режим***

Бидејќи станува збор за егзотермна реакција во адијабатски CSTR со познат волумен, за температурата и концентрацијата во излезната струја од реакторот се можни повеќе решенија. Без оглед на тоа каков ќе биде исходот од пресметката, до решението се доаѓа со симултано решавање на равенката на молски биланс (равенката за дизајн) и равенката на топлински биланс за адијабатски CSTR. Со оглед на едноставната кинетика на реакцијата и податоците за својствата дадени во однос на смесата, се определуваме за равенките изразени преку концентрацијата на реактантот:

– равенката за дизајн (76):

$$\tau = \frac{V}{\upsilon_o} = \frac{(C_{Ao} - C_A)}{(-r_A)}, \tag{1}$$

– топлинскиот биланс (129):

$$0 = \upsilon \rho_{\text{смеса}} \widetilde{C}_{P,\text{смеса}} (T_o - T) + (-\Delta H_r)(-r_A)V \,. \tag{2}$$

Следниот чекор е да ги изведеме равенките за промена на концентрацијата со температурата и од молскиот и од топлинскиот биланс.

Во равенката на молскиот биланс го заменуваме брзинскиот израз:

$$\tau = \frac{V}{\upsilon_o} = \frac{(C_{Ao} - C_A)}{k(T) C_A}.$$

Оттука се добива првата равенка:

$$C_{A,MB} = \frac{C_{Ao}}{1 + k(T)\tau}. \tag{3}$$

Равенката (3) преку конверзија можеме да ја добиеме или со замената $C_{A,MB} = C_{Ao}(1 - X_{MB})$ или да ја изведеме од почеток преку равенката за дизајн (73):

$$X_{MB} = \frac{k(T)\cdot\tau}{1 + k(T)\cdot\tau}. \tag{3}$$

За да се реши равенката (3), сеедно која, потребно е да се пресмета волуменското време,

$$\tau = \frac{V}{\upsilon_o} = \frac{0{,}018}{60 \cdot 10^{-6}} = 300\,\text{s}.$$

Во равенката на топлинскиот биланс (2) ги заменуваме познатите податоци и ја пишуваме како експлицитен израз во однос на концентрацијата на реактантот:

$$0 = 60 \cdot 10^{-6} \cdot 1000 \cdot 4{,}19(T_o - T) + 209000[k(T)C_A] \cdot 0{,}018$$

$$T = T_o + 14964{,}2[k(T)C_A]$$

$$C_{A,EB} = \frac{T - T_o}{k(T)14964{,}2}. \tag{4}$$

Равенката (4) преку конверзија можеме да ја добиеме од равенката (2) во која за $(-r_A)V$ ќе замениме $F_{Ao}X = \upsilon_o C_{Ao} X$ согласно со равенката за дизајн (73). Се добива следнава равенка:

$$X_{EB} = \frac{T - T_o}{149{,}642}. \tag{4}$$

Двете равенки што треба да се решат се равенките (3) и (4). Се определуваме за равенките со конверзиите и за POLYMATH. Се добива следново решение:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0	0	200	200
T	298	298	498	498
k	4.396E-05	4.396E-05	1.1588903	1.1588903
To	298	298	298	298
Xm	0.013017	0.013017	0.9971319	0.9971319
Xe	0	0	1.336541	1.336541

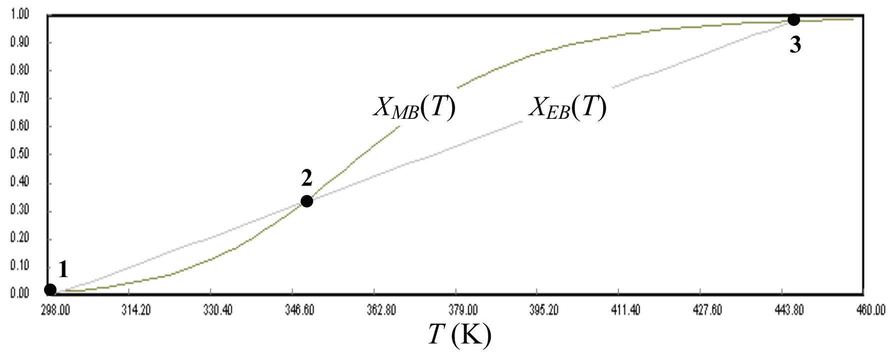
ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user

[1] d(T)/d(t) = 1

Explicit equations as entered by the user

[1] k = 4.48*(10^6)*exp(-7553.5/T)
[2] To = 298
[3] Xm = k*300/(1+k*300)
[4] Xe = (T-To)/149.64



Како што се гледа од резултатите, за стационарен режим и адијабатска работа на реакторот се добиени три решенија, значи *3 стационарни операциони точки*:

$$T_o = 298\,\text{K}; \quad X_1 = 0{,}016; \quad T_1 = 301\,\text{K}; \quad C_{A1} = 2{,}95\,\text{kmol/m}^3.$$

$$T_o = 298\,\text{K}; \quad X_2 = 0{,}332; \quad T_2 = 347\,\text{K}; \quad C_{A2} = 2{,}05\,\text{kmol/m}^3.$$

$$T_o = 298\,\text{K}; \quad X_3 = 0{,}982; \quad T_3 = 445\,\text{K}; \quad C_{A3} = 0{,}051\,\text{kmol/m}^3.$$

Прашањето е кое решение е актуелно или како да се обезбеди реакторот да работи само со најдоброто решение – со третото? За таа цел ќе го анализираме почетокот на работата на CSTR за различни почетни температури.

б) *Адијабатска работа – нестационарен период на работа на реакторот*

За да се одговори на прашањето поставено за овој дел од задачата, треба да се состават и решат равенката на молскиот биланс на реактантот (како равенката (85)) и равенката на топлинскиот биланс (како равенката (125)) за нестационарен период на работа на CSTR.

Забелешка: Секако не ќе можеме да работиме со равенка за дизајн преку конверзија, бидејќи во проточните системи во нестационарниот период конверзијата нема некое значење едноставно затоа што не можат да се раздвојат моловите што реагираат од моловите што се акумулираат!

Равенката (85) изразена преку концентрацијата на реактантот ќе изгледа вака:

$$F_{Ao} - F_A + r_A V = \frac{d(C_A V)}{dt}, \qquad (85)$$

$$C_{Ao}\upsilon_o - C_A\upsilon + r_A V = V\frac{dC_A}{dt}; \quad \upsilon = \upsilon_o = \text{const.}; \quad \tau = V/\upsilon_o;$$

$$\frac{dC_A}{dt} = r_A + \frac{C_{Ao}}{\tau} - \frac{C_A}{\tau}.$$

Со замена на нумерички вредности за τ и C_{Ao} се добива равенката:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k(T)C_A + 0{,}01 - \frac{C_A}{300}. \qquad (5)$$

За решавање на диференцијалната равенка (5) е потребен почетен услов, а тоа е почетната, односно иницијалната концентрација на реактантот: $t = 0$, $C_{Ai} = 3$ kmol/m^3.

Што се однесува до равенката на топлинскиот биланс, равенката (125),

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - F_{Ao}\sum_{i=1}^{N}\theta_i \widetilde{C}_{P,i}(T - T_o) + (-\Delta H_r)(-r_A)V}{\sum_{i=1}^{N} n_i \widetilde{C}_{P,i}}, \qquad (125)$$

ќе ја приспособиме на оваа задача вака:

За $\dot{Q} = 0$ и специфични топлини во однос на 1 kg смеса равенката ќе се редуцира и промени во следнава равенка:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{-\upsilon_o \rho_{\text{смеса}} \widetilde{C}_{P,\text{смеса}}(T - T_o) + (-\Delta H_r)(-r_A)V}{V\rho_{\text{смеса}}\widetilde{C}_{P,\text{смеса}}}.$$

Сега ги заменуваме нумеричките вредности за сите величини за кои се зададени,

$$\frac{dT}{dt} = \frac{-(60\cdot 10^{-6})\cdot 1000\cdot 4{,}19\cdot(T - 298) + 209000(-r_A)0{,}018}{0{,}018\cdot 1000\cdot 4{,}19}$$

и средуваме:

$$\frac{dT}{dt} = -0{,}00333(T - 298) + 49{,}88(-r_A). \qquad (6)$$

Почетниот услов за решавање на равенката (6) е почетната температура на смесата во реакторот, која всушност треба да се анализира. Ќе започнеме со условот $t = 0$, $T_i = 298$ K, а потоа температурата ќе ја менуваме како што диктира динамиката на системот.

Системот од диференцијалните равенки (5) и (6) ќе го решиме со примена на солверот за диференцијални равенки од POLYMATH. Бидејќи стационарната работа на реакторот е пресметана, резултатите што ќе ги добиваме ќе ги оценуваме според тие резултати.

Решението со кое се добива третата стационарна состојба е дадено подолу (како извештај, програма и графички), додека збирните решенија се дискутирани потоа.

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0	0	2500	2500
T	348	348	472.25328	445.24742
Ca	3	0.0194869	3	0.0511605
R	0.0050331	0.0050331	0.0505221	0.0098294

ODE Report (RKF45)

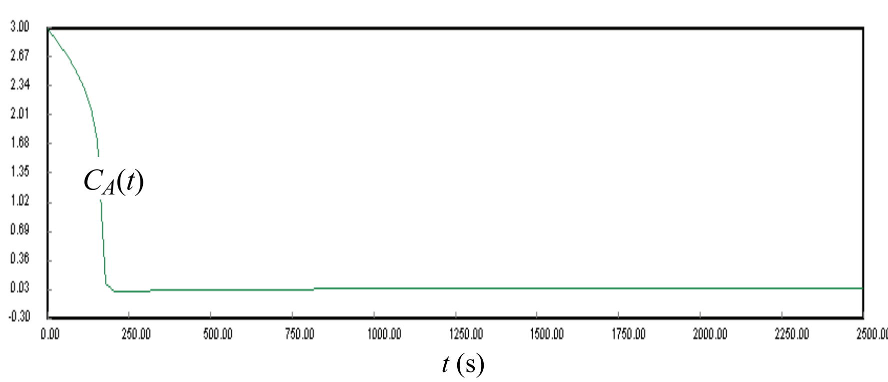
Differential equations as entered by the user

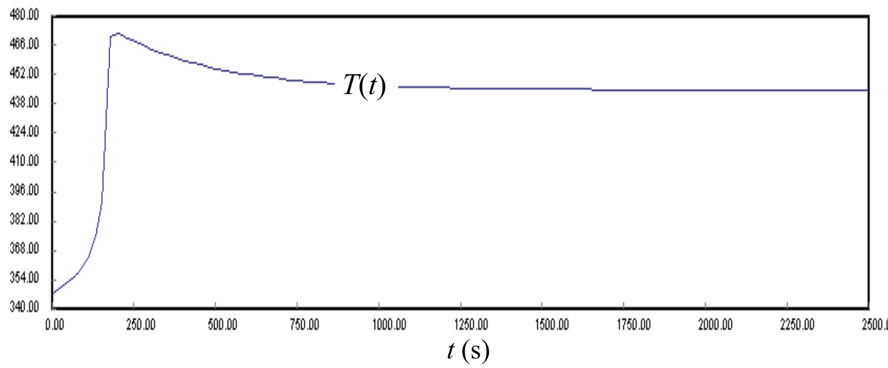
[1] d(T)/d(t) = -0.00333*(T-298)+49.88*R

[2] d(Ca)/d(t) = -R+0.01-(Ca/300)

Explicit equations as entered by the user

[1] R = 4.48*(10^6)*Ca*exp(-7553.5/T)





Според покажаниот резултат,

$$T_i = 348\,\mathrm{K};\ C_A = 0{,}051\,\mathrm{kmol/m^3}\ (X = 0{,}982);\ T = 445{,}247\,\mathrm{K},$$

произлегува дека за време од околу 1000 s (во однос на стационирање, односно постигнување плато на кривата $C_A(T)$) или 1500 s (во однос на стационирање, односно постигнување плато на кривата $T(t)$), односно за време од $3\cdot\tau$ до $5\cdot\tau$, *се постигнува трешата стационарна состојба*! Температурата во реакторот поминува низ максимум (472 K), а концентрацијата низ одвај забележителен минимум. Ваков резултат се добива за секоја почетна температура во интервалот $T_i = 342 - 373$ K.

Од друга страна, во интервалот на почетни температури $T_i = 298 - 341$ K се добива постојано првата стационарна состојба,

$$T_i = 298 - 341\,\mathrm{K};\quad X = 0{,}016;\quad T = 300{,}4\,\mathrm{K};\quad C_A = 2{,}95\,\mathrm{kmol/m^3},$$

и тоа за подолго време (повеќе од 3000 s = $10\cdot\tau$)!

Заклучок е дека за условите на работа на реакторот од оваа задача (адијабатски со влезна температура T_o = 298 K) се потврдуваат како актуелни само стационарните состојби со најниската и највисоката конверзија. Бидејќи саканото решение е стабилна стационарна работа на реакторот со висока конверзија на реактантот, за актуелно да се одржува ваква состојба, реакторот својата работа треба да ја започне со загреан раствор на најмалку T_i = 342 K (69 °C), при што влезната температура би останала на T_o = 298 K.

Задача 15

Естерификација на оцетна киселина во полушаржен реактор

Естерификација на оцетна киселина со етилалкохол се изведува во полушаржен реактор на 100 °C. 160 kg чист етанол (M_A = 46, ρ_A = 0,785 kg/dm^3) е додаден шаржно во реакторот, додека 50%-ен (масени %) воден раствор на оцетна киселина (M_B = 60, $\rho_{\text{раствор}}$ = 1,0 kg/dm^3) се додава континуирано со проток од 1,86 kg/min. Реакцијата е реверзибилна и елементарна:

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \leftrightarrows CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

$$B + A \leftrightarrows E + W$$

со следниве вредности на брзинските константи:

$$k_1 = 4{,}76 \cdot 10^{-4}\,(\text{dm}^3/\text{mol})/\text{min},\ k_1 = 1{,}63 \cdot 10^{-4}\,(\text{dm}^3/\text{mol})/\text{min}.$$

Да се изведат и графички да се прикажат временските промени на концентрациите на учесниците во реакцијата и брзината на реакцијата.

Кое е рационалното време на работа на реакторот?

Решение:

Равенките на молските биланси што ја опишуваат работата во полушаржен реактор, за реакцијата $A + B \rightarrow C$, се равенките (86):

$$\frac{dC_A}{dt} = r_A - \frac{\upsilon_o C_A}{V(t)}$$

$$\frac{dC_B}{dt} = r_B + \frac{\upsilon_o (C_{Bo} - C_B)}{V(t)}$$

$$\frac{dC_C}{dt} = r_C - \frac{\upsilon_o C_C}{V(t)} \qquad (86)$$

$$V = V(t) = V_o + \upsilon_o t$$

$$X_A \equiv X(t) = \frac{C_{Ao}V_o - C_A V(t)}{C_{Ao}V_o}$$

$$(-r_A) = (-r_B) = r_C = kC_A C_B$$

Приспособени за разгледуваната естерификација, во која A е алкохолот и е додаден шаржно, B е оцетната киселина која се додава континуирано како воден раствор, W е водата, која исто така се додава континуирано со растворот на киселината и во исто време е продукт на реакцијата, и E е естерот кој е само продукт на реакцијата, равенките ќе изгледаат вака:

$$\begin{aligned}
&\frac{dC_A}{dt} = r_A - \frac{\upsilon_o C_A}{V(t)} \\
&\frac{dC_B}{dt} = r_B + \frac{\upsilon_o (C_{Bo} - C_B)}{V(t)} \\
&\frac{dC_E}{dt} = r_E - \frac{\upsilon_o C_E}{V(t)} \\
&\frac{dC_W}{dt} = r_W + \frac{\upsilon_o (C_{Wo} - C_W)}{V(t)} \\
&V = V(t) = V_o + \upsilon_o t \\
&X_A \equiv X(t) = \frac{C_{Ao} V_o - C_A V(t)}{C_{Ao} V_o} \\
&(-r_A) = (-r_B) = r_E = r_W = k_1 C_A C_B - k_2 C_E C_W
\end{aligned} \tag{1}$$

Почетен услов за решавање на системот равенки (1) е:

$$\begin{aligned}
t = 0 \quad \Rightarrow \quad & C_A = C_{Ai} \\
& C_B = C_{Bi} = 0 \\
& C_E = C_{Ei} = 0 \\
& C_W = C_{Wi} = 0
\end{aligned}$$

За решавање на овој систем диференцијални равенки е потребно претходно да се пресметаат вредностите за V_o, υ_o, C_{Ai}, C_{Bo} и C_{Wo}:

$$V_o = (160\,\text{kg}) / \rho_A (\text{kg/dm}^3) = 160 / 0{,}785 = 204\ \text{dm}^3;$$

$$\upsilon_o = (1{,}86\,\text{kg/min}) / \rho_{\text{раствор}} (\text{kg/dm}^3) = 1{,}86 / 1{,}0 = 1{,}86\,\text{dm}^3\text{/min};$$

$$C_{Ai} = (785\,\text{g/dm}^3)/(46\,\text{g/mol}) = 17{,}06\,\text{mol/dm}^3;$$

$$C_{Bo} = F_{Bo}/\upsilon_o;\ F_{Bo} = (1860\,\text{g/min})\cdot 0{,}5/(60\,\text{g/mol}) = 15{,}5\,\text{mol/min};$$

$$C_{Bo} = 15{,}5/1{,}86 = 8{,}33\,\text{mol/dm}^3;$$

$$C_{Wo} = F_{Wo}/\upsilon_o;\ F_{Wo} = (1860\,\text{g/min})\cdot 0{,}5/(18\,\text{g/mol}) = 51{,}7\,\text{mol/min};$$

$$C_{Wo} = 51{,}7/1{,}86 = 27{,}79\,\text{mol/dm}^3.$$

Со примена на солверот за диференцијални равенки од POLYMATH, за 180 min работа на реакторот се добиваат следниве резултати:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0	0	180	180
Ca	17.06	5.3063516	17.06	5.3063516
Cb	0	0	4.0290698	4.0290698
Ce	0	0	1.1489548	1.1489548
Cw	0	0	18.423541	18.423541
vo	1.86	1.86	1.86	1.86
Cbo	8.33	8.33	8.33	8.33
Cwo	27.79	27.79	27.79	27.79
Vo	203.8	203.8	203.8	203.8
V	203.8	203.8	538.6	538.6
k2	1.63E-04	1.63E-04	1.63E-04	1.63E-04
k1	4.76E-04	4.76E-04	4.76E-04	4.76E-04
R	0	0	0.011822	0.0067264
Cao	17.06	17.06	17.06	17.06
Xa	0	0	0.1779861	0.1779861
Xb	0	0	0.2218906	0.2218906

ODE Report (RKF45)

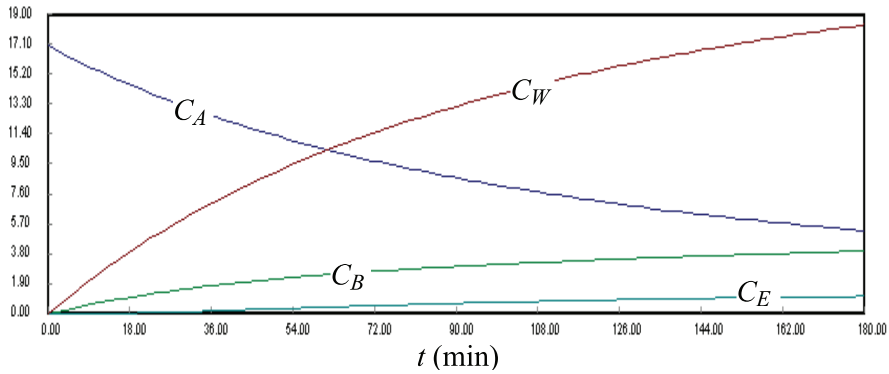
Differential equations as entered by the user

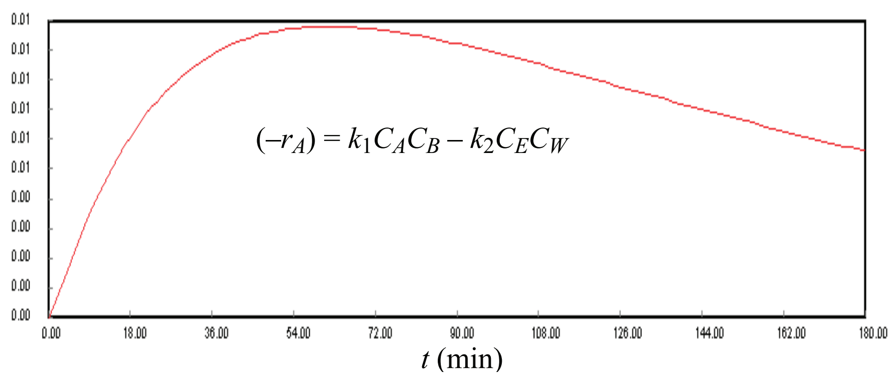
```
[1] d(Ca)/d(t) = -R-(vo*Ca/V)
[2] d(Cb)/d(t) = -R+(vo*(Cbo-Cb)/V)
[3] d(Ce)/d(t) = R-(vo*Ce/V)
[4] d(Cw)/d(t) = R+(vo*(Cwo-Cw)/V)
```

Explicit equations as entered by the user

```
[1] vo = 1.86
[2] Cbo = 8.33
[3] Cwo = 27.79
[4] Vo = 203.8
[5] V = Vo+vo*t
[6] k2 = 1.63*(10^(-4))
```

```
k1 = 4.76*(10^(-4))
R = (k1*Ca*Cb)-(k2*Ce*Cw)
Cao = 17.06
Xa = ((Cao*Vo)-(Ca*V))/(Cao*Vo)
Xb = ((Cbo*vo*t)-(Cb*V))/(Cbo*vo*(t+0.000001))
```





Како што се гледа од добиените резултати, оваа реакција на естерификација во полушаржен реактор не може да се одвива до висока конверзија на алкохолот (~18%) или киселината (~22%), односно до висок принос на естерот. Кога би се побарале резултати за подолго време, максимум на кривата $C_E(t)$ би се случил на t = 240 min со $C_{E,\max}$ = 1,27 mol/dm^3, но волуменот на реакционата смеса би се зголемил за повеќе од 3 пати. Од друга страна, големата количина вода во реакторот и ниската концентрација на алкохолот, која не може да се компензира со зголемувањето на концентрацијата на киселината, ја зголемуваат брзината на повратната реакција. За многу долго време на работа, под претпоставка дека не е битно колку многу ќе се зголеми волуменот на реакционата смеса и дека концентрацијата на естерот битно ќе се намали, највисоката конверзија на алкохолот би била 47% и не би се случувале никакви промени во системот освен што би се зголемувал волуменот на реакционата смеса. Затоа времето на работа на реакторот од t = 180 min може да се земе како рационално. Можеби добро решение е оваа естерификација да се одвива или со континуирано и целосно одведување на еден од продуктите (реактивна дестилација) или со голем вишок на еден од реактантите (види во литература!).

Задача 16

Производство на хексаметилентетрамин во изотермен полушаржен реактор

Хексаметилентетрамин (ХМТ) се произведува во полушаржен реактор од формалин и раствор на амонијак според реакцијата:

$$4NH_3 + 6HCHO \rightarrow N_4(CH_2)_6 + 6H_2O\ .$$

Во реакторот на почетокот се додава 42%-ен (масени %) раствор на формалдехид (формалин) во количина V_o = 0,901 m^3 загреан на 50°C. Од тој момент во реакторот континуирано се додава 25%-ен (масени %) раствор на амонијак со волуменски проток $\upsilon_o = 1{,}26\cdot10^{-4}$ m^3/s и со температура од 25 °C. Реакцијата е егзотермна, па за да се изведе изотермно на 100°C, потребно е реакционата смеса да се лади. За таа цел се користи змиевник низ кој струи вода со голема брзина сместен во реакторот така што може да се претпостави дека температурата на водата нема да се менува додека струи низ змиевникот, односно дека $T_{W,\text{влез}} = T_{W,\text{излез}} = T_W$ = const. = 25°C.

1) Ако секоја количина амонијак што влегува во реакторот моментално реагира со формалдехидот (реакцијата е моментална), да се пресмета колку долго треба да работи реакторот за целосна потрошувачка на формалдехидот. Највисоката дозволена температура во реакторот е 100 °C. Колкав ќе биде волуменот на смесата во реакторот по завршувањето на реакцијата?

2) Да се пресмета должината на цевката од која е направен змиевникот со која се обезбедува потребната површина на топлинска размена за реакцијата да се случува изотермно на 100°C ($D_{\text{цевка}}$ = 2,54 cm).

3) Да се пресмета времето за кое реакционата смеса во реакторот ќе ја постигне температурата T = 100°C.

Други потребни податоци:

– топлина на реакцијата: $\Delta H_r = -2230\,\text{kJ/kg}_{XMT}$;

– општ коефициент на пренос на топлина:

$$U = 0{,}483\,\text{kJ/(m}^2\text{s K)};$$

– густина на формалинот: $\rho_{\text{раствор},F} = 1100\,\text{kg/m}^3$;

– густина на 25%-ен раствор на амонијак:

$$\rho_{\text{раствор},A} = 910\,\text{kg/m}^3;$$

– специфична топлина на реакционата смеса:

$$\widetilde{C}_{P,\text{смеса}} = 4{,}19\,\text{kJ/(kg K)};$$

– специфична топлина на 25%-ен раствор на амонијак:

$$\widetilde{C}_{P,\text{раствор},A} = 4{,}19\,\text{kJ/(kg K)}.$$

Решение:

1) За решавање на овој дел од задачата треба да се постават равенките на молските биланси на учесниците во реакцијата. Тоа се равенките (86).

Бидејќи реакцијата на 100°C е многу брза, а амонијакот во реакторот се додадва со мал проток, тоа значи дека секоја негова додадена мала количина моментално ќе се конвертира во продуктот XMT. Оттука следува дека реакцијата е иреверзибилна и дека молските биланси на амонијакот (A) и формалдехидот (F) ќе бидат доволни за да се пресмета времето за целосна потрошувачка на формалдехидот.

Билансите ги пишуваме согласно со равенките (86):

– за шаржно додадениот формалдехид (F):

$$\frac{dC_F}{dt} = r_F - \frac{\upsilon_o C_F}{V(t)}, \tag{1}$$

– за континуирано додаваниот амонијак (A):

$$\frac{dC_A}{dt} = r_A + \frac{\upsilon_o(C_{Ao} - C_A)}{V(t)}.$$

Во оваа равенка изводот dC_A/dt е нула, бидејќи потрошувачката, односно конверзијата на амонијакот е моментална и неговата концентрација во реакторот е нула.

Согласно со овој услов, молскиот биланс на амонијакот се редуцира до следнава равенка:

$$0 = r_A + \frac{\upsilon_o C_{Ao}}{V(t)}. \tag{2}$$

Почетниот услов за решавање на равенките (1) и (2) и условот за комплетирање на реакцијата се:

$$t = 0 \quad \Rightarrow \quad C_F = C_{Fi};\ C_A = C_{Ai} = 0;$$
$$t = t_{\text{крај}} \Rightarrow \quad C_F = 0.$$

Алгебарската равенка за промена на волуменот на реакционата смеса е равенката:

$$V = V(t) = V_o + \upsilon_o t. \tag{3}$$

Понатаму треба да се размисли околу брзинскиот израз и да се пресметаат вредностите за V_o, υ_o, C_{Fi} и C_{Ao}.

Брзината на реакцијата се изразува преку равенката (2):

$$(-r_A) = \frac{\upsilon_o C_{Ao}}{V(t)} \tag{4}$$

и се применува релацијата на брзините:

$$\frac{r_F}{\nu_F} = \frac{r_A}{\nu_A} \Rightarrow r_F = r_A \frac{-6}{-4} = -\frac{6}{4}\frac{\upsilon_o C_{Ao}}{V(t)}. \tag{5}$$

Изразот за брзина на реакцијата во однос на формалдехидот (5) го заменуваме во равенката (1):

$$\frac{dC_F}{dt} = -\frac{6}{4}\frac{\upsilon_o C_{Ao}}{V(t)} - \frac{\upsilon_o C_F}{V(t)}. \tag{6}$$

Равенката (6) се решава заедно со равенката (3).

Вредностите за V_o, υ_o, C_{Fi} и C_{Ao} се следните:

$$V_o = 0{,}901\,\text{m}^3;\; \upsilon_o = 1{,}26\cdot 10^{-4}\,\text{m}^3/\text{s};$$

$$C_{Fi} = \rho_{\text{раствор},F}\frac{g_F}{M_F} \;\; (\text{табела 1});\; C_{Fi} = 1100\frac{0{,}42}{30} = 15{,}4\,\text{kmol/m}^3;$$

$$C_{Ao} = \rho_{\text{раствор},A}\frac{g_A}{M_A} \;\; (\text{табела 1});\; C_{Ao} = 910\frac{0{,}25}{17} = 13{,}38\,\text{kmol/m}^3.$$

Решението за времето на реакција до целосна потрошувачка на формалдехидот добиено со POLYMATH е следното:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0	0	5485	5485
Cf	15.4	0.0030289	15.4	0.0030289
Cao	13.38	13.38	13.38	13.38
Vo	0.901	0.901	0.901	0.901
vo	1.26E-04	1.26E-04	1.26E-04	1.26E-04
V	0.901	0.901	1.59211	1.59211
R	0.0028067	0.0015883	0.0028067	0.0015883

ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user

[1] d(Cf)/d(t) = -R-(vo*Cf/V)

Explicit equations as entered by the user

[1] Cao = 13.38
[2] Vo = 0.901
[3] vo = 1.26*(10^(-4))
[4] V = Vo+vo*t
[5] R = (6/4)*vo*Cao/V

Значи, за t = 5485 s = 91,41 min = 1,523 h концентрацијата на формалин е практично нула ($C_{F,\text{крај}}$ = 0,0030 kmol/m^3; по ова време се добиваат негативни вредности!), а волуменот на реакционата смеса е V = 1,592 m^3.

2) За пресметка на површината на топлинска размена ќе треба да се решава топлинскиот биланс на реакторот. Билансот ќе го добиеме со приспособување на равенката (125) на условите зададени во поставувањето на задачата:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - F_{Ao}\sum_{i=1}^{N}\theta_i \widetilde{C}_{P,i}(T - T_o) + (-\Delta H_r)(-r_A)\,V}{\sum_{i=1}^{N} n_i \widetilde{C}_{P,i}}. \qquad (125)$$

Условите во оваа задача се:

а) $\frac{dT}{dt} = 0,$ изотермна работа;

б) $\dot{Q} = -UA(T - T_W),\ T = 100^{\circ}\mathrm{C},\ T_W = 25^{\circ}\mathrm{C};$

в) $$F_{Ao}\sum_{i=1}^{N}\theta_i \widetilde{C}_{P,i}(T - T_o) =$$
$$= F_{Ao}\widetilde{C}_{P,\text{раствор},A}(T - T_o) = \upsilon_o \widetilde{C}_{P,\text{раствор},A}\rho_{\text{раствор},A}(T - T_o);$$

г) $(-r_A)V \equiv (-r_F)V(t) = \frac{6}{4}\frac{\upsilon_o C_{Ao}}{V(t)}V(t) = \frac{6}{4}\upsilon_o C_{Ao};$

д) $$\Delta H_r = -2230\,\mathrm{kJ/kg}_{XMT};\ M_{XMT} = 140;$$
$$\Delta H_r = -2230 \cdot M_{XMT}(1/6) = -52033\,\mathrm{kJ/kmol}_F.$$

Со соодветна замена на условите дадени од а) до д) во равенката (125) ќе се добие следнава равенка на топлинскиот биланс:

$$UA(T - T_W) = -\upsilon_o \widetilde{C}_{P,\text{раствор},A}\rho_{\text{раствор},A}(T - T_o) + (-\Delta H_r)\frac{6}{4}\upsilon_o C_{Ao}. \qquad (7)$$

Како што се гледа од равенката на топлинскиот биланс (7), единствено што не е познато е површината на топлинска размена. Со замена на нумерички вредности во равенката (7) ќе се добие следниов резултат:

$$0{,}483 \cdot A \cdot (100 - 25) =$$
$$= -1{,}26 \cdot 10^{-4} \cdot 910 \cdot 4{,}19 \cdot (100 - 25) + 52033\frac{6}{4}1{,}26 \cdot 10^{-4}13{,}38;$$

$$36{,}225 \cdot A = -36{,}032 + 131{,}59 \quad \Rightarrow \quad A = 2{,}64\,\mathrm{m}^2.$$

Должината на цевката од која е направен змиевникот ќе ја пресметаме вака:

$$L = \frac{A}{\pi D_{\text{цевка}}} = \frac{2{,}56}{3{,}14 \cdot 0{,}0254} = 33\,\text{m}.$$

Дијаметарот и висината на цилиндричниот сад – реакторот, се пресметуваат од волуменот на реакционата смеса зголемен за, на пример, 30%, што е потребен дополнителен волумен за змиевникот и вортексот што го создава мешалката:

$$V_R = V_{\text{смеса},\, t=5485\text{s}} \cdot 1{,}3 = 1{,}592 \cdot 1{,}3 = 2{,}0696\,\text{m}^3,$$

$$V_R = \frac{\pi D^2}{4} H = \frac{3{,}14}{4}(1{,}2)^2 \cdot 1{,}8 = 2{,}0347\,\text{m}^3.$$

3) На крајот треба да пресметаме време за кое почетната температура на формалинот, $T_o = 50^{\circ}\text{C}$, во кој се додава растворот на амонијак со 25°C, ќе се подигне на 100°C. Ова значи да се реши топлинскиот биланс на реакторот во услови без размена на топлина. Времето што ќе се пресмета ќе биде и време кога ќе започне размената на топлина, односно кога ќе се вклучи змиевникот. Топлинскиот биланс (125) го приспособуваме на следниов начин:

а) $$\sum_{i=1}^{N} n_i \widetilde{C}_{P,i} \frac{dT}{dt} = V \cdot \rho_{\text{раствор},F} \cdot \widetilde{C}_{P,\text{смеса}} \frac{dT}{dt} = (V_o + \upsilon_o t) \cdot \rho_{\text{раствор},F} \cdot \widetilde{C}_{P,\text{смеса}} \frac{dT}{dt};$$

б) $\dot{Q} = 0$: нема размена на топлина;

в) $$F_{Ao} \sum_{i=1}^{N} \theta_i \widetilde{C}_{P,i} (T - T_o) = \upsilon_o \widetilde{C}_{P,\text{раствор},A} \cdot \rho_{\text{раствор},A} (T - T_o);$$

г) $$(-\Delta H_r)(-r_A)V \equiv 52033 \frac{6}{4} \upsilon_o C_{Ao}.$$

Со замена на изразите а) до г) и нумеричките вредности во нив се добива равенката (8):

$$(V_o + \upsilon_o t) \cdot \rho_{\text{раствор},F} \cdot \widetilde{C}_{P,\text{смеса}} \frac{dT}{dt} = -\upsilon_o \widetilde{C}_{P,\text{раствор},A} \cdot \rho_{\text{раствор},A} (T - T_o) + 52033 \frac{6}{4} \upsilon_o C_{Ao},$$

$$(V_o + \upsilon_o t) \cdot 1100 \cdot 4{,}19 \frac{dT}{dt} =$$

$$= -1{,}26 \cdot 10^{-4} \cdot 910 \cdot 4{,}19(T-25) + 52033 \cdot \frac{6}{4} \cdot 1{,}26 \cdot 10^{-4} \cdot 13{,}38,$$

$$(V_o + \upsilon_o t) \cdot 4609 \frac{dT}{dt} = -0{,}48(T-25) + 131{,}59. \tag{8}$$

Почетниот услов за решавање на равенката (8) е:

$$t = 0, \ T = 50^{\circ}\text{C}.$$

Равенката ја решаваме со POLYMATH задавајќи вредности за времето сè додека не се добие $T = 100^{\circ}$C. Се добива следниов резултат:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0	0	2226	2226
T	50	50	100.00067	100.00067
Vo	0.901	0.901	0.901	0.901
vo	1.26E-04	1.26E-04	1.26E-04	1.26E-04
V	0.901	0.901	1.181476	1.181476

ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user

[1] d(T)/d(t) = (-0.48*(T-25)/4609/V)+(131.59/4609/V)

Explicit equations as entered by the user

[1] Vo = 0.901
[2] vo = 1.26*(10^(-4))
[3] V = Vo+vo*t

Заклучно: Времето за подигање на температурата на реакционата смеса од 50 до 100 $^{\circ}$C е t = 2226 s = 37,1 min = 0,618 h. За ова време не се пушта вода во змиевникот. По 37,1 min работа на реакторот, змиевникот се става во функција за температурата на реакционата смеса да се одржува на 100 $^{\circ}$C. За вкупно време на работа на реакторот од 91,41 min ќе се додаде доволна количина раствор на амонијак за целата шаржно додадена количина формалдехид да се конвертира во продуктот хексаметилентетрамин.

Четврти дел

Идеален цевен реактор (PFR)

Задача 1

Ендотермна реакција во гасна фаза во изотермен PFR

Реакцијата $A \rightarrow B + C$ се одвива во гасна фаза во PFR со волумен V = 10 m^3. Брзинскиот израз и зависноста на брзинската константа од температурата се:

$$(-r_A) = k(T)\,C_A \ (\text{kmol/m}^3)/\text{s};\ k(T) = \exp(34{,}34 - \frac{34219}{T})\ (\text{s}^{-1});\ T\ (\text{K}).$$

На влезот во реакторот се додава чист реактант A со концентрација и волуменски проток на $T_o = 650^{\circ}\text{C} = 923\,\text{K}$ и $P_o = 1\,\text{atm}$ од $C_{Ao} = 0{,}00129\ \text{kmol/m}^3$ и $\upsilon_o = 15{,}133\ \text{m}^3/\text{s}$.

Да се пресмета излезната конверзија од реакторот за изотермна работа на температура T = 650 °C (923 K). Пресметката да се повтори и за изотермна работа на 750 °C (1023 K) со константен молски проток на реактантот. Да се анализира резултатот што ќе се добие.

Решение:

За да се пресмета излезниот ефект од реакторот за изотермно изведување на процесот, потребна е само равенката за дизајн. Ќе ја избереме равенката за дизајн на PFR преку конверзија во интегрален облик, равенката (58),

$$V = F_{Ao} \int_{X_o(=0)}^{X} \frac{dX}{(-r_A)}. \qquad (58)/(1)$$

Сè што е потребно за решавање на равенката (1) се нумеричката вредност за влезниот молски проток на реактантот (A):

$$F_{Ao} = \upsilon_o C_{Ao} = 15{,}133 \cdot 0{,}00129 = 0{,}0195\ \text{kmol/s},$$

и брзинскиот израз преку конверзија. Всушност, потребно е молската концентрација на реактантот да се изрази преку конверзија. Бидејќи во реакторот се додава чист реактант, нема да треба цела стехиометриска таблица. Согласно со табелата 6, изразот за молската концентрација на реактантот е:

$$C_A = C_{Ao}\,\frac{(1-X)}{(1+\varepsilon X)};\quad \varepsilon = y_{Ao}\,\frac{\Sigma \nu_i}{(-\nu_A)} = 1\,\frac{1+1-1}{1} = 1;$$

$$C_A = C_{Ao}\,\frac{(1-X)}{(1+X)}.$$

Со негова замена во брзинскиот израз се добива:

$$(-r_A) = k\,C_A = k\,C_{Ao}\,\frac{(1-X)}{(1+X)}\,. \tag{2}$$

Во равенката за дизајн (1) се заменуваат влезниот проток на реактантот и брзинскиот израз (2). За изотермна работа на реакторот се добива равенка што треба да се решава:

$$\frac{V}{F_{Ao}}\,k\,C_{Ao} = \frac{10\cdot 0{,}00129}{0{,}0195}\,k = 0{,}6615\,k = \int_0^X \frac{(1+X)}{(1-X)}\,dX\,. \tag{3}$$

Интегралот во равенката (3) може да се реши аналитички (со таблични интеграли) или со некое правило за нумеричко интегрирање. За дадена температура прво се пресметува вредноста на брзинската константа, а потоа на излезната конверзија со која се задоволува еднаквоста (3).

Решенијата на равенката (3) за двете зададени температури со примена на таблични интеграли се:

а) $T = 650\ ^{\mathrm{o}}\mathrm{C}$ (923 K):

$$0{,}6615\,k = \int_0^X \frac{(1+X)}{(1-X)}\,dX = 2\ln\frac{1}{(1-X)} - X$$

$$T = 923\,\mathrm{K};\ \ k = 0{,}065\,\mathrm{s}^{-1};$$

$$C_{Ao} = 0{,}00129\ \mathrm{kmol/m^3};\ \upsilon_o = 15{,}133\ \mathrm{m^3/s};$$

$$0{,}6615\cdot 0{,}065 = 0{,}043 = 2\ln\frac{1}{(1-X)} - X$$

$$X = 0{,}04\,.$$

б) $T = 750$ °C (1023 K):

$$0{,}6615\,k = \int_0^X \frac{(1+X)}{(1-X)}\,dX = 2\ln\frac{1}{(1-X)} - X$$

$$T = 1023\,\mathrm{K};\;\; k = 2{,}436\,\mathrm{s}^{-1};$$

$$C_{Ao} = 0{,}00129\frac{923}{1023} = 0{,}00116\,\mathrm{kmol/m^3};$$

$$\upsilon_o = 15{,}133\frac{1023}{923} = 16{,}772\ \mathrm{m^3/s};$$

$$\frac{V}{F_{Ao}}k\,C_{Ao} = \frac{10\cdot 0{,}00116}{0{,}0195}k = 0{,}5949\,k = \int_0^X \frac{(1+X)}{(1-X)}\,dX$$

$$0{,}5949\cdot 2{,}436 = 1{,}449 = 2\ln\frac{1}{(1-X)} - X$$

$$X = 0{,}64\,.$$

Толку голема разлика во излезните конверзии за двете избрани температури за изотермна работа на реакторот е резултат од наглиот пораст на брзинската константа по 1000 K!

Задача 2

Разложување на ацеталдехид во изотермен PFR

Кинетиката на реакцијата на разложување на ацеталдехид до метан и јаглеродмоноксид е испитувана на 520 °C и притисок од 1 atm во изотермен PFR со димензии D = 3,3 cm и L = 80 cm. Реакцијата е следена до степен на разложување на ацеталдехидот од 35% (35% конверзија). За брзината на реакцијата е добиен следниов израз:

$$\mathrm{CH_3CHO} \rightarrow \mathrm{CH_4} + \mathrm{CO} \qquad (A \rightarrow B + C)$$

$$T = 520\ {}^{\mathrm{o}}\mathrm{C};\quad P = 1\ \mathrm{atm};$$

$$(-r_A) = 0{,}43\,C_A^2\ (\mathrm{kmol/m^3})/\mathrm{s};\quad C_A\ (\mathrm{kmol/m^3})\,.$$

Ако овој процес се изведува во индустриски размери, под исти услови под кои е следена кинетиката, и ако на влезот во реакторот се додава чист реактант со брзина од 0,1 kg/s, колкав треба да биде волуменот на реакторот за 35% конверзија на алдехидот. Колкав волумен на реакторот ќе биде потребен за 90% конверзија на алдехидот?

Решение:

Равенката за дизајн на PFR,

$$V = F_{Ao} \int_{X_o(=0)}^{X} \frac{dX}{(-r_A)}, \tag{58}$$

ќе ја употребиме за пресметка на волуменот на реакторот, но претходно треба брзинскиот израз да се претстави преку конверзијата. Реакцијата е во парна фаза со променлив вкупен број молови, па иако се изведува изотермно, волуменскиот проток ќе се менува поради промената на вкупниот број молови. Од друга страна, во брзинскиот израз е присутна само концентрацијата на алдехидот! Затоа нема да составуваме стехиометриска таблица, а за изразување на концентрацијата на алдехидот ќе ја примениме табелата 6 (десната страна):

$$C_A = \frac{F_A(X)}{\upsilon(X)} = \frac{F_{Ao}(1-X)}{\upsilon_o(1+\varepsilon X)} = C_{Ao}\,\frac{(1-X)}{(1+\varepsilon X)}$$

$$\varepsilon = y_{Ao}\,\frac{\Sigma \nu_i}{(-\nu_A)} = 1\,\frac{1+1-1}{-(-1)} = 1$$

$$C_{Ao} = \frac{p_{Ao}}{RT} = \frac{y_{Ao}P_o}{0{,}08206\cdot(520+273)} = 0{,}0153\ \text{kmol/m}^3$$

$$C_A = C_{Ao}\,\frac{(1-X)}{(1+X)},$$

$$(-r_A) = 0{,}43\left(C_{Ao}\,\frac{(1-X)}{(1+X)}\right)^2 = 0{,}43\cdot(0{,}0153)^2\,\frac{(1-X)^2}{(1+X)^2}$$

$$(-r_A) = 10^{-4}\,\frac{(1-X)^2}{(1+X)^2}\ (\text{kmol/m}^3)/\text{s}.$$

Молскиот проток на алдехидот на влезот во реакторот е:

$$F_{Ao} = 0{,}1(\text{kg/s}) / M_A(\text{kg/kmol});\ \ M_A = 44,$$

$$F_{Ao} = 0{,}1/44 = 2{,}273 \cdot 10^{-3}\ \text{kmol/s}.$$

На крајот ги комбинираме брзинскиот израз, равенката за дизајн и молскиот проток:

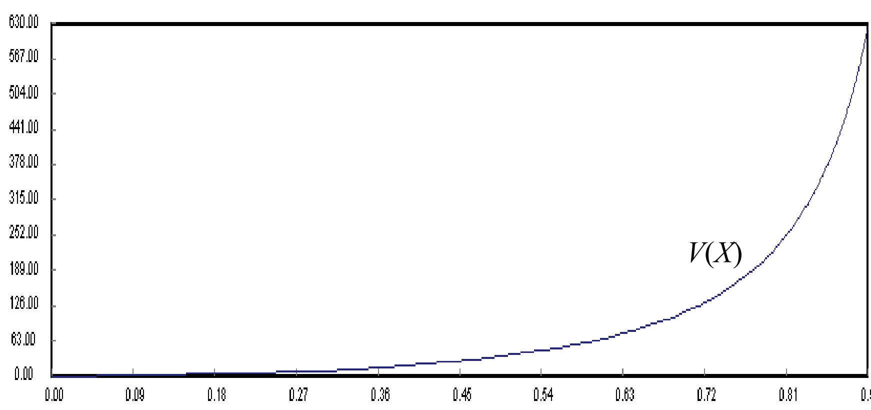
$$V = F_{Ao}\int_0^X \frac{dX}{(-r_A)} = \frac{2{,}273\cdot 10^{-3}}{10^{-4}}\int_0^X \frac{(1+X)^2}{(1-X)^2}dX = 22{,}73\int_0^X \frac{(1+X)^2}{(1-X)^2}dX\ .$$

Вредноста на интегралот ќе зависи од горната граница, додека методот на решавање од нашиот избор: од таблични интеграли до солвер за диференцијални равенки! Се добиваат следниве резултати:

$$X = 35\%\ , \quad V = 17{,}75\ \text{m}^3;$$

$$X = 90\%, \quad V = 630\ \text{m}^3.$$

Големата разлика во пресметаните волумени на реакторите е резултат на големата разлика во излезните конверзии. Но каков е трендот на зависноста помеѓу излезната конверзија и големината на реакторот може да се види од следниот график кој се конструира со пресметка на волумени за различни конверзии. Очигледно е нерационалното зголемување на потребниот волумен на реакторот по ~70% конверзија.



Задача 3

Согорување на моторно гориво во цилиндар на мотор. Реакција помеѓу N_2 и O_2 во изотермен PFR

При согорување на моторно гориво во цилиндрите на автомобилските мотори се формира азотмоноксид. Тоа е реакција помеѓу азот и кислород на висока температура. Создадениот азотмоноксид оди во циклус реакции преку кои се формираат полутанти. Со кинетички испитувања за оваа реакција е најдено следново:

$$N_2 + O_2 \leftrightarrows 2\,NO \qquad (A + B \leftrightarrows 2C)$$

$$r_{NO} = k_1\, C_{N_2} C_{O_2}^{0,5} - k_2 C_{NO}^2 C_{O_2}^{-0,5} \ \ (\text{mol/cm}^3\text{/s}); \quad C_i\,(\text{mol/cm}^3);$$

$$k_1 = 9 \cdot 10^{14}\, \exp(-135000/(R\,T));$$

$$k_2 = 4.1 \cdot 10^{13}\, \exp(-91600/(R\,T)); \quad R = 1{,}987;\ T\,(\text{K});$$

$$K_P = \frac{p_{NO}^2}{p_{N_2}\, p_{O_2}} = 21{,}9\, \exp(-43400/(R\,T)).$$

а) Да се пресмета концентрацијата на создадениот NO како функција од волуменското време за изотермно одвивање на реакцијата во цилиндарот на автомобилскиот мотор разгледуван како PFR. Земањето дека реакцијата е изотермна е резултат на нејзината голема брзина споредено со фреквенцијата на клипот во цилиндрите на моторите. Да се земе дека влезната смеса во ваков PFR е составена од азот, кислород и инерти во молски соoднос 79/3/18 и дека температурата и притисокот се 2400 K и 1 atm. Пресметките да се изведат до 95% приближување до рамнотежната конверзија.

б) Ако се земе дека температурата во цилиндарот–реактор сепак ќе се менува, и тоа согласно со равенката:

$$T = 2400 - 149{,}16\ \tau,$$

да се покаже со какво волуменско време ќе се постигнува иста излезна концентрација како под а).

Решение:

Иако вкупниот број молови со текот на реакцијата не се менува, сепак, со оглед на тоа дека брзинскиот израз ги содржи концентрациите на сите учесници во реакцијата, најнапред ќе составиме стехиометриска таблица.

Реактант како база за пресметки е оној што е во стехиометриски кусок, а тоа е кислородот (B).

	F_{io}	$F_i(\xi)$	$F_i(X)$	$C_i(X) = F_i(X)/\upsilon(X)$
A (N_2)	$F_{Ao} = F_{Bo}\theta_A$ $= 26{,}33F_{Bo}$	$F_A = F_{Ao} - \xi$	$F_{Bo}(26{,}33 - X)$	$C_A = \dfrac{F_A(X)}{\upsilon} = C_{Bo}(26{,}33 - X)$
B (O_2)	F_{Bo}	$F_B = F_{Bo} - \xi$	$F_{Bo}(1 - X)$	$C_B = \dfrac{F_B(X)}{\upsilon} = C_{Bo}(1 - X)$
C (NO)	0	2ξ	$2F_{Bo}X$	$C_C = \dfrac{F_C(X)}{\upsilon} = 2C_{Bo}X$
I	$F_I = F_{Bo}\theta_I$ $= 6F_{Bo}$	$6F_{Bo}$	$6F_{Bo}$	
Σ	$F_T = 33{,}33F_{Bo}$		$F_T = 33{,}33F_{Bo}$	
$\theta_B = 1{,}0$; $\theta_A = 79/3 = 26{,}33$; $\theta_I = 18/3 = 6$; $F_{Bo}X = F_{Bo} - F_B = \xi$; $\upsilon = \upsilon_o T/T_o$ 1. *изотермна работа:* $\upsilon = \upsilon_o$ 2. *адијабатска работа:* $\upsilon = \upsilon_o T/T_o$				

За брзинскиот израз да се добие преку конверзија, концентрациите вклучени во него треба да се заменат согласно со стехиометриската таблица. Бидејќи брзинскиот израз е даден во однос на продуктот, за да се однесува на избраниот реактант ќе биде потребна релација на брзините. Исто така ќе бидат потребни нумерички вредности на брзинските константи и на влезната концентрација на кислородот. Прво релацијата на брзините,

$$(-r_{N_2}) = (-r_{O_2}) = \frac{r_{NO}}{2}; \quad (-r_{O_2}) = (r_{NO})/2 = (-r_B) \tag{1}$$

$$(-r_B) = \frac{1}{2}\left[k_1 C_A C_B^{0,5} - k_2 C_C^2 C_B^{-0,5}\right], \tag{2}$$

потоа нумеричките вредности на брзинските константи на 2400 K,

$$k_1(2400) = 9\cdot 10^{14}\exp(-135000/(1{,}9872\cdot 2400)) = 458{,}177$$

$$k_2(2400) = 4{,}1\cdot 10^{13}\exp(-91600/(1{,}9872\cdot 2400)) = 186902$$

и на влезната молска концентрација на кислородот,

$$C_{Bo} = \frac{p_{Bo}}{RT_o} = \frac{y_{Bo}P_o}{RT_o};$$

$$C_{Bo} = \frac{0{,}03\cdot 1\ \text{atm}}{82{,}05\ (\text{cm}^3\text{atm})/(\text{mol K})\ 2400\ \text{K}} = 1{,}523\cdot 10^{-7}\,(\text{mol/cm}^3).$$

Брзинскиот израз (2) го комбинираме со податоците од стехиометриската таблица и пресметаните нумерички вредности:

$$(-r_B) = C_{Bo}^{1,5}\Big(229{,}1(26{,}33-X)(1-X)^{0,5} - 373804X^2(1-X)^{-0,5}\Big). \quad (3)$$

Со брзинскиот израз (3) ја пресметуваме рамнотежната конверзија користејќи го условот $(-r_B) = 0$. На температура од 2400 K рамнотежната конверзија има вредност $X^* = 0{,}1189433$.

а) Сега треба да се пресмета волуменското време за кое излезната концентрација на создадениот азотмоноксид ќе изнесува:

$$X_{\text{излез}} \equiv X = 0{,}95\cdot X^* = 0{,}95\cdot 0{,}1189433 = 0{,}113;$$

$$C_{\text{NO}} = C_C = 2C_{Bo}X = 2\cdot 1{,}523\cdot 10^{-7}\cdot 0{,}113 = 3{,}44\cdot 10^{-8}\ \text{mol/cm}^3.$$

Равенката за дизајн на PFR преку волуменското време е равенката (59),

$$\tau = C_{Bo}\int_0^X \frac{dX}{(-r_B)}\ , \quad (4)$$

чија диференцијална форма е

$$\frac{dX}{d\tau} = \frac{(-r_B)}{C_{Bo}}. \quad (5)$$

Равенката (4) или (5) се решава во комбинација со брзинскиот израз (3). Ако се определиме за солвер за диференцијални равенки, на пример од POLYMATH, значи дека ќе ја решаваме равенката (5). Решението е следното:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0	0	0.094	0.094
X	0	0	0.1131938	0.1131938
CBo	1.523E-07	1.523E-07	1.523E-07	1.523E-07
T	2400	2400	2400	2400
k2	1.869E+05	1.869E+05	1.869E+05	1.869E+05
k1	458.17741	458.17741	458.17741	458.17741
B	0	0	5085.9798	5085.9798
A	6031.9056	5655.8493	6031.9056	5655.8493
CNO	0	0	3.448E-08	3.448E-08
R	3.585E-07	3.387E-08	3.585E-07	3.387E-08

ODE Report (RKF45)

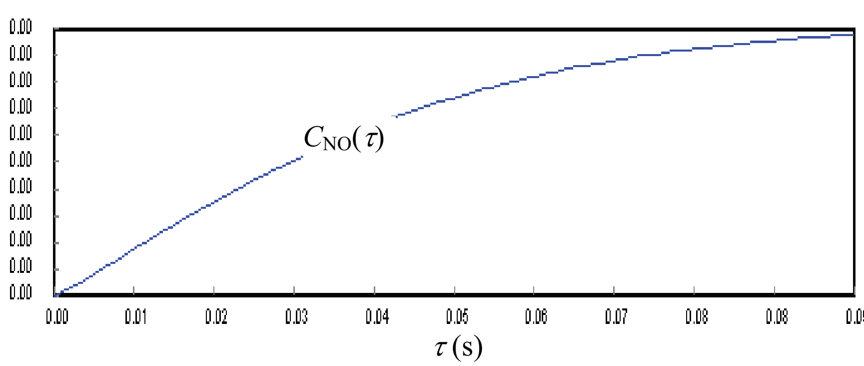
Differential equations as entered by the user

[1] d(X)/d(t) = R/CBo

Explicit equations as entered by the user

[1] CBo = 1.523*(10^(-7))
[2] T = 2400
[3] k2 = 4.1*(10^13)*exp(-91600/1.9872/T)
[4] k1 = 9*(10^14)*exp(-135000/1.9872/T)
[5] B = (2*k2)*(X^2)*((1-X)^(-0.5))
[6] A = (k1/2)*(26.33-X)*((1-X)^0.5)
[7] CNO = 2*CBo*X
[8] R = (CBo^1.5)*(A-B)

За да се постигнат 95% од рамнотежната конверзија на кислородот, односно $X_{\text{излез}} = 0{,}113$ и $C_{\text{NO}} = 3{,}44 \cdot 10^{-8}$ mol/cm^3, волуменското време треба да е τ = 0,094 s. Зависноста $C_{\text{NO}} = f(\tau)$ е прикажана на следниов график.



б) Ако се земе предвид промената на температурата согласно со дадената зависност $T = 2400 - 149{,}16\ \tau$, ќе се добијат следниве резултати (извештај од POLYMATH и графикот за зависноста $C_{NO} = f(\tau)$):

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0	0	0.12	0.12
X	0	0	0.113051	0.113051
CBo	1.523E-07	1.523E-07	1.523E-07	1.523E-07
T	2400	2382.1008	2400	2382.1008
k2	1.869E+05	1.618E+05	1.869E+05	1.618E+05
k1	458.17741	370.39235	458.17741	370.39235
B	0	0	4391.0431	4391.0431
A	6031.9056	4572.6029	6031.9056	4572.6029
R	3.585E-07	1.079E-08	3.585E-07	1.079E-08
CNO	0	0	3.444E-08	3.444E-08

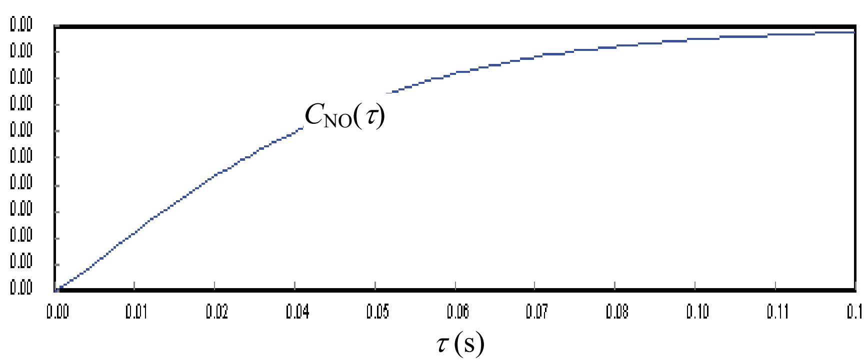
ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user

[1] d(X)/d(t) = R/CBo

Explicit equations as entered by the user

[1] CBo = 1.523*(10^(-7))
[2] T = 2400-149.16*t
[3] k2 = 4.1*(10^13)*exp(-91600/1.9872/T)
[4] k1 = 9*(10^14)*exp(-135000/1.9872/T)
[5] B = (2*k2)*(X^2)*((1-X)^(-0.5))
[6] A = (k1/2)*(26.33-X)*((1-X)^0.5)
[7] R = (CBo^1.5)*(A-B)
[8] CNO = 2*CBo*X



Во овој случај, за да се постигнат $X_{\text{излез}} = 0{,}113$, односно $C_{\text{NO}} = 3{,}44 \cdot 10^{-8}\,\text{mol/cm}^3$, волуменското време треба да е $\tau = 0{,}12$ s. Ако се споредат зависностите $C_{\text{NO}} = f(\tau)$ прикажани на двата графика, ќе се констатира дека тие не се разликуваат битно. Но и промената на температурата не е значителна, така што решението добиено под а) може да се смета за доволно.

Задача 4

Оксидација на NO во NO_2 во изо̅термен и адијаба̅тски PFR

Оксидацијата на азотмоноксид во азотдиоксид е дел од процесот на производство на азотна киселина. Оксидацијата се изведува во цевен реактор. Влезната смеса ја сочинуваат реактантите, азотмоноксид (A) и кислород (B), и инерти, азот (I), иако честа ситуација е реакторот да работи со рециркулација на дел од излезната струја. Во овој случај на влезот во реакторот ќе го има и продуктот, азотдиоксид (C).

Земајќи дека влезната струја во реакторот ќе ја сочинуваат само реактантите и инертот во молски соодност азотмоноксид/кислород/инерти = 10/10/80 и дека односот на азотмоноксид/азотдиоксид на излезот од реакторот не смее да биде помалку од 1/5 (молски), да се анализира:

а) изотермна работа на реакторот на 20 °C и

б) адијабатска работа на реакторот со влезна температура иста како за изотермна работа.

Да се определат потребните волумени на реакторот за двата начина на работа, ако треба да се обработуваат 10000 m^3/h влезна смеса мерени на T = 0 °C и P = 1 atm.

Падот на притисокот надолж реакторот да се занемари, а пресметките да се извршат за работен притисок од 1 atm.

Стехиометријата и брзинскиот израз за реакцијата на оксидација на азотмоноксид се следните:

$$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$$
$$2A + B \rightarrow 2C$$

$$(-r_A) = k(T)\,C_A^2 C_B \;\; (\text{kmol/m}^3)/\text{s};$$

$$k(T) = 1{,}287 \cdot 10^5 \exp(-650/T) \;\; (\text{m}^3/\text{kmol})^2/\text{s}.$$

Топлинските карактеристики на реакциониот систем се:

$$\Delta H_r = -\,56400 \text{ kJ/kmol}_A;$$

$$C_{P,\text{NO}} \equiv C_{P,A} = 29{,}8 \text{ kJ/(kmol K)};$$

$$C_{P,\text{O}_2} \equiv C_{P,B} = 29{,}3 \text{ kJ/(kmol K)};$$

$$C_{P,\text{NO}_2} \equiv C_{P,C} = 37{,}9 \text{ kJ/(kmol K)};$$

$$C_{P,\text{N}_2} \equiv C_{P,I} = 29{,}1 \text{ kJ/(kmol K)}.$$

Решение:

Разгледуваната реакција на оксидација на азотмоноксид се одликува со променлив вкупен број молови и со брзински израз кој ги содржи концентрациите на двата реактанта. Затоа е упатно решавањето на задачата да започне со подготовка на стехиометриска таблица. За изотермна и адијабатска работа ќе се разликуваат само изразите за молските концентрации, бидејќи ќе се разликуваат изразите за променливиот волуменски проток. Претходно ќе ги пресметаме и условите на влезот во реакторот и излезната конверзија:

$$C_{Ao} = \frac{p_{Ao}}{RT} = \frac{y_{Ao}P_o}{RT} = \frac{0{,}1 \cdot 1}{0{,}08205 \cdot 293} = 0{,}00416 \text{ kmol/m}^3;$$

$$\upsilon_o = 10000 \frac{1}{3600} \frac{293}{273} = 2{,}981 \text{ m}^3/\text{s};$$

$$F_{Ao} = C_{Ao}\upsilon_o = 0{,}00416 \cdot 2{,}981 = 0{,}01155 \text{ kmol/s};$$

$$\frac{F_C}{F_A} = \frac{5}{1} = \frac{F_{Ao}X}{F_{Ao}(1-X)};$$

$$X_{\text{излез}} = X = 0{,}8333.$$

	F_{io}	$F_i(\xi)$	$F_i(X)$	$C_i(X) = F_i(X)/\upsilon(X)$ (изотермен процес)
A (NO)	F_{Ao}	$F_A = F_{Ao} - 2\xi$	$F_{Ao}(1-X)$	$C_A = \dfrac{F_A(X)}{\upsilon(X)}$ $C_A = C_{Ao}\dfrac{(1-X)}{(1-0{,}05X)}$
B (O_2)	$F_{Bo} = F_{Ao}$	$F_B = F_{Ao} - \xi$	$F_{Ao}(1-0{,}5X)$	$C_B = \dfrac{F_B(X)}{\upsilon(X)}$ $C_B = C_{Ao}\dfrac{(1-0{,}5X)}{(1-0{,}05X)}$
C (NO_2)	0	2ξ	$F_{Ao}X$	$C_C = \dfrac{F_C(X)}{\upsilon(X)}$ $C_C = C_{Ao}\dfrac{X}{(1-0{,}05X)}$
I (N_2)	$F_I = F_{Ao}\theta_I$ $F_I = 8F_{Ao}$	$8F_{Ao}$	$8F_{Ao}$	
Σ	$F_{To} = 10F_{Ao}$		$F_T = 10F_{Ao} -$ $- 0{,}5\,F_{Ao}X$	

$\theta_B = 1{,}0$; $\theta_I = F_I/F_{Ao} = F_I/F_{Ao} = 80/10 = 8$; $F_{Ao}X = F_{Ao} - F_A = 2\xi$;
$\upsilon = \upsilon_o(1+\varepsilon X)T/T_o$; $\varepsilon = y_{Ao}(\Sigma\nu_i/(-\nu_A) = 0{,}1\ (2-2-1)/(-(-2)) = -0{,}05$;
1. *изотермна работа:* $\upsilon(X) = \upsilon_o(1-0{,}05X)$;
2. *адијабатска работа:* $\upsilon(X,T) = \upsilon_o(1-0{,}05X)T/T_o$.

а) *Изотермен PFR*:

За изотермен PFR се решава само равенката за дизајн. Ако ја избереме равенката во интегрална форма (58), со вклучен брзински израз во кој концентрациите се заменети преку конверзија согласно со стехиометриската таблица, таа ќе изгледа вака:

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \int_0^{0{,}8333} \frac{dX}{k(293)C_A^2 C_B} = \frac{1}{k(293)} \int_0^{0{,}8333} \frac{dX}{\dfrac{C_{Ao}^3(1-X)^2(1-0{,}5X)}{(1-0{,}05X)^3}};$$

$$V = F_{Ao}\frac{1}{k(293)C_{Ao}^3} \int_0^{0{,}8333} \frac{(1-0{,}05X)^3}{(1-X)^2(1-0{,}5X)}dX;$$

$$k(293) = 1{,}287 \cdot 10^5 \exp(-650/293) = 14000\ (\mathrm{m^3/kmol})^2/\mathrm{s};$$

$$F_{Ao} = 0{,}01155\,\mathrm{kmol/s};\ C_{Ao} = 0{,}00416\ \mathrm{kmol/m^3};$$

$$V = \frac{0{,}01155}{14000 \cdot (0{,}00416)^3} \int_0^{0{,}8333} f(X)dX = 11{,}46 \int_0^{0{,}8333} f(X)dX\ \ (\mathrm{m^3});$$
$$f(X) = \frac{(1-0{,}05X)^3}{(1-X)^2(1-0{,}5X)}. \qquad (1)$$

Равенката (1) ја опишува изотермната работа на реакторот. За да се пресмета потребниот волумен на реакторот за постигнување излезна конверзија која ќе обезбеди молски однос на продуктот (азотдиоксид) наспроти реактантот (азотмоноксид) еднаков на 5, односно конверзија на азотмоноксид од 83,33%, сè што треба да се направи е да се пресмета вредноста на интегралот.

Ако се примени нумеричка интеграција со Simpson-овото еднотретинско правило (137), ќе се добие следниов резултат:

$$\int_0^{0{,}8333} f(X)dX = \frac{h}{3}\left[f(X_o + 4f(X_1) + f(X_2)\right]$$

$$h = \frac{0{,}8333-0}{2} = 0{,}4167;\ X_o = 0;\ X_1 = 0{,}4167;\ X_2 = 0{,}8333$$

$$f(X_o) = 1{,}0;\ \ f(X_1) = 3{,}4854;\ \ f(X_2) = 54{,}294$$

$$\int_0^{0{,}8333} f(X)dX = \frac{0{,}4167}{3}\left[1 + 4 \cdot 3{,}4854 + 54{,}294)\right] = 9{,}617$$

$$V = 11{,}46 \cdot 9{,}617 = 110{,}21\ \mathrm{m^3}.$$

Ако пак се примени солвер за решавање на диференцијални равенки, на пример од POLYMATH, тогаш се решава диференцијалниот облик на равенката (1),

$$\frac{dX}{dV} = \frac{1}{f(X)}\frac{1}{11{,}46} = \frac{1}{11{,}46}\frac{(1-X)^2(1-0{,}5X)}{(1-0{,}05X)^3}, \qquad (2)$$

така што ќе се се бара вредност за V до исполнување на условот $X = 0{,}8333$. Ќе се добие следниов резултат: $V = 78\ \mathrm{m}^3$.

Големата разлика во пресметаните волумени со двата начина на интеграција е резултат на кинетичкото однесување на системот. Ако се нацрта кривата за зависност на реципрочната вредност на брзината на реакција од конверзијата, ќе се покаже дека таа крива е со многу променлив наклон! Од друга страна, примената на Simpson-овото еднотретинско правило е ограничена на зависности со незначителна промена на наклонот. Во оваа задача како точен се зема резултатот $V = 78\ \mathrm{m}^3$.

б) *Адијабатски PFR*:

За пресметка на адијабатски PFR ќе ја решаваме повторно равенката за дизајн

$$V = F_{Ao} \int_0^{0{,}8333} \frac{dX}{k(T) C_A^2 C_B} \ , \tag{3}$$

со брзинската константа како функција од температурата и со изразите за молските концентрации на реактантите дефинирани преку волуменскиот проток, кој сега ќе се менува и поради промената на температурата:

$$\begin{gathered} C_A = \frac{F_A(X)}{\upsilon(X,T)} = \frac{F_{Ao}(1-X)}{\upsilon_o(1-0{,}05X)(T/T_o)} = C_{Ao}\,\frac{(1-X)}{(1-0{,}05X)}\frac{T_o}{T}\,, \\ C_B = \frac{F_B(X)}{\upsilon(X,T)} = \frac{F_{Ao}(1-0{,}5X)}{\upsilon_o(1-0{,}05X)(T/T_o)} = C_{Ao}\,\frac{(1-0{,}5X)}{(1-0{,}05X)}\frac{T_o}{T}\,. \end{gathered} \tag{4}$$

Равенката за дизајн (3) се комбинира со изразите (4) и се добива следнава равенка:

$$V = F_{Ao} \int_0^{0{,}8333} \frac{(1-0{,}05X)^3 T^3}{k(T) C_{Ao}^3 (1-X)^2 (1-0{,}5X) T_o^3}\, dX$$

$$V = F_{Ao}\, \frac{1}{C_{Ao}^3 T_o^3} \int_0^{0{,}8333} \frac{(1-0{,}05X)^3 T^3}{k(T)(1-X)^2(1-0{,}5X)}\, dX$$

$F_{Ao} = 0{,}01155$; $C_{Ao} = 0{,}00416$; $k(T) = 1{,}287 \cdot 10^5 \exp(-650/T)$; $T_o = 293$;

$$V = 0{,}00638 \int_0^{0{,}8333} \frac{T^3}{k(T)} f(X)dX; \quad f(X) = \frac{(1-0{,}05X)^3}{(1-X)^2(1-0{,}5X)}. \qquad (5)$$

За да се реши равенката (5), потребен е и топлинскиот биланс за адијабатска работа на реакторот. Со оглед на дадените податоци, тоа е равенката (110):

$$\frac{dT}{dV} = \frac{(-\Delta H_r)(-r_A)}{F_{Ao}\left(\sum_{i=1}^{N}\theta_i C_{P,i} + \Delta C_P X\right)}. \qquad (110)$$

Равенката (110) се комбинира со равенката за молски биланс на реактантот (54), се извршува интегрирањето и се добива следнава равенка на топлинскиот биланс:

$$(T - T_o) = \frac{(-\Delta H_r)}{(\Sigma\theta_i C_{P,i} + \Delta C_P X)} X \; . \qquad (6)$$

Зададените податоци за топлинските капацитети (средни вредности) ги комбинираме со стехиометриската таблица и ги заменуваме во равенката (6):

$$\Sigma\theta_i C_{P,i} = C_{P,A} + C_{P,B} + 8C_{P,I} = 29{,}8 + 29{,}3 + 8 \cdot 29{,}1 = 291{,}9 \text{ kJ/(kmol K)}$$

$$\Delta C_P = 2C_{P,C} - 2C_{P,A} - C_{P,B} = 2 \cdot 37{,}9 - 2 \cdot 29{,}8 - 29{,}3 = -13{,}1 \text{ kJ/(kmol K)}$$

$$(T - T_o) = \frac{56400}{(291{,}9 - 13{,}1X)} X. \qquad (7)$$

Равенките (5) и (7) се решаваат симултано: прво се задаваат вредности за X и се пресметува T од равенката (7), потоа се пресметува подинтегралната функција од равенката (5). Ова би била постапка за нумеричка интеграција.

Ако се определиме за солвер за диференцијални равенки, тогаш се решаваат симултано диференцијалната равенка за молски биланс на реактантот, равенката (54)

$$F_{Ao}\frac{dX}{dV} = (-r_A) \qquad (54)$$

и една алгебарска равенка, равенката на топлинскиот биланс (7). Се добиваат следниве резултати:

$$V = 120\,\text{m}^3; \; X_{\text{излез}} = 0{,}8333; \; T_{\text{излез}} = 460\,\text{K}.$$

За ист излезен степен на конверзија се пресмета поголем волумен на реакторот со адијабатска работа од волуменот на реакторот со изотермна работа. Ова е резултат на забрзувањето на протокот на реакционата смеса поради порастот на температурата, $\upsilon(X,T) = \upsilon_o(1 - 0{,}05X)T/T_o$ (присуството на инерти влијанието од променливиот вкупен број молови го прави занемарливо, $\varepsilon = 0{,}05$!). Затоа, за да се обезбеди потребното време на задржување со забрзан проток, мораше да се зголеми волуменот на реакторот!

Задача 5

Крекување на нафтена фракција во адијабатски PFR

Крекувањето на јаглеводородните смеси добиени од нафта е ендотермен процес. Ако процесот се изведува адијабатски, улогата на донор на топлина можат да ја одиграат додадени инерти.

За крекувањето на некоја нафтена фракција во адијабатски PFR се познати следниве податоци:

1) За реакцијата на крекување:

$$A \rightarrow \textit{продукти}$$

$$(-r_A) = k \cdot \rho_A \,(\mathrm{g/m^3})/\mathrm{s};\; k = 10^{14}\exp(-24000/T)\,(\mathrm{s^{-1}});\; \rho_A\,(\mathrm{g/m^3});\; T\,(\mathrm{K}).$$

2) Топлина на реакцијата и специфични топлини:

$$\Delta H_r = 203\,\mathrm{cal/g};$$

$$C_{P,A} = C_{P,\text{продукти}} = 0{,}4\ \mathrm{cal/(g\,K)};\; C_{P,I} = 0{,}5\ \mathrm{cal/(g\,K)}.$$

3) Влезната смеса во реакторот е на температура $T_o = 525\ ^{\circ}\mathrm{C}$ и се состои од материјалот што се крекува (A) и инетрите (I) со концентрации $\rho_{Ao} = 132\ \mathrm{g/m^3}$ и $\rho_{Io} = 270\ \mathrm{g/m^3}$; вкупното време на задржување во реакторот е $t_{\text{вкупно}} = 1$ s.

Да се пресметаат температурата и концентрацијата на материјалот што се крекува на излезот од реакторот, и тоа за адијабатска работа:

а) во присуство на инерти,

б) без присуство на инерти (за иста $\rho_{Ao} = 132\,\mathrm{g/m^3}$).

Решение:

а) Во оваа задача волуменот на реакторот е познат преку времето на задржување, но не е познат бројот на продуктите, а сите податоци се дадени преку масени единици! Затоа за решавање на задачата ќе се користат масени концентрации и масен проток (не зависи од променливиот вкупен број молови иако крекувањето се изведува во парна фаза и е процес со променлив вкупен број молови). Равенката за дизајн на PFR преку масени концентрации ќе гласи вака:

$$-\frac{d\rho_A}{dt} = (-r_A);\ t \text{ е време на задржување}$$

или (1)

$$t = -\int_{\rho_{Ao}}^{\rho_A} \frac{d\rho_A}{k(T)\rho_A}.$$

Во изразот за брзина на реакцијата брзинската константа е функција од температурата, па за адијабатска работа ќе биде потребен и топлинскиот биланс, исто така во масени единици. Тоа ќе биде равенката за топлински биланс (111):

$$\frac{dT}{dV} = \frac{(-\Delta H_r)(-r_A)}{\upsilon \cdot \rho_{\text{смеса}} \cdot C_{P,\text{смеса}}}, \tag{111}$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(-\Delta H_r)}{\rho_{\text{смеса}} \cdot C_{P,\text{смеса}}}\left(-\frac{d\rho_A}{dt}\right). \tag{2}$$

Во топлинскиот биланс (2) се извршуваат назначените операции и се добива:

$$T - T_o = \frac{(-\Delta H_r)}{\rho_{\text{смеса}}\, C_{P,\text{смеса}}}(\rho_{Ao} - \rho_A). \tag{3}$$

За примена на равенката (3) вкупната масена концентрација (густина) и специфичната топлина, кои се однесуваат на смесата, се земаат константни. Нивните нумерички вредности се:

$$\rho \equiv \rho_{\text{смеса}} = \rho_A + \rho_I = 132 + 270 = 402 \text{ g/m}^3,$$

$$C_{P,\text{смеса}} = \frac{\rho_{Ao} C_{P,A} + \rho_I C_{P,I}}{\rho_{\text{смеса}}} = \frac{132 \cdot 0{,}4 + 270 \cdot 0{,}5}{402} = 0{,}467 \ \text{cal/(g K)}.$$

Со замена во равенката (3) се добива конечната форма на топлинскиот биланс за адијабатска работа на реакторот во присуство на инерти:

$$T - T_o = -1{,}076 \ (\rho_{Ao} - \rho_A) \quad \Rightarrow \quad T = T_o - 1{,}076 (132 - \rho_A). \quad (4)$$

Равенките (1) и (4) се решаваат нумерички со некоја интеграциона формула, на пример Simpson-овото еднотретинско правило, но не се препорачливи, бидејќи се определува горната граница на интегралот! Би биле потребни повеќе обиди! Затоа примената на интеграционата формула (140) би можела да даде добар резултат. За оваа задача формулата ќе се примени во следниов облик:

$$t = 1{,}0 = -\int_{\rho_{Ao}}^{\rho_A} \frac{d\rho_A}{k(T)\rho_A} = -\sum_1^N \left(\frac{1}{k(T)\rho_A} \right)_{\text{средна}} (\Delta\rho_A)_i \, . \qquad (5)$$

Ако избереме 7 точки за зависноста $1/\left(k(T)\rho_A\right)$, односно 6 прирасти за масената концентрација, $(\Delta\rho)_i$, ќе се добие следниов резултат:

1	2	3	4	5	6	7	8
ρ_A	T	$k(T)$	$\frac{1}{k(T)\rho_A}$	$\left(\frac{1}{k(T)\rho_A}\right)_{\text{ср}}$	$(\Delta\rho_A)_i$	6×7	$\Sigma = t$
132 $=\rho_{Ao}$	525+273 =798K $=T_o$	8,68	0,000873	–	–	–	–
110	774,3	3,457	0,00263	0,00175	22	0,03853	0,03853
90	752	1,379	0,00806	0,005345	20	0,1069	0,14543
80	742,05	0,897	0,013935	0,010995	10	0,10995	0,25538
70	731,3	0,559	0,02555	0,01974	10	0,1974	0,45278
60	720,53	0,342	0,04873	0,03714	10	0,3714	0,82418
50	709,77	0,206	0,097087	0,0729	10	0,729	1,55318

Како што се гледа од табелата, решението, односно вкупното време на задржување во реакторот од $t_{вкупно} = 1$ s, се наоѓа помеѓу вредностите 50 и 60 за излезната масена концентрација на реактантот ρ_A и 720,53 K и 709,77 K за излезната температура. Сега се прават пресметки во тесниот интервал. Изедначувањето на сумата од колоната 8 со $t_{вкупно} = 1$ s се добива за следниве вредности на концентрацијата и температурата:

$$t = t_{вкупно} = 1\ \text{s}:\ \rho_{A,излез} = 56\ \text{g/m}^3;\ T_{излез} = 716\,\text{K} = 443\ ^{\text{o}}\text{C}.$$

Ако користиме солвер за диференцијални равенки, на пример од POLYMATH, тогаш се решава диференцијалниот облик на равенката (1) и равенката (4). Следниов резултат се добива веднаш:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0	0	1	1
roA	132	56.108912	132	56.108912
To	798	798	798	798
T	798	716.34119	798	716.34119
k	8.6798421	0.2815637	8.6798421	0.2815637
rA	1145.7392	15.798232	1145.7392	15.798232

ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user

[1] d(roA)/d(t) = -rA

Explicit equations as entered by the user

[1] To = 798
[2] T = To-1.076*(132-roA)
[3] k = (10^14)*exp(-24000/T)
[4] rA = k*roA

Констатација е дека решенијата добиени со интеграционата формула (5) и со солверот се речиси исти! Но дали ќе беше така со примена на Simpson-овото еднотретинско правило?

б) Пресметката на адијабатска работа на реакторот без присуство на инерти, во однос на случајот со инерти, ќе се разликува само во однос на топлинскиот биланс.

Во топлинскиот биланс (3) вкупната масена концентрација (густина) и специфичната топлина ќе се однесуваат на реактантот. Се заменуваат во таа равенка и се добива равенка аналогна на равенката (4):

$$T - T_o = \frac{(-\Delta H_r)}{\rho_A \, C_{P,A}} (\rho_{Ao} - \rho_A) = \frac{-203}{132 \cdot 0{,}4} (\rho_{Ao} - \rho_A),$$

$$T - T_o = -3{,}8447 \ (\rho_{Ao} - \rho_A) \quad \Rightarrow \quad T = 798 - 3{,}8447 (132 - \rho_A). \quad (6)$$

Ако равенките (1) и (6) се решаваат нумерички со примена на интеграционата формула (5), ќе следи иста процедура како за решението под а). Ќе се добие следниов резултат:

$$t = t_{\text{вкупно}} = 1 \text{ s} : \rho_{A,\text{излез}} = 100 \text{ g/m}^3; \ T_{\text{излез}} = 680 \text{K} = 407 \ ^{\text{o}}\text{C}.$$

Ако се примени солверот за диференцијални равенки од POLYMATH, се добива сличен резултат:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0	0	1	1
roA	132	101.58109	132	101.58109
To	798	798	798	798
T	798	681.04842	798	681.04842
k	8.6798421	0.0496085	8.6798421	0.0496085
rA	1145.7392	5.039283	1145.7392	5.039283

ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user
```
[1] d(roA)/d(t) = -rA
```

Explicit equations as entered by the user
```
[1] To = 798
[2] T = To-3.8447*(132-roA)
[3] k = (10^14)*exp(-24000/T)
[4] rA = k*roA
```

Од споредбата на резултатите за работа на реакторот со и без присуство на инерти се констатира дека работата со инерти дава подобар резултат. Но за ендотермните реакции ова е очекуван ефект!

Задача 6

Реверзибилна реакција во гасна фаза со променлив вкупен број молови во изотермен PFR

За гасните реакциони системи брзината на реакцијата многу често се изразува преку парцијалните притисоци. Така, на пример, брзинскиот израз за реакцијата во гасна фаза,

$$A \leftrightarrows B + 2C,$$

изгледа вака:

$$(-r_A) = k_1 p_A - k_2 p_B p_C^{0,5} \quad (\text{mol/m}^3)/\text{s},$$

додека брзинските константи на температурата избрана за изотермна работа имаат вредности:

$$k_1 = 50\ (\text{mol/m}^3)/(\text{s} \cdot \text{bar}); \quad k_2 = 20\ (\text{mol/m}^3)/(\text{s} \cdot \text{bar}^{1,5}).$$

Ако влезната струја е чист реактант со молски проток $F_{Ao} = 10$ mol/s на притисок од 20 bar, а реакцијата се изведува изотермно во PFR со занемарлив пад на притисокот, да се пресметаат:

а) рамнотежната конверзија,

б) волуменот на реакторот за рационално приближување до $X_{\text{рамн.}}$.

Решение:

За кој било дел од решението што се бара најнапред е потребно брзинскиот израз да се трансформира во зависност од степенот на конверзија. За таа цел ќе составиме стехиометриска таблица и ќе ги примениме релациите помеѓу различните дефиниции за концентрација:

1) досег на реакција/степен на конверзија:

$$F_A = F_{Ao} - \xi; \quad X = \frac{F_{Ao} - F_A}{F_{Ao}}; \quad \xi = F_{Ao} X,$$

2) молски удел: $y_i = \dfrac{p_i}{P_{\text{вк}}} = \dfrac{F_i}{F_T}; \quad F_T = \Sigma F_i,$

3) парцијален притисок: $p_i = y_i P_{\text{вк}} \equiv y_i P,$

4) стехиометриска таблица:

	F_{io}	$F_i(\xi)$	$F_i(X_B)$	$y_i(X)=F_i(X)/F_T(X)$; $p_i=y_iP$
A	F_{Ao}	$F_{Ao}-\xi$	$F_A=F_{Ao}(1-X)$	$y_A=\dfrac{F_{Ao}(1-X)}{F_{Ao}(1+2X)}=\dfrac{(1-X)}{(1+2X)}$
B	$F_{Bo}=0$	ξ	$F_B=F_{Ao}X$	$y_B=\dfrac{F_{Ao}X}{F_{Ao}(1+2X)}=\dfrac{X}{(1+2X)}$
C	$F_{Co}=0$	2ξ	$F_C=2F_{Ao}X$	$y_C=\dfrac{2F_{Ao}X}{F_{Ao}(1+2X)}=\dfrac{2X}{(1+2X)}$
Σ	$F_{To}=F_{Ao}$	$F_T=F_{Ao}+2\xi$	$F_T=F_{Ao}(1+2X)$	$\Sigma y_i=\dfrac{(1-X)+X+2X}{(1+2X)}=1$

Податоците од стехиометриската таблица ги заменуваме во брзинскиот израз, со што го трансформираме во зависност од конверзијата:

$$(-r_A)=k_1p_A-k_2p_Bp_C^{0,5} \tag{1}$$

$$(-r_A)=k_1\frac{(1-X)}{(1+2X)}P-k_2\frac{X}{(1+2X)}P\left[\frac{2X}{(1+2X)}P\right]^{0,5}$$

$$=k_1P\frac{(1-X)}{(1+2X)}-k_2P^{1,5}2^{0,5}\frac{X^{1,5}}{(1+2X)^{1,5}}.$$

Со замена на брзинските константи и притисокот со нумерички вредности ја добиваме конечната форма на брзинскиот израз подготвена за примена и за пресметка на рамнотежниот состав и за дизајн на реакторот:

$$\begin{aligned}(-r_A)&=50\cdot 20\frac{(1-X)}{(1+2X)}-20\cdot 20^{1,5}2^{0,5}\frac{X^{1,5}}{(1+2X)^{1,5}}\\&=1000\frac{(1-X)}{(1+2X)}-2529{,}82\frac{X^{1,5}}{(1+2X)^{1,5}}\ (\text{mol/m}^3)/\text{s}.\end{aligned} \tag{2}$$

а) За *пресметка на рамнотежниот состав* го користиме условот за рамнотежа од кинетиката, а тоа е дека системот е во рамнотежа кога брзината на реакцијата е нула:

$$(-r_A) = 0 \quad \Rightarrow \quad X \equiv X_{\text{рамн.}}$$

$$(-r_A) = 0 = 1000\frac{(1-X_{\text{рамн.}})}{(1+2X_{\text{рамн.}})} - 2529{,}82\frac{X_{\text{рамн.}}^{1,5}}{(1+2X_{\text{рамн.}})^{1,5}} \tag{3}$$

Равенката (3) треба да се реши во однос на рамнотежниот степен на конверзија и потоа, користејќи ја стехиометриската таблица, ќе се пресметаат рамнотежните молски удели или парцијалните притисоци. За најбрзо решавање на равенката ќе примениме солвер за нелинеарни алгебарски равенки, на пример од POLYMATH. Решението е следново:

$$y_{Ao} = 1{,}0; \quad P = 20\,\text{bar}, \quad X_{\text{рамн.}} = 0{,}4484.$$

Рамнотежниот состав преку молските удели и парцијалните притисоци:

$$X_{\text{рамн.}} \equiv X^*; \quad y_{i,\text{рамн.}} \equiv y_i^*$$

$$y_A^* = \frac{(1-X^*)}{(1+2X^*)} = 0{,}292; \; p_A^* = y_A^* P = 0{,}292 \cdot 20 = 5{,}84 \text{ bar},$$

$$y_B^* = \frac{X^*}{(1+2X^*)} = 0{,}236; \; p_B^* = y_B^* P = 0{,}236 \cdot 20 = 4{,}72 \text{ bar},$$

$$y_C^* = \frac{2X^*}{(1+2X^*)} = 0{,}472; \; p_C^* = y_C^* P = 0{,}472 \cdot 20 = 9{,}44 \text{ bar}.$$

б) *Волуменот на реакторот* ќе го пресметаме со решавање на равенката за дизајн на PFR. Ако се определиме за нумерички метод, тогаш ќе ја користиме равенката во интегрален облик:

$$V = F_{Ao} \int_{X=0}^{X} \frac{dX}{(-r_A)}. \tag{58}$$

Брзинскиот израз (1) или неговата конечна форма (2) го заменуваме во равенката за дизајн,

$$V = F_{Ao} \int_{X=0}^{X} \frac{dX}{(-r_A)} = 10 \int_{X=0}^{X(=X_{\text{рамн.}})} \frac{dX}{1000\frac{(1-X)}{(1+2X)} - 2529{,}82\frac{X^{1,5}}{(1+2X)^{1,5}}}. \tag{4}$$

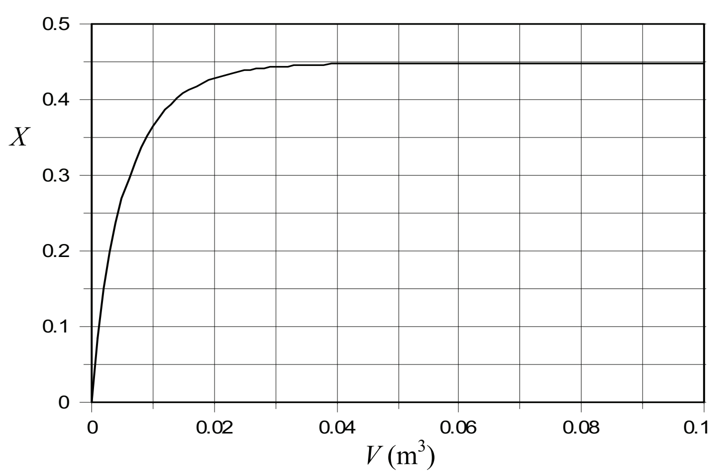
Равенката (4) е подготвена за нумеричка интеграција. Но очигледно е дека овој метод не би го избирале ако имаме услови за софтверска интеграција. Во оваа задача се определуваме за солверот за диференцијални равенки од POLYMATH. За таа цел равенката за дизајн треба да ја препишеме во диференцијален облик:

$$\frac{dX}{dV} = \frac{1}{F_{Ao}}(-r_A),$$

$$\frac{dX}{dV} = 100\frac{(1-X)}{(1+2X)} - 252{,}982\frac{X^{1,5}}{(1+2X)^{1,5}}.$$

За влезни услови: $V = 0$ и $X = 0$, интегрирањето се одвива до $X \rightarrow X_{\text{рамн.}}$(= 0,4484). Добиените резултати се прикажани во следнава табела и во графикот $X(V)$:

X	0,1	0,2	0,3	0,4	0,443	0,4484	0,448408
V (m^3)	0,0012	0,003	0,0062	0,0138	0,030	0,083	0,125



Рационален дизајн подразбира рационален волумен на реакторот, т.е. да се застане на оној излезен степен на конверзија по чија вредност зголемувањето на волуменот на реакторот оди многу побргу отколку зголемувањето на конверзијата. За реверзибилните реакции би требало да се стремиме кон рамнотежата. Согласно со условите во оваа задача и според добиените резултати (особено резултатите прикажани графички), изборот на рационално решение би бил:

$$0{,}4 < X < 0{,}443$$

$$0{,}0138 < V < 0{,}03$$

$$X = 0{,}428;\quad V = 0{,}02\,\mathrm{m}^3.$$

Задача 7

Производство на бутадиен во изотермен и адијабатски PFR

Реакцијата на дехидрогенација на бутен до бутадиен

$$C_4H_8 \rightarrow C_4H_6 + H_2$$

$$A \rightarrow B + C$$

се одвива во гасна фаза во цевен реактор. На влезот во реакторот се додава смеса од водна пареа и бутен во молски соодност 10/1, на температура од 922 K. Реакторот работи на притисок од 2 atm. Реакцијата е иреверзибилна со кинетика од прв ред. За температурната зависност на брзинската константа најдени се следниве податоци:

T (K)	922	900	877	855	832
k (mol/l)/(atm·h)	11,0	4,90	2,04	0,85	0,32

Топлината на реакцијата и специфичната топлина на смесата да се земат константни и еднакви на ΔH_r = 26360 cal/mol, $C_{P,\text{смеса}}$= 0,5 cal/(g K).

а) Да се пресмета потребниот волумен на реакторот за 20% конверзија на бутенот при изотермна работа на T = 922 K со F_{To} = 9980 mol/h.

б) Да се определи промената на конверзијата со волуменот на реакторот за адијабатска работа со влезна смеса со ист состав и температура како за изотермна работа и, исто така, со ист вкупен молски проток од F_{To} = 9980 mol/h. Колкав треба да биде волуменот на реакторот за 10% односно 20% конверзија на бутенот? Дали е можно да се промени нешто во операционите услови за да се смали волуменот на реакторот, а тој сепак да работи адијабатски?

Решение:

а) *Изотермна работа*

За да се пресмета потребниот волумен на реакторот за 20% конверзија на бутенот со изотермна работа на 922 K, сè што е потребно е средување на брзинскиот израз преку конверзијата.

За линеарната кинетика на реакцијата,

$$(-r_A) = k\, p_A \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}\cdot\text{h}\cdot\text{atm}}\text{atm} = (\text{mol/l})/\text{h}\right],\ p_A(\text{atm}), \qquad (1)$$

потребна е само релација помеѓу парцијалниот притисок на бутенот и конверзијата,

$$p_A = y_A P = \frac{F_A(X)}{F_T(X)} P .$$

Сепак ќе составиме стехиометриска таблица за да ги имаме информациите за излезниот состав во однос на сите учесници во реакцијата.

	F_{io}	$F_i(X)$	$p_i = y_i P = \dfrac{F_i(X)}{F_T(X)} P$
A	F_{Ao}	$F_{Ao}(1-X)$	$p_A = y_A P = \dfrac{(1-X)}{(11+X)} P$
B	0	$F_{Ao}X$	$p_B = y_B P = \dfrac{X}{(11+X)} P$
C	0	$F_{Ao}X$	$p_C = y_C P = \dfrac{X}{(11+X)} P$
$I = H_2O$	$F_I = \theta_I F_{Ao} = 10F_{Ao}$	$10F_{Ao}$	$p_I = y_I P = \dfrac{10}{(11+X)} P$
Σ	$F_{To} = 11F_{Ao}$	$F_T = F_{Ao}(11+X)$	$\Sigma p_i = P_{\text{вк.}} = P = 2$ atm

Брзинскиот израз преку конверзија ќе изгледа вака:

$$(-r_A) = k\,p_A = k\,\frac{(1-X)}{(11+X)}\,P \text{ (mol/l)/h.} \tag{2}$$

За изотермна работа на реакторот се решава само равенката за дизајн на PFR, равенката (58), комбинирана со брзинскиот израз (2):

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \int_0^X \frac{dX}{(-r_A)} = \frac{1}{k\,P}\int_0^{0,2} \frac{(11+X)}{(1-X)}dX\,. \tag{3}$$

Тоа што е потребно за да се реши равенката (3) е да се замени нумеричка вредност за брзинската константа на $T = 922$ K, да се пресмета вредноста на молскиот проток на бутенот во влезната смеса и да се примени табличен интеграл.

$$F_{To} = 9980 \text{ mol/h};\ \ y_{Ao} = \frac{1}{1+10} = \frac{1}{11};$$

$$F_{Ao} = F_{To}\,y_{Ao} = \frac{9980}{11} = 907 \text{ mol/h};$$

$$k = 11{,}0 \text{ (kmol/h)/(l}\cdot\text{atm)};$$

$$V = \frac{F_{Ao}}{k\,P}\int_0^{0,2}\frac{(11+X)}{(1-X)}dX = \frac{907}{11\cdot 2}\left[12\ln\frac{1}{1-X} - X\right] = 102{,}15 \text{ литри.}$$

Ова решение, ако не го знаеме табличниот интеграл, брзо се добива и со нумеричката интеграција.

б) *Адијабатска работа*

За да се определи промената на конверзијата со волуменот на реакторот за адијабатска работа со ист состав на влезната смеса како за изотермна работа и со ист вкупен молски проток F_{To} = 9980 mol/h, т.е. за да се пресмета волуменот на реакторот за 10% односно 20% конверзија на бутенот, треба да се состави и топлинскиот биланс. Со оглед на зададените податоци, топлинскиот биланс ќе го добиеме со комбинација на равенката (52) применета на реактантот и равенката (120). Билансот ќе изгледа вака:

$$F_T M_{\text{смеса}} C_{P,\text{смеса}} (T - T_o) = (-\Delta H_r) F_{Ao} X \,. \tag{4}$$

Во равенката на топлинскиот биланс (4) ги заменуваме нумеричките вредности за константните величини

$$9980\,\text{mol/h} \cdot 21{,}45\,\text{g/mol} \cdot 0{,}5\,\text{cal/(g K)}\,(T - T_o)\,\text{K} =$$
$$= 26360\,\text{cal/mol} \cdot 907\,\text{mol/h} \cdot X$$

$$\left(M_{\text{смеса}} = ((1 \cdot 56) + (10 \cdot 18))/11 = 21{,}45 \right)$$

и ја добиваме формата на билансот што ќе се решава:

$$T = T_o - 223{,}37\,X = 922 - 223{,}37\,X \,. \tag{5}$$

Забелешка: Иако F_T ќе се менува со текот на реакцијата ($\Sigma \nu_i \neq 0$), во топлинскиот биланс тој може да се земе константен и еднаков на вкупниот молски проток на влезната смеса. Оваа претпоставка е базирана на високиот однос водна пареа/бутен и ниската конверзијата на бутенот.

Равенката за дизајн (1) се решава заедно со топлинскиот биланс (5) и податоците од стехиометриската таблица. Всушност треба да се реши равенката:

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \int_0^X \frac{dX}{(-r_A)} = \frac{1}{P} \int_0^{0,2} \frac{(11 + X)}{k(T)(1 - X)}\, dX = \frac{1}{P} \int_0^{0,2} f(X,T)\, dX \,. \tag{6}$$

За решавање на равенките (5) и (6) го избираме Simpson-овото еднотретинско правило, бидејќи се познати вредностите за брзинската константа на соодветните температури. За излезна конверзија $X_{\text{излез}} = 0{,}2$ се добива следново решение:

$$\int_0^{0,2} f(X,T)\, dX = \frac{h}{3} \left[f(X_o, T_o) + 4F(X_1, T_1) + f(X_2, T_2) \right];$$

$$h = \frac{0{,}2 - 0}{2} = 0{,}1 \quad \Rightarrow \quad X_o = 0; \;\; X_1 = 0{,}1; \;\; X_2 = 0{,}2;$$

$$X_o = 0, \quad T_o = 922;$$

$$X_1 = 0{,}1 \quad \Rightarrow \quad T_1 = 922 - 223{,}37 \cdot 0{,}1 = 900;$$

$$X_2 = 0{,}2 \quad \Rightarrow \quad T_2 = 922 - 223{,}37 \cdot 0{,}2 = 877;$$

$$f(X_o, T_o) = \frac{(11+0)}{11(1-0)} = 1;$$

$$f(X_1, T_1) = \frac{(11+0,1)}{4,9(1-0,1)} = 2,517;$$

$$f(X_2, T_2) = \frac{(11+0,2)}{2,04(1-0,2)} = 6,863;$$

$$\int_0^{0,2} f(X,T)dX = \frac{0,1}{3}\left[1 + 4 \cdot 2,517 + 6,863)\right] = 0,5977;$$

$$V = \frac{F_{Ao}}{P} \int_0^{0,2} f(X,T)dX = \frac{907}{2} 0,5977 = 271 \text{ литри.}$$

Пресметката на волуменот на реакторот за излезна конверзија од 10% е иста како прикажаната за 20% конверзија. Но за решавање на равенките (5) и (6) со Simpson-овото еднотретинско правило ќе биде потребна вредноста на брзинската константа на температура:

$$X_1 = 0,05 \quad \Rightarrow \; T_1 = 922 - 223,37 \cdot 0,05 = 911\,K\ .$$

Затоа прво ќе го изведеме изразот за зависноста на брзинската константа од температурата со обработка на зададените податоци, на пример со регресиона анализа. Најдобро сложување на податоците се постигнува со следнава експоненцијална зависност:

$$k = 1,45 \cdot 10^4 \exp(27 - 31490/T) \text{ (mol/l)/(atm·h).} \qquad (7)$$

За излезна конверзија $X_{излез}$ = 0,1 се добива следново решение:

$$X_{излез} = 0,1,\ T_{излез} = 900\,\mathrm{K},\ V = 73,44 \text{ литри.}$$

Ако се споредат адијабатската и изотермната работа до ист излезен степен на конверзијата (20%), со оглед на топлинските ефекти на реакцијата (ендотермна), очекувано е реакторот за адијабатска работа да биде поголем!

Ако сакаме конверзија на бутенот поголема од 20%, но не за сметка на големината на реакторот, тогаш треба да се променат условите на влезот во реакторот во смисла состав, температура, притисок, додека начинот на работа да биде изотермен или, ако е адијабатски, да се случи во серија од реактори со меѓузагревање на реакционата смеса.

Задача 8

Дехидрогенација на бензен во изотермен PFR

Реакцијата на дехидрогенација на бензен до дифенил и водород се изведува во цевен реактор, изотермно на температура од 760 °C и притисок од 1 atm. Стехиометријата и кинетиката на реакцијата се следните:

$$2C_6H_6 \leftrightarrows C_{12}H_{10} + H_2 \qquad (2A \leftrightarrows C + D)$$

$$(-r_A) = 2{,}4 \cdot 10^8 \exp(-15200/T)\left(p_A^2 - \frac{p_C p_D}{K}\right) \text{ (mol/l)/h}$$

$$K = 0{,}312\ ;\ \ p_i\,(\text{atm});\ \ T\,(\text{K}).$$

а) Да се определи зависноста $V/F_{Ao} = f(X)$ за изотермна работа на реакторот на T = 760 °C. До која вредност на степенот на конверзија на бензенот е изводлива оваа зависност?

б) Да се пресмета потребниот волумен на PFR кој ќе работи изотермно на T = 760 °C со влезен проток на бензен од 4500 kg/h. Излезната конверзија за која ќе се прави пресметката да се процени според рамнотежната конверзија на оваа температура.

Решение:

Во оваа задача реакцијата се одвива изотермно и изобарно со влез во реакторот на чист реактант и се карактеризира со константен вкупен број молови. Според тоа, иако во брзинскиот израз се појавуваат парцијалните притисоци на сите учесници, стехиометријата е едноставна: потребно е да се дефинираат само зависностите $F_i(X)$. Ќе ја составиме следнава стехиометриска таблица:

	F_{io}	$F_i(\xi)$	$F_i(X)$	$p_i = (F_i/F_{Ao})P$
A	F_{Ao}	$F_{Ao}-2\xi$	$F_{Ao}(1-X)$	$p_A = (1-X)$
B	0	ξ	$F_{Ao}X/2$	$p_B = X/2$
C	0	ξ	$F_{Ao}X/2$	$p_C = X/2$
Σ	$F_{To} = F_{Ao}$		$F_T = F_{Ao}$	$P_{\text{вкупен}} = 1$

Сега ја пресметуваме нумеричката вредност на брзинската константа на 760 °C:

$$k(1033\,\text{K}) = 2{,}4 \cdot 10^8 \exp(-15200/1033) = 97{,}683\,\text{h}^{-1}.$$

Нумеричката вредност на рамнотежната константа е позната, па заедно со стехиометриската таблица се формира следниов брзински израз како функција од конверзијата:

$$(-r_A) = 97{,}683\left[(1-X)^2 - \frac{X^2}{2^2 \cdot 0{,}312}\right] = 97{,}683\left[1 - 2X + 0{,}2X^2\right]\text{(mol/l)/h.} \tag{1}$$

а) Со брзинскиот израз (1) можеме да ја пресметаме рамнотежната конверзија на 760 °C и, исто така, да го комбинираме со равенката за дизајн.

Рамнотежната конверзија ќе има вредност:

$$(-r_A) = 0 \quad \Rightarrow \quad \left(X^*\right)^2 - 10\left(X^*\right) + 5 = 0 \quad \Rightarrow \quad X^* = 0{,}528. \tag{2}$$

Од резултатот за рамнотежната конверзија произлегува дека зависноста $V/F_{Ao} = f(X)$ ќе има смисла само до $X \leq 0{,}528$. Експлицитната форма на оваа зависност се добива од равенката за дизајн (58):

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \int_0^{X<X^*} \frac{dX}{(-r_A)} = \int_0^{X<X^*} \frac{dX}{97{,}683(1 - 2X + 0{,}2X^2)},$$

$$\frac{V}{F_{Ao}} = 0{,}01024 \int_0^{X<X^*} \frac{dX}{(0{,}2X^2 - 2X + 1)} \tag{3}$$

и може да се реши со примена на табличен интеграл:

$$\int_0^X \frac{dX}{0{,}2X^2 - 2X + 1} = \frac{1}{0{,}2(p-q)} \ln \frac{q}{p} \frac{(X-p)}{(X-q)}$$

$$p, q = \frac{2 \pm \sqrt{2^2 - 4 \cdot 0{,}2}}{2 \cdot 0{,}2} \quad \Rightarrow \quad p = 9{,}472;\ q = 0{,}528$$

$$\frac{V}{F_{Ao}} = 0{,}01024 \frac{1}{0{,}2(9{,}472 - 0{,}528)} \ln\left(\frac{0{,}528}{9{,}472} \frac{(X - 9{,}472)}{(X - 0{,}528)} \right) = f(X). \quad (4)$$

Во зависноста (4) за конверзијата се заменуваат нумерички вредности во интервалот $X = 0$ до $X = 0{,}52$ и се добиваат следниве резултати за односот V/F_{Ao}:

X	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,52
V/F_{Ao}	0	0,00102	0,00233	0,00413	0,00703	0,01476	0,0211

б) Во овој дел од задачата треба да се пресмета *волуменот на реакторот*, но за која излезна конверзија? Без да правиме процена според резултатите добиени под а), ќе ги пресметаме волумените за сите конверзии. За тоа е потребен податокот за влезниот проток на бензенот:

$$F_{Ao} = (4500\ \text{kg/h})/(78\,\text{kg/kmol}) = 57{,}7\,\text{kmol/h} = 57700\,\text{mol/h}.$$

Оваа врредност ја заменуваме во равенката (3):

$$V = F_{Ao} \cdot 0{,}01024 \int_0^{X<0{,}528} \frac{dX}{(0{,}2X^2 - 2X + 1)},$$

$$V = 590{,}85 \int_0^{X<0{,}528} \frac{dX}{(0{,}2X^2 - 2X + 1)}. \quad (5)$$

Со решавање на равенката (5) до различни вредности за излезната конверзија се добиваат следниве резултати:

X	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,52
V/F_{Ao}	0	0,00102	0,00233	0,00413	0,00703	0,01476	0,0211
V (литри)	0	58,85	134,44	238,30	405,63	851,65	1217,47

Изборот на големината на реакторот зависи од изборот на излезната конверзија. Тој избор мора да се базира на рационално приближување до рамнотежната конверзија, бидејќи секој нареден чекор на пораст на конверзијата бара значително поголем волумен на реакторот. За рационална може да се смета конверзијата од 40%, до која сè уште потребниот волумен на реакторот, за секое наредно $\Delta X = 0{,}1$, не се зголемува двојно! *За 40% конверзија реакторот треба да е со волумен од 405,63 литри*.

Задача 9

Изотермен PFR со размена на топлина

Реакцијата $A \rightarrow B$ се одвива во течна фаза, изотермно на T = 48,88 °C во цевен реактор. Кинетиката е едноставна, од прв ред, со брзинска константа на оваа температура $k = 0{,}128\ \mathrm{s}^{-1}$. Бидејќи реакцијата е силно егзотермна, за да се обезбеди изотермна работа, реакционата смеса во реакторот се лади со ладна вода преку обвивката околу него. Познати се следниве податоци:

– топлина на реакцијата, $\Delta H_r = -17011$ kcal/kmol,

– топлински капацитет на реакционата смеса,

$C_{P,\text{смеса}} = 8$ kcal/(kmol·K),

– топлински капацитет на водата, $C_{P,W} = 1$ kcal/(kg·K),

– влезна концентрација на реактантот, $C_{Ao} = 0{,}4\ \mathrm{kmol/m^3}$,

– волуменски проток на влезот, $\upsilon_o = 10{,}2\ \mathrm{m^3/h} = 0{,}00283\ \mathrm{m^3/s}$,

– дијаметар на реакторската цевка, D = 2,325 cm = 0,02325 m,

– максимална дозволена должина на реакторот, L = 40 m,

– коефициент на пренос на топлина, $U = 0{,}203\ \mathrm{kcal/(m^2 \cdot K \cdot s)}$.

а) Ако досегот на реакцијата треба да достигне ниво од 90% конверзија на реактантот, да се пресмета потребниот волумен на реакторот, односно должината на реакторот. Ако се покаже дека е потребна должина поголема од дозволената (40 m), тогаш да се определи колку реактори со дозволена должина поврзани паралелно ќе ја обезбедат саканата конверзија.

б) Да се прикаже температурниот профил на водата за ладење надолж реакторот (истострујно движење).

в) Да се определи потребниот проток на водата за ладење земајќи дека ќе биде константен.

Решение:

а) *Волуменот на реакторот* потребен за 90% конверзија на реактантот ќе го пресметаме со примена на равенката за дизајн на PFR, и тоа нејзиниот специјален облик, преку молската концентрација на реактантот, бидејќи реакцијата е во течна фаза. Овој облик на равенката за дизајн се добива од равенката (52) применета на реактантот A, при што молскиот проток F_A се заменува со молската концентрација и константниот волуменски проток. Равенката што ќе се добие во дифренцијален и интегрален облик ќе изгледа вака:

$$-\frac{dC_A}{dV} = \frac{(-r_A)}{\upsilon_o} \tag{1}$$

$$\frac{V}{\upsilon_o} = -\int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{(-r_A)} \tag{2}$$

Равенката (2) се решава едноставно. Според зададените податоци резултатот за големината на волуменот на реакторот е:

$$V = -\upsilon_o \int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{k\,C_A} = \frac{\upsilon_o}{k} \ln \frac{C_{Ao}}{C_A}, \tag{3}$$

$$V = \frac{0{,}00283}{0{,}128} \ln \frac{0{,}4}{0{,}04} = 0{,}051 \text{ m}^3.$$

За да се види дали должината на овој реактор е поголема од дозволената, од $L = 40$ m, треба прво да ја определиме таа должина:

$$V = 0{,}785 \cdot D^2 \cdot L = 0{,}051 \text{m}^3,$$

$$L = \frac{0{,}051 \text{ m}^3}{0{,}785 \cdot 0{,}02325^2 \text{ m}^2} = 120 \text{m}. \tag{4}$$

Од овој резултат се гледа дека реакторскиот волумен би требало да се обезбедува со *три цевки* со ист дијаметар, но со должина L = 40 m. Ако цевките се *поврзат паралелно*, исто време на задржување во секоја од нив, како во реакторот претставен со една цевка, ќе се обезбеди на тој начин што волуменскиот проток ќе се подели на трите цевки! Еве ги релациите:

$$\tau = \frac{V}{\upsilon_o} = \frac{V_{\text{цевка}}}{\upsilon_{o,\text{цевка}}} = \frac{(V/3)}{(\upsilon_o/3)} = \frac{0{,}051}{0{,}00283} = 18 \ \text{s};$$

$$V_{\text{цевка}} = V/3 = 0{,}051/3 = 0{,}017\,\text{m}^3; \tag{5}$$

$$L_{\text{цевка}} = L/3 = 120/3 = 40 \ \text{m};$$

$$\upsilon_{o,\text{цевка}} = \upsilon_o/3 = 0{,}00283/3 = 0{,}0009433 \ \text{m}^3/\text{s}.$$

б) Дизајнот на изотермниот реактор не е комплетиран само со определување на потребниот волумен. Следното што треба да се направи е да се определат протокот, влезната температура и *температурниот профил на медиумот за ладење*. Во овој случај ладна вода. Бидејќи реакцијата е егзотермна, топлината што ќе се ослободува ќе ја следи брзината на реакцијата, а таа е најголема кога концентрацијата на реактантот е највисока. Значи, брзината на реакцијата, од влезот во реакторот па натаму, ќе опаѓа! Затоа се избира истострујно движење на реакционата смеса и ладната вода, кога температурната разлика помеѓу реакционата смеса и водата на влезот во реакторот е најголема. За ваков систем за размена на топлина, равенките кои го опишуваат изотермното работење на реакторот се:

1) равенката за дизајн:

$$-\upsilon_o \frac{dC_A}{dV} = (-r_A) = k\,C_A; \tag{1}$$

2) топлинскиот биланс на реакторот:

$$U\,a_V\,(T - T_W) = (-\Delta H_r)(-r_A); \qquad (112)/(6)$$

3) топлинскиот биланс на водата (медиумот за ладење):

$$w_W\,C_{P,W}\,\frac{dT_W}{dV} = -\dot{q} = U\,a_V\,(T - T_W). \qquad (113)/(7)$$

Од топлинскиот биланс (6) се определува зависноста $T_W(C_A)$:

$$U\,a_V\,(T-T_W)=(-\Delta H_r)(-r_A)=(-\Delta H_r)k\,C_A \quad \text{kcal/(m}^3\cdot\text{s);}$$

$$T-T_W=\frac{(-\Delta H_r)\,k}{U\,a_V}C_A\,;\quad a_V=\frac{\pi\,D\,L}{V}=\frac{\pi\cdot 0{,}02325\cdot 120}{0{,}051}=171{,}77\ \text{m}^2/\text{m}^3;$$

$$T-T_W=\frac{17011\cdot 0{,}128}{0{,}203\cdot 171{,}77}C_A=62{,}445\,C_A;\quad T=48{,}88\ ^{\mathrm{o}}\text{C};$$

$$T_W=48{,}88-62{,}445\,C_A. \tag{8}$$

Сега можеме да задаваме вредности за C_A така како што се менуваат од влезот до излезот од реакторот, од C_{Ao} = 0,4 до $C_{A,\text{излез}}$ = 0,04, и да ги пресметуваме температурите на водата. На овој начин добиваме податоци $T_W(C_A)$! За да добиеме податоци $T_W(V)$ или $T_W(L)$, ќе треба да го примениме решението (3) и релацијата (4). Еве како би изгледале едно решение за $V_{\text{цевка}}$ = 0,01 m^3 и сумарните резултати, пресметани за една цевка со важност за секоја цевка:

$$V_{\text{цевка}}=\frac{\upsilon_{o,\text{цевка}}}{k}\ln\frac{C_{Ao}}{C_A}\Rightarrow C_A=C_{Ao}\exp(-k\,V_{\text{цевка}}/\upsilon_{o,\text{цевка}});$$

$$V_{\text{цевка,вкупен}}=0{,}017;\quad \upsilon_{o,\text{цевка}}=0{,}0009433\,;$$

$$V_{\text{цевка}}=0{,}01\ \Rightarrow C_A=0{,}4\exp(-0{,}128\cdot 0{,}01/0{,}0009433)=0{,}103\,;$$

$$L_{\text{цевка}}=\frac{V_{\text{цевка}}}{0{,}785\cdot(0{,}02325)^2};\quad V_{\text{цевка}}=0{,}01\ \Rightarrow L=23{,}566\,;$$

$$T_W=48{,}88-62{,}445\,C_A=48{,}88-62{,}445\cdot 0{,}103=42{,}448\ ^{\mathrm{o}}\text{C}.$$

Сите резултати:

V (m^3)	0	0,003	0,006	0,01	0,014	0,017
L (m)	0	7,07	14,14	23,566	32,99	40
C_A (kmol/m^3)	0,4	0,2662	0,1772	0,103	0,0598	0,04
T_W($^{\mathrm{o}}$C)	23,9	32,257	37,815	42,448	45,146	46,382

в) Потребниот *протокот на водата за ладење* ќе го определиме од комбинацијата на топлинските биланси (6) и (7), притоа додавајќи ја и замената од равенката за дизајн (1):

$$w_W\, C_{P,W}\,\frac{dT_W}{dV} = U\,a_V\,(T - T_W) = (-\Delta H_r)(-r_A) = (-\Delta H_r)\upsilon_o(-\frac{dC_A}{dV});$$

$$dT_W = \frac{(-\Delta H_r)\upsilon_o}{w_W C_{P,W}}(-dC_A) = \frac{17011\cdot 0{,}00283}{w_W\cdot 1}(-dC_A);$$

$$T_W - T_{W,o} = \frac{48{,}14}{w_W}(C_{Ao} - C_A) \;\Rightarrow\; w_W = 48{,}14\frac{(0{,}4 - C_A)}{(T_W - 23{,}9)}. \quad (9)$$

Релацијата (9) е изведена со вкупни протоци и вкупен волумен! Треба да го пресметаме протокот на водата за ладење која струи во меѓуцевниот простор! Во релацијата (9) можеме да го замениме кој било пар вредности за температурата на водата и за концентрацијата на реактантот (од табелата) и да го пресметаме протокот на водата за ладење, кој е земено дека ќе биде константен. Навистина табелата се однесува на една цевка, но парот вредности за температурата на водата и концентрацијата на реактантот на одредена позиција се исти за секоја цевка! На пример, да ги земеме податоците за

$V_{\text{цевка}} = 0{,}01$ ($L = 23{,}566$), $C_A = 0{,}103$, $T_W = 42{,}448$:

$$w_W = 48{,}14\frac{(0{,}4 - 0{,}103)}{(42{,}488 - 23{,}9)} = 0{,}771 \text{ kg/s}.$$

Задача 10

Циклохексен од бутадиен и етилен во адијабатски PFR

Реакцијата помеѓу бутадиен и етилен се одвива во гасна фаза во PFR. Продукт на реакцијата е циклохексен:

$$C_4H_6(A) + C_2H_4(B) \rightarrow C_6H_{10}(C)$$

Влезна смеса во реакторот се еквимоларни количини на реактантите на температура T_o = 525 °C и притисок P_o=101 kPa. Топлината на реакција на влезната температура T_o изнесува

$\Delta H_r(T_o) = -115\,\text{KJ/mol}_A$. Реакцијата е иреверзибилна од прв ред во однос на секој реактант, со брзинска константа

$$k = 32000\exp\left(-\frac{13850}{T}\right)\,(\text{m}^3/\text{mol})/\text{s};\ T(\text{K}).$$

Специфичните топлини на учесниците во реакцијата се следните:

$$C_{P,A} = 150\ \text{J/(mol·K)};\ C_{P,B} = 80\ \text{J/(mol·K)};\ C_{PC} = 250\ \text{J/(mol·K)}.$$

За адијабатска работа на реакторот да се пресмета волуменското време потребно за да се постигнат 25% конверзија на бутадиенот.

Решение:

Во оваа задача треба да се определи волуменот на адијабатски PFR преку пресметка на волуменското време. Значи, потребни се равенката за дизајн и топлинскиот биланс:

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \int_{X_o}^{X} \frac{dX}{(-r_A)} \qquad (58)/(1)$$

$$T = T_o + \frac{(-\Delta H_r)}{(\Sigma\theta_i C_{P,i} + \Delta C_P X)}(X - X_o) \qquad (96)/(2)$$

Подготовките за двете равенки се следните:

– кинетика: $(-r_A) = k(T)C_A C_B = k(T)C_A^2$ (3)

– стехиометрија: $C_A = C_B = C_{Ao}\dfrac{(1-X)}{(1+\varepsilon X)}\left(\dfrac{T_o}{T}\right)$ (4)

$$\varepsilon = y_{Ao}\frac{\Sigma\nu_i}{(-\nu_A)} = 0{,}5\frac{1-1-1}{-(-1)} = -0{,}5$$

$$C_A = C_B = C_{Ao}\frac{(1-X)}{(1-0{,}5X)}\left(\frac{T_o}{T}\right) \qquad (5)$$

Изразот (5) се заменува во брзинскиот израз (3):

$$(-r_A) = k(T)C_{Ao}^2 \frac{(1-X)^2}{(1-0{,}5X)^2}\left(\frac{T_o}{T}\right)^2. \qquad (6)$$

Со комбинација на изразот (6), равенката (1) и замената $\tau = V/\upsilon_o = VC_{Ao}/F_{Ao}$ ќе се добие равенката:

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \int_0^{0,25} \frac{dX}{k(T)C_{Ao}^2 \dfrac{(1-X)^2}{(1-0{,}5X)^2}\left(\dfrac{T_o}{T}\right)^2}$$

$$\tau = \frac{V}{F_{Ao}} C_{Ao} = \frac{1}{C_{Ao}T_o^2} \int_0^{0,25} \frac{(1-0{,}5X)^2 T^2}{k(T)(1-X)^2} dX. \qquad (7)$$

Тоа што е потребно за оваа равенка да се комплетира е нумеричката вредност за влезната концентрација на реактантот, на бутадиенот:

$$C_{Ao} = \frac{y_{Ao}P_o}{RT} = \frac{0{,}5 \cdot 101 \cdot 10^3}{8{,}314 \cdot 798} = 7{,}6 \text{ mol/m}^3;\; R = 8{,}314\,(\text{Pa} \cdot \text{m}^3)/(\text{mol} \cdot \text{K}).$$

Потребни нумерички податоци за топлинскиот биланс:

$$\Sigma\theta_i C_{P,i} = \theta_A C_{P,A} + \theta_B C_{P,B} = 1 \cdot 150 + 1 \cdot 80 = 230 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)};$$

$$\Delta C_P = \frac{1}{(-\nu_A)} \Sigma \nu_i C_{P,i} = \frac{1}{-(-1)} (1 \cdot 250 - 1 \cdot 150 - 1 \cdot 80 = 20 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}.$$

Заменуваме во равенката (2) и средуваме:

$$T = T_o + \frac{(-\Delta H_r)_{To}}{(\Sigma\theta_i C_{P,i} + \Delta C_P X)} X = T_o + \frac{115000}{(230 + 20X)} X. \qquad (8)$$

За решавање на системот равенки (7) и (8) ќе го избереме солверот за диференцијални равенки од POLYMATH. Притоа равенката (7) треба да ја препишеме во диференцијална форма:

$$\frac{dX}{d\tau} = \frac{1}{C_{Ao}}(-r_A) = k(T)C_{Ao} \frac{(1-X)^2}{(1-0{,}5X)^2}\left(\frac{T_o}{T}\right)^2. \qquad (9)$$

Се добиваат следниве резултати:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0	0	16	16
X	0	0	0.2552449	0.2552449
CAo	7.6	7.6	7.6	7.6
To	798	798	798	798
T	798	798	922.85136	922.85136
k	9.281E-04	9.281E-04	0.0097125	0.0097125
r	0.0536056	0.0536056	0.3057158	0.3057158

ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user
```
[1]  d(X)/d(t) = r/CAo
```

Explicit equations as entered by the user
```
[1]  CAo = 7.6
[2]  To = 798
[3]  T = To+(115000/(230+20*X))*X
[4]  k = 32000*exp(-13850/T)
[5]  r = k*(CAo^2)*((1-X)^2)*(To^2)/((1-0.5*X)^2)/(T^2)
```

За да се постигне излезна конверзија $X_{\text{излез}} = 0{,}25$, ќе биде потребен реактор со таков волумен што ќе обезбеди вкупно време на задржување од точно $\tau = 15{,}8$ s.

Задача 11

Пресметка на излезна конверзија од адијабатски PFR

Реакцијата $A \leftrightarrows B$ се изведува во адијабатски PFR со волуменско време $\tau = V/\upsilon_o = 1$ h и влезна температурата $T_o = 273$ K.

Да се пресмета излезниот ефект од реакторот како удел од рамнотежната адијабатска конверзија.

Другите потребни податоци се:

$$\Delta H_r = -70000\,\text{kJ/kmol};\quad K_{298\text{K}} = 20\left(=\frac{C_B}{C_A}\right);\; C_P = 500\ \text{kJ/(kmol}\cdot\text{K)};$$

$$k = 5\cdot 10^8\exp(-50000/(R\cdot T))\,(\text{h}^{-1});\ T\,(\text{K});\ R = 8{,}3144\ \text{kJ/(kmol}\cdot\text{K)}.$$

Решение:

Реакторот е со даден волумен (преку волуменското време) и работи адијабатски. Значи, за решавање на задачата се потребни равенката за дизајн на PFR и топлинскиот биланс за адијабатска работа на реакторот. Но најнапред подготовката на брзинскиот израз,

$$(-r_A) = k(T)\,(C_A - \frac{C_B}{K(T)})\,, \tag{1}$$

преку конверзија, односно изразување на молските концентрации преку конверзија. За тоа не е потребно да се формира стехиометриска таблица, бидејќи вкупниот борј молови со реакцијата не се менува, а стехиометријата е едноставна. Но, ако реакцијата е во гасна фаза и се одвива во неизотермни услови, тогаш волуменскиот проток ќе се менува со температурата. Затоа за молските концентрации ќе ги имаме следниве изрази:

$$\begin{aligned} C_A &= \frac{F_A(X)}{\upsilon(T)} = \frac{F_{Ao}(1-X)}{\upsilon_o(T/T_o)} = C_{Ao}(1-X)\frac{T_o}{T}, \\ C_B &= \frac{F_B(X)}{\upsilon(T)} = \frac{F_{Ao}X}{\upsilon_o(T/T_o)} = C_{Ao}X\frac{T_o}{T}. \end{aligned} \tag{2}$$

Иако во оваа задача се пресметува адијабатска работа на реакторот, за односот T_o/T во изразите (2) може да се земе дека нема битно влијание, односно дека е T_o/T = 1,0 (подоцна оваа претпоставка ќе се покаже оправдана). Со оваа претпоставка изразите за молските концентрации се:

$$C_A = C_{Ao}(1-X)\;;\;\; C_B = C_{Ao} - C_A = C_{Ao}X\,. \tag{3}$$

Температурната зависност на брзинската константа е дадена, додека за рамнотежната треба да се одреди:

$$k(T) = 5\cdot 10^8 \exp(-50000/(R\cdot T)) = 5\cdot 10^8 \exp(-6014/T)\,(\mathrm{h}^{-1})\,, \tag{4}$$

$$K(T) = K_{298\,\mathrm{K}} \exp\left[\frac{-\Delta H_r}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right] = 20\exp\left[\frac{70000}{8{,}3144}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right]$$

$$K(T) = 20\exp\left[-28{,}252\,\frac{(T-298)}{T}\right]. \tag{5}$$

Комплетирана форма на брзинскиот израз се добива со комбинација на изразите (1) и (3) и вклучување на изразите (4) и (5):

$$(-r_A) = k(T)\left(C_{Ao}(1-X) - \frac{C_{Ao}X}{K(T)}\right);$$
$$(-r_A) = \frac{k(T)C_{Ao}}{K(T)}\left(K(T) - K(T)X - X\right). \tag{6}$$

Сега ја избираме равенката за дизајн на PFR. Тоа е равенката (58). Комбинирана со изразот (6) ќе изгледа вака:

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \int_0^{X_{\text{излез}}} \frac{dX}{(-r_A)} = \int_0^{X_{\text{излез}}} \frac{dX}{k(T)C_{Ao}\left((1-X) - \dfrac{X}{K(T)}\right)};$$

$$\frac{V}{F_{Ao}}C_{Ao} = \tau = \int_0^{X_{\text{излез}}} \frac{dX}{k(T)\left((1-X) - \dfrac{X}{K(T)}\right)}. \tag{7}$$

За решавање на равенката (7) е потребен топлинскиот биланс, додека за оцена на приближувањето до рамнотежната адијабатска конверзија треба да се бара пресек помеѓу адијабатската операциона линија и рамнотежната линија. За тоа е потребен изразот за зависноста на рамнотежната конверзија од температурата.

Температурната зависност на рамнотежната конверзија се добива од условот за рамнотежа,

$$(-r_A) = 0$$

или од дефиницијата за рамнотежната константа:

$$K_C = \frac{C_B}{C_A} \equiv K(T).$$

Се добива следниов израз:

$$K(T) \equiv K = \frac{C_{Ao}X^*}{C_{Ao}(1-X^*)} \quad \Rightarrow \quad X^*(T) = \frac{K(T)}{1+K(T)}. \tag{8}$$

Топлинскиот биланс за адијабатска работа на реакторот е равенката (109). За средни вредности на топлината на реакција и топлинскиот капацитет на реактантот равенката (109) се упростува до равенката (95),

$$\left(T - T_o\right) = \frac{\left(-\Delta H_r(T)\right)}{\sum_{i=1}^{N} \theta_i \widetilde{C}_{P,i}} X \,. \tag{95}$$

Со замена на зададените нумерички вредности се добива:

$$T = T_o + \frac{(-\Delta H_r)}{\Sigma \theta_i C_{P,i}} X = T_o + \frac{70000}{500} X$$
$$T = 273 + 140\, X \text{ (K)} \tag{9}$$

Равенките (7) и (9) се решаваат истовремено. Изразот (8) може да се реши посебно, но се комбинираат сите резултати.

Бидејќи реакторот е со даден волумен, решавањето на равенките (7) и (9) значи да се пресмета излезната конверзија. Колку таа ќе биде блиску до адијабатската рамнотежна конверзија ќе се определи од пресекот на адијабатата (равенката (9)) и зависноста на рамнотежната конверзија од температурата (изразот (8)).

Во табелата што следи се дадени податоците за рамнотежната конверзија и податоците за конверзијата пресметани со равенката (9).

T(K)	273	280	290	300	310	320	330	340	350
K(T) (5)	265,8	122,97	43,60	16,56	6,70	2,867	1,29	0,61	0,30
X^* (8)	1,0	0,9999	0,977	0,943	0,87	0,74	0,563	0,38	0,231
X_{EB} (9)	0	0,05	0,121	0,192	0,264	0,336	0,407	0,478	0,55

Како што се гледа од податоците во табелата, рамнотежната конверзија и конверзијата по адијабатската операциона линија (равенката (9)) се изедначуваат во температурен интервал помеѓу 330 K и 340 K, што одговара на интервал за конверзија помеѓу 0,407 и 0,4786! Точниот резултат се добива со цртање график на двете зависности и читање на парот вредности X–T во пресекот.

Но наместо да цртаме график, ќе побараме решение на равенката (7), нејзиниот диференцијален облик, со користење на солверот за диференцијални равенки од POLYMATH, при што во програмата ќе ги внесеме равенката (9) и изразот за рамнотежната конверзија (8). На овој начин сите резултати ќе се добијат одеднаш и, исто така, ќе можеме да цртаме кои сакаме графици. Се добиваат следниве резултати (програма, извештај со резултати и графици):

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0	0	1	1
X	0	0	0.4500853	0.4500853
T	273	273	336.01194	336.01194
k	0.1354456	0.1354456	8.4312494	8.4312494
K	265.84456	0.8184651	265.84456	0.8184651
Xe	0.9962525	0.4500857	0.9962525	0.4500857

ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user

[1] d(X)/d(t) = k*(1-X-(X/K))

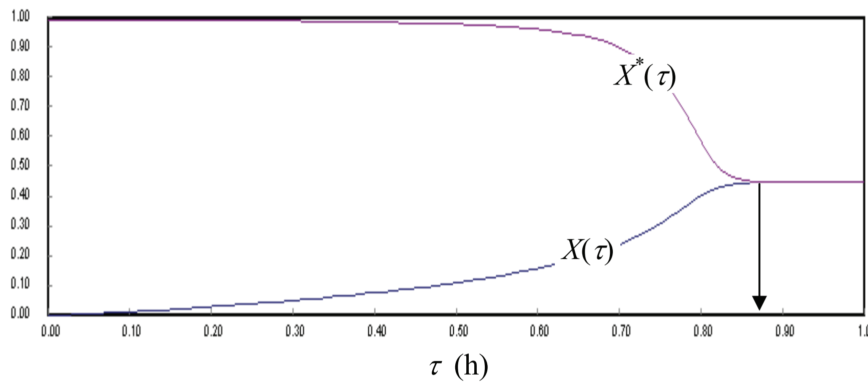
Explicit equations as entered by the user

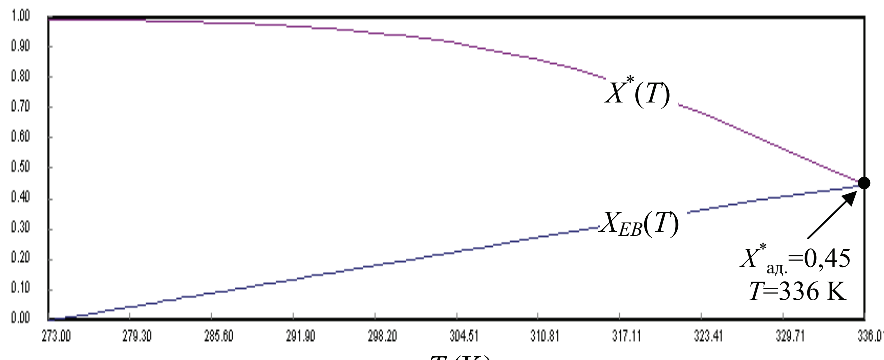
[1] T = 273+140*X

[2] k = 5*(10^8)*exp(-6014/T)

[3] K = 20*exp(-28.252*(T-298)/T)

[4] Xe = K/(1+K)





Како што се гледа од добиените резултати, адијабатската операциона линија и рамнотежната линија се сечат на T = 336 K и $X^*_{ад.} = 0{,}45$ (вториот график) за волуменско време τ = 0,97 h. Од графикот за зависноста на актуелната и рамнотежната конверзија од волуменското време (првиот график) се гледа дека овие зависности се приближуваат како што $X \rightarrow$ 0,45 и $\tau \rightarrow$ 0,9 h. Ова значи дека со реакторот со големина соодветна на волуменско време од τ = 1,0 излезната конверзија е и рамнотежна!

Задача 12

Термичко крекување на етан во адијабатски PFR

Термичкото крекување на етан во етилен се изведува во цевни реактори во облик на змиевник поставени хоризонтално или вертикално во печки во кои согорува гасно гориво. Тоа се ендотермни процеси за чие изведување е неопходно доведување топлина. Главната реакција на крекувањето на етанот во парна фаза се одвива иреверзибилно:

$$C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$$

$$(A \rightarrow B + H)$$

со кинетика:

$$(-r_A) = k(T)\,C_A$$

$$k(T) = 4{,}65 \cdot 10^{13} \exp(-32815/T)\ (\mathrm{s}^{-1});\quad T(\mathrm{K})$$

На влезот во реакторот се додава смеса од етан (A) и водна пареа (W) во соодност W/A = 0,67 kmol/kmol. Протокот на етанот на влезот е F_{Ao} = 0,021 kmol/s. Температурата и притисокот на влезот во реакторот се: T_o = 780 °C = 1053 K, P_o = 2,99 atm.

Да се пресмета излезниот ефект од реактор со волумен од V = 0,87 m^3 за:

а) изотермна работа на температура $T_o = T$ = 780 °C = 1053 K и за една повисока и една пониска температура,

б) адијабатска работа со влезна температура T_o = 780 °C = 1053 K.

Други потребни податоци се:

– топлина на реакцијата: $\Delta H_r = 36250$ kcal/kmol

– специфични топлини: $C_{P,A} = 23{,}9$ kcal/(kmol·K),

$C_{P,W} = 9{,}56$ kcal/(kmol·K),

$C_{P,B} = 21{,}51$ kcal/(kmol·K),

$C_{P,H} = 7{,}17$ kcal/(kmol·K).

Решение:

а) За пресметка на излезниот ефект од реакторот за *изотермна работа* е потребна само равенката за дизајн. Преку конверзија тоа е равенката (58):

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \int_0^X \frac{dX}{(-r_A)}. \tag{1}$$

За решавање на равенката (1) е потребно да се подготви брзински израз преку конверзија. За тоа е всушност потребен изразот за молската концентрација на реактантот A. Можеме да составиме стехиометриска таблица или да ја користиме табелата 6 од прилогот. Се добива следниов брзински израз:

$$C_A = C_{Ao}\frac{(1-X)}{(1+\varepsilon X)};\;\; \varepsilon = y_{Ao}\frac{\Sigma \nu_i}{(-\nu_A)};$$

$$y_{Ao} = \frac{1}{1+0{,}67} = 0{,}599 \approx 0{,}6;\;\; \varepsilon = 0{,}6\frac{1+1-1}{1} = 0{,}6;$$

$$C_A = C_{Ao}\,\frac{(1-X)}{(1+0{,}6X)};$$

$$(-r_A) = k\,C_A = k\,C_{Ao}\,\frac{(1-X)}{(1+0{,}6\,X)}. \qquad (2)$$

Равенката (1), комбинирана со брзинскиот израз (2), може да има аналитичко решение (таблични интеграли) или пак за нејзино решавање да се користи некоја интеграциона формула. Тоа што се пресметува е горната граница на интегралот за која се исполнува равенството,

$$\frac{V}{F_{Ao}}\,k\,C_{Ao} = \int_0^X \frac{(1+0{,}6\,X)}{(1-X)}\,dX. \qquad (3)$$

За изотермна работа на температура од T = 780 °C = 1053 K вредностите на брзинската константа и влезната концентрација на реактантот се:

$$k = 4{,}65\cdot10^{13}\exp(-32815/1053) = 1{,}36\,\mathrm{s}^{-1};$$

$$C_{Ao} = \frac{p_{Ao}}{RT} = \frac{y_{Ao}P}{RT} = \frac{0{,}6\cdot 2{,}99}{0{,}082\cdot 1053} = 0{,}0208\ \mathrm{kmol/m^3}. \qquad (4)$$

Заменуваме во равенката (3) и добиваме равенка подготвена за решавање:

$$\frac{V}{F_{Ao}}\,k\,C_{Ao} = \frac{0{,}87}{0{,}021}1{,}36\cdot 0{,}0208 = 1{,}172 = \int_0^X \frac{(1+0{,}6\,X)}{(1-X)}\,dX. \qquad (5)$$

Решението на интегралот е (таблични интеграли):

$$I = \int_0^X \frac{(1+0{,}6X)}{(1-X)}\,dX = (1+0{,}6)\ln\left(\frac{1}{1-X}\right) - 0{,}6X\,.$$

Вредност на интегралот од 1,172 се добива за X = 0,619. Ова е излезната конверзија од реакторот со волумен V = 0,87 m^3 за изотермна работа на температура од T_o = T = 780 °C = 1053 K.

Излезната конверзија за изотермна работа на истиот реактор со една повисока и една пониска температура е:

T_o = T = 827 °C = 1100 K; X = 0,956 ;

T_o = T = 727 °C = 1000 K; X = 0,191 .

Нормално е кај ендотермните реакциии, иреверзибилни и реверзибилни, излезната конверзија од ист реактор да се зголемува со зголемување на температурата на која процесот се изведува изотермно!

б) При *адијаба̄тска рабо̄та* температурата по должината на реакторот ќе се менува, и тоа така што ќе опаѓа почнувајќи од влезната температура T_o = 1053 K до излезната температура чија вредност ќе зависи од кинетичкото однесување на системот и од големината на реакторот. За решавање на овој дел од задачата, покрај равенката за дизајн, ќе биде потребен и топлинскиот биланс. Претходно го бараме изразот за молската концентрација на реактантот во услови на неизотермна работа:

$$\upsilon = \upsilon_o (1+\varepsilon X)\frac{T}{T_o};\; C_A = \frac{F_A}{\upsilon} = C_{Ao}\frac{(1-X)}{(1+\varepsilon X)}\frac{T_o}{T};$$

$$C_A = C_{Ao}\frac{(1-X)}{(1+0,6X)}\frac{T_o}{T}. \qquad (6)$$

Равенката за дизајн (1) за неизотермни услови ќе гласи вака:

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \int_0^X \frac{dX}{(-r_A)} = \int_0^X \frac{(1+0,6\,X)T}{k(T)C_{Ao}(1-X)T_o}dX\,. \qquad (7)$$

Во равенката (7) се заменуваат нумеричките вредности за волуменот на реакторот, влезниот молски проток на реактантот и неговата влезна молска концентрација (C_{Ao} = 0,0208 kmol/m^3 на T = 1053 K) и равенката се средува:

$$\frac{V}{F_{Ao}}C_{Ao} = \frac{0,87\cdot 0,0208}{0,021} = 0,8617\,\mathrm{s} = \int_0^X \frac{(1+0,6\,X)T}{k(T)(1-X)T_o}dX\,. \qquad (8)$$

Топлинскиот биланс за адијабатска работа на реакторот , со оглед на зададените податоци, е равенката (110).

Равенката (110) се комбинира со равенката на молскиот биланс на реактантот (54), се врши интегрирање и се добива следнава равенка на топлинскиот биланс:

$$(T - T_o) = \frac{(-\Delta H_r)}{(\Sigma \theta_i C_{P,i} + \Delta C_P X)} X \ . \tag{9}$$

Потребните податоци за топлинскиот биланс (9) се:

$$\Sigma \theta_i C_{P,i} = C_{P,A} + \theta_W C_{P,W} = 23{,}9 + 0{,}67 \cdot 9{,}56 = 30{,}3 \text{ kcal/(kmol} \cdot \text{K)}$$

$$\Delta C_P = C_{P,B} + C_{P,H} - C_{P,A} = 21{,}61 + 7{,}17 - 23{,}9 = 4{,}78 \text{ kcal/(kmol} \cdot \text{K)}$$

Се заменуваат во равенката (9),

$$(T - T_o) = \frac{-36250}{(30{,}3 + 4{,}78X)} X \ . \tag{10}$$

Равенките (8) и (10) најбрзо се решаваат со примена на солвер за диференцијални равенки, но може да се примени и нумеричка интеграција. Кога се применува нумеричка интеграција, се нагодува вредноста на излезната конверзија до исполнување на равенството (8).

Бидејќи станува збор за адијабатска работа и непозната вредност на излезната конверзија, изборот на солвер за диференцијални равенки е подобро решение. Во солверот се внесува диференцијалниот облик на равенката за дизајн (1), топлинскиот биланс (10), брзинскиот израз и изразите (4) и (6). За влезна температура од $T_o = T = 780\ ^{o}$C = 1053 K, со POLYMATH, се добиваат следниве резултати:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
V	0	0	0.87	0.87
X	0	0	0.0986562	0.0986562
To	1053	1053	1053	1053
Cao	0.0207769	0.0207769	0.0207769	0.0207769
Fao	0.021	0.021	0.021	0.021
T	1053	936.78293	1053	936.78293
k	1.3595185	0.0284677	1.3595185	0.0284677
Ca	0.0207769	0.0198741	0.0207769	0.0198741
R	0.0282465	5.658E-04	0.0282465	5.658E-04

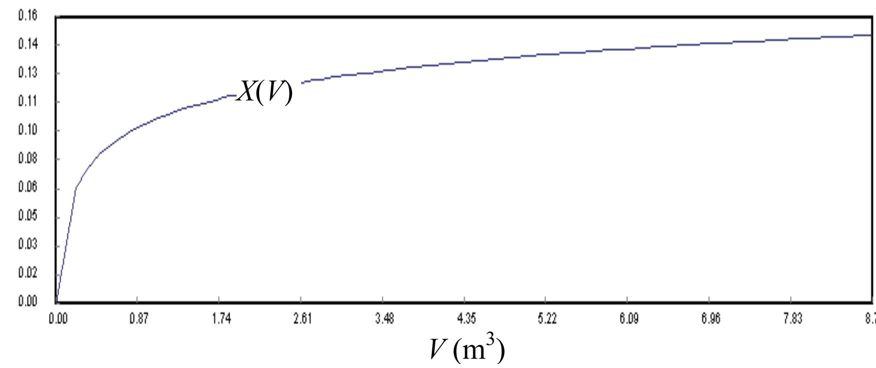
ODE Report (RKF45)

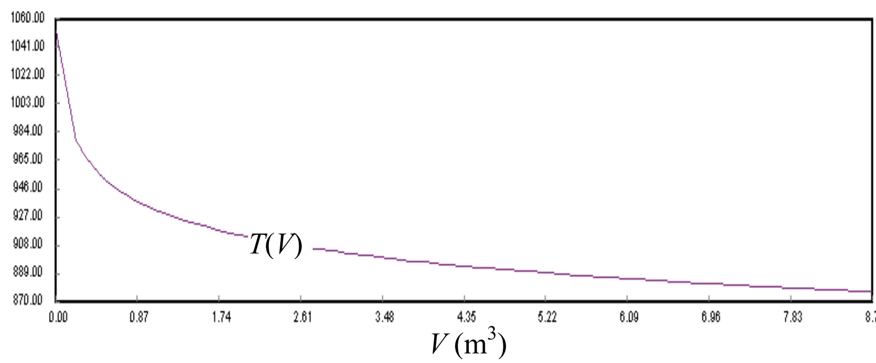
Differential equations as entered by the user

[1] d(X)/d(V) = R/Fao

Explicit equations as entered by the user

```
[1] To = 1053
[2] Cao = 0.6*2.99/0.082/To
[3] Fao = 0.021
[4] T = To-(36250*X/(30.3+4.78*X))
[5] k = 4.65*(10^13)*exp(-32815/T)
[6] Ca = Cao*To*(1-X)/(1+0.6*X)/T
[7] R = k*Ca
```





Како што се гледа од добиените резултати, со адијабатска работа со еден реактор за разгледуваната ендотермна реакција не може да се добие висока конверзија, дури и кога не би имало ограничување на волуменот на реакторот (графиците се дадени за реакторски волумен 10 пати поголем од зададениот!). Дури и кога би ја зголемиле влезната температура ефектот не би бил значително поголем. Еве ги резултатите за три влезни температури:

$$V = 0{,}87\,\text{m}^3; T_o = 1053\,\text{K};\ C_{Ao} = 0{,}0208\,\text{kmol/m}^3;$$
$$X_{\text{излез}} = 0{,}0986;\ T_{\text{излез}} = 936{,}78\,\text{K},$$
$$V = 0{,}87\,\text{m}^3; T_o = 1100\,\text{K};\ C_{Ao} = 0{,}0199\,\text{kmol/m}^3;$$
$$X_{\text{излез}} = 0{,}137;\ T_{\text{излез}} = 939{,}61\,\text{K},$$
$$V = 0{,}87\,\text{m}^3; T_o = 1000\,\text{K};\ C_{Ao} = 0{,}0219\,\text{kmol/m}^3;$$
$$X_{\text{излез}} = 0{,}057;\ T_{\text{излез}} = 932\,\text{K}.$$

Задача 13

Разградба на фосфин во изотермен и адијабатски PFR

Разградбата на фосфин до фосфор и водород,

$$4\,PH_3 \rightarrow P_4 + 6H_2,$$

се однесува како иреверзибилна реакција од прв ред во однос на фосфинот. Зависноста на брзинската константа од температурата е:

$$\log k = -\frac{18963}{T} + 2\log T + 12{,}130\ \text{s}^{-1};\quad T(\text{K}).$$

Производството на фосфор се изведува во цевен реактор во кој се додава чист фосфин со температура T_o = 680 ^{o}C.

а) Да се пресмета излезниот степен на конверзија од реактор со волумен од 1 m^3 ако протокот на фосфин на влезот во реакторот е 16 kg/h, а реакцијата се одвива во парна фаза, изотермно на 680 ^{o}C (оваа температура обезбедува фосфорот да е во парна фаза) и на притисок што се одржува на P = 1 atm.

б) Ако реакторот работи адијабатски со иста влезна температура како за изотермна работа, да се пресмета каква излезна конверзија на фосфинот ќе се постигне со истиот реактор.

Другите потребни податоци се:

– топлина на реакцијата, ΔH_r = 23720 kJ/kmol фосфин на 18 ^{o}C,
– топлински капцитет на фосфинот (гас), $C_{P,A}$ = 52,6 kJ/(kmol K),
– топлински капацитет на водородот (гас), $C_{P,C}$ = 30,1 kJ/(kmol K),
– топлински капацитет на фосфорот (гас), $C_{P,B}$ = 62,3 kJ/(kmol K).

Решение:

а) *Изотермна работа:*

Реакцијата е во парна фаза, вкупниот број молови се менува, но кинетиката е едноставна. За да се изрази молската концентрација на фосфинот преку конверзијата (за изотермна работа), сѐ што е потребно е дефинирање на промената на волуменскиот проток:

$$4\mathrm{PH_3} \to \mathrm{P_4} + 6\mathrm{H_2} \quad \Rightarrow \quad 4A \to B + 6C$$

$$(-r_A) = k(T)\, C_A$$

$$C_A = \frac{F_A(X)}{\upsilon(X)}; \qquad F_A(X) = F_{Ao}(1-X); \qquad \upsilon(X) = \upsilon_o(1+\varepsilon X);$$

$$\varepsilon = y_{Ao}\frac{\Sigma \nu_i}{(-\nu_A)} = 1\frac{1+6-4}{4} = 0{,}75; \qquad C_A = C_{Ao}\frac{(1-X)}{(1+0{,}75X)}.$$

За брзинскиот израз преку конверзија се добива равенката:

$$(-r_A) = k(T) C_{Ao}\frac{(1-X)}{(1+0{,}75X)}\ \ \mathrm{kmol/(m^3 \cdot s)};\ C_{Ao}\ (\mathrm{kmol/m^3}). \quad (1)$$

За пресметка на волуменот на реакторот ќе ја примениме равенката за дизајн на цевен реактор изразена преку конверзија, равенката (58),

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \int_0^X \frac{dX}{(-r_A)}. \qquad (2)$$

Претходно се пресметуваат нумеричките вредности за брзинската константа, влезниот молски проток и концентрацијата на фосфинот:

$$F_{Ao} = \left(16\ \mathrm{kg/h}\ \frac{1}{M_A}\frac{1}{3600}\right)\mathrm{kmol/s} = \frac{16}{34\cdot 3600} = 1{,}31\cdot 10^{-4}\ \mathrm{kmol/s};$$

$$T = T_o = \mathrm{const.} = 680 + 273 = 953\,\mathrm{K};$$

$$C_{Ao} = \frac{p_{Ao}}{RT_o} = \frac{y_{Ao}P_o}{RT_o} = \frac{1\cdot 1\,\mathrm{atm}}{0{,}08205\ (\mathrm{m^3 atm})/(\mathrm{kmol\,K})\cdot 953\ \mathrm{K}} = 0{,}0128\ \mathrm{kmol/m^3}$$

$$\log[k(953)] = -\frac{18963}{953} + 2\log(953) + 12{,}130 \ \Rightarrow\ k = 0{,}0155\ \mathrm{s^{-1}}.$$

Податоците се комбинираат со равенките (1) и (2):

$$\frac{1\ \mathrm{m}^3}{1{,}31\cdot 10^{-4}} = \int_0^X \frac{1+0{,}75X}{0{,}0155\cdot 0{,}0128\,(1-X)}dX\ ;$$

$$1{,}4754 = \int_0^X \frac{1+0{,}75X}{1-X}\,dX\ . \tag{3}$$

Сега бараме метод со кој ќе се пресмета таков излезен степен на конверзија со кој ќе биде задоволена равенката (3). Може да се примени табличен интеграл или нумеричка интеграција. Проблемот се решава со неколку задавања на излезната конверзија. Ако се користи солвер за диференцијални равенки, тогаш решението се добива веднаш, бидејќи крајот на интегрирањето е познат! Во солверот се задава диференцијалниот облик на равенката за дизајн (2),

$$\frac{dX}{dV} = \frac{(-r_A)}{F_{Ao}}$$

$$\frac{dX}{dV} = 1{,}4754(1-X)/(1+0{,}75X) \tag{4}$$

и се задаваат границите на интегрирањето: $V = 0$ и $V = 1$!

Сеедно кој метод ќе се примени, решението е: со реактор со волумен од 1 m^3, со изотермно изведен процес на 680 ^{o}C и на притисок од 1 atm излезната конверзија ќе биде $X = 0{,}678$.

б) *Адијабатска работа:*

Со оглед на топлинскиот ефект на реакцијата (ендотермна) за очекување е, ако влезната температура остане иста, дека ќе се добие понизок степен на конверзија со истиот реактор отколку со изотермната работа.

Во однос на изотермната работа ќе ги имаме следниве разлики: 1) во дефинирањето на молската концентрација, бидејќи волуменскиот проток ќе се менува и поради промена на температурата, ќе треба да се внесе и односот T_o/T, и 2) ќе биде потребен топлински биланс за да може да се изврши интегрирањето (решавањето) на равенката за дизајн (по адијабатската операциона линија). Еве ги промените и топлинскиот биланс:

– молска концентрација на фосфинот:

$$C_A = \frac{F_A(X)}{\upsilon(X,T)}; \quad F_A(X) = F_{Ao}(1-X); \quad \upsilon(X,T) = \upsilon_o(1+\varepsilon X)\frac{T}{T_o};$$

$$C_A = C_{Ao}\,\frac{(1-X)}{(1+0{,}75X)}\frac{T_o}{T};$$

– брзински израз:

$$(-r_A) = k(T)\,C_{Ao}\,\frac{(1-X)}{(1+0{,}75X)}\frac{T_o}{T}\ (\mathrm{kmol/m^3})/\mathrm{s}; \qquad (5)$$

– топлински биланс, равенка (110):

$$\frac{dT}{dV} = \frac{(-\Delta H_r)(-r_A)}{F_{Ao}\left(\sum_{i=1}^{N}\theta_i C_{P,i} + \Delta C_P X\right)} = \frac{(-\Delta H_r)}{\left(\sum_{i=1}^{N}\theta_i C_{P,i} + \Delta C_P X\right)}\frac{dX}{dV}. \quad (110)$$

Потребно е равенката (110) да се преуреди, да се интегрира и да се добие алгебарската форма за топлинскиот биланс:

$$(T - T_o) = \frac{(-\Delta H_r\ (T))}{\sum_{i=1}^{N}\theta_i \widetilde{C}_{Pi}}X;$$

$$\Delta H_r(T) = \Delta H_r(T_R) + \Delta\widetilde{C}_P(T - T_R)$$

$$\Delta\widetilde{C}_P = \frac{1}{(-\nu_A)}\Sigma\nu_i\widetilde{C}_{P,i} = \frac{1}{4}(\widetilde{C}_{P,B} + 6\cdot\widetilde{C}_{P,C} - 4\cdot\widetilde{C}_{P,A})$$

$$= \frac{1}{4}(62{,}3 + 6\cdot 30{,}1 - 4\cdot 52{,}6) = 8{,}125$$

$$T_R = 18\ ^{\mathrm{o}}\mathrm{C} = 291\ \mathrm{K}; \qquad \Delta H_r(T) = 23720 + 8{,}125(T - 291)$$

$$\sum_{i=1}^{N}\theta_i\widetilde{C}_{Pi} = \widetilde{C}_{PA} = 52{,}6\ \mathrm{kJ/(kmol\ k)}$$

$$(T - T_o) = \frac{-23720 - 8{,}125(T - 291)}{52{,}6}X;$$

$$T = \frac{52,6(T_o - 406\,X)}{(52,6 + 8,125X)} = \frac{T_o - 406X}{1 + 0,15447X}\,. \qquad (6)$$

Конечно се решаваат равенките (2), (5) и (6) или диференцијалната форма на равенката (2) заедно со равенките (5) и (6):

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \int_0^X \frac{dX}{(-r_A)}$$

или

$$\frac{dX}{dV} = \frac{(-r_A)}{F_{Ao}}$$

$$+$$

$$(-r_A) = k(T)C_{Ao}\,\frac{(1-X)}{(1+0,75X)}\frac{T_o}{T}$$

$$+$$

$$T = \frac{T_o - 406X}{1 + 0,15447X}$$

За решавање на првата комбинација равенки се избира некој нумерички или графички метод. Ако пак се избере втората комбинација, тоа значи дека се определуваме за солвер за диференцијални равенки. Во првиот случај се задаваат вредности за конверзијата на мали или одредени чекори, потоа се пресметува температурата од равенката (6), се пресметува брзинската константа и на крајот се пресметуваат вредностите за брзината на реакцијата на тие парови вредности за конверзија и температура. Со овие податоци се проследува избраната нумеричка или графичка процедура.

Со примена на солвер за диференцијални равенки пресметката е побрза и поедноставна, а може да се направат обиди за решенија со редуцирани изрази во смисла на тоа 1) дали односот на температурата во изразот за молската концентрација ќе влијае битно ако се земе како единица и 2) дали топлинскиот биланс може понатаму да се упрости со занемарување на $\Delta C_P(T - T_R)$ во изразот за топлина на реакцијата и сл. Еве ги коректните резултати добиени со примена на POLYMATH:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
V	0	0	1	1
X	0	0	0.1272604	0.1272604
To	953	953	953	953
FAo	1.31E-04	1.31E-04	1.31E-04	1.31E-04
T	953	883.96325	953	883.96325
CAo	0.0128	0.0128	0.0128	0.0128
k	0.0154871	3.721E-04	0.0154871	3.721E-04
R	1.982E-04	4.091E-06	1.982E-04	4.091E-06

ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user

[1] d(X)/d(V) = R/FAo

Explicit equations as entered by the user

[1] To = 953
[2] FAo = 0.000131
[3] T = (To-406*X)/(1+0.1544*X)
[4] CAo = 0.0128
[5] k = 10^((-18963/T)+(2*log(T))+12.130)
[6] R = k*CAo*(1-X)*To/T/(1+0.75*X)

Како што се гледа од резултатот, со адијабатска работа на реакторот со волумен од 1 m^3, со влезна температура од 680 ^oC и притисок од 1 atm, излезните конверзија и температура се:

– *излезна конверзија,* $X = 0{,}127$,

– *излезна температура,* $T = 884$ K (611^{o}C).

Ако пак се земе дека односот на температурите во изразот за молската концентрација е единица и ако топлинскиот биланс (6) се упрости на $T = T_o - 406\,X$, земајќи дека 0,15447 << 1,0, ќе се добие следниов резултат:

– *излезна конверзија,* $X = 0{,}154$,

– *излезна температура,* $T = 890$ K (617 ^{o}C).

Секако, оваа реакција не треба да се изведува адијабатски во еден реактор. Или треба да се примени загревање на реакционата смеса или пак серија од адијабатски цевни реактори со меѓузагревање. За вежбање да се види во литературата како се изведува овој процес!

Задача 14

Зависноста $X_{излез}(T)$ во изотермен CSTR и PFR

Реакцијата $A \leftrightarrows B$ се изведува изотермно истовремено и во CSTR и во PFR, секој со волуменско време $\tau = V/\upsilon_o = 1$ h.

Да се пресмета зависноста $X_{\text{излез}}(T)$ за секој реактор одделно за изотермна работа на различни температури во интервалот T = 273–353 K. Зависностите $X_{\text{излез}}(T)$ да се нацртаат заедно со зависноста $X^*(T)$ на ист график и да се направи избор на температура за изотермна работа на реакторите.

Другите потребни податоци се како во задачата 11:

$$\Delta H_r = -70000 \text{ kJ/kmol}; \quad K_{298\text{K}} = 20 \left(= \frac{C_B}{C_A} \right);$$

$$k = 5 \cdot 10^8 \exp(-50000/(R \cdot T))(\text{h}^{-1}); \ T\,(\text{K}); \ R = 8{,}3144 \text{ kJ/(kmol} \cdot \text{K)}.$$

Решение:

Реакцијата е реверзибилна од прв ред во двете насоки, брзинскиот израз е едноставен, па се очекува лесно користење на равенките за дизајн на двата реактора. Најнапред брзинскиот израз ќе го подготвиме преку конверзија, така што молските концентрации ќе ги изразиме преку конверзија:

$$(-r_A) = k(T)\left(C_A - \frac{C_B}{K(T)}\right); \tag{1}$$

$$C_A = C_{Ao}(1 - X); \quad C_B = C_{Ao} - C_A = C_{Ao}X; \tag{2}$$

$$(-r_A) = k(T)\left(C_{Ao}(1-X) - \frac{C_{Ao}X}{K(T)} \right);$$
$$(-r_A) = \frac{k(T)C_{Ao}}{K(T)}\left(K(T) - K(T)X - X\right). \tag{3}$$

Температурната зависност на брзинската константа е дадена, додека за рамнотежната треба да се одреди. Податоците ги земаме од задачата 11:

$$k(T) = 5 \cdot 10^8 \exp(-50000/(R \cdot T)) = 5 \cdot 10^8 \exp(-6014/T)\,(\mathrm{h}^{-1}), \quad (4)$$

$$K(T) = 20\exp\left[-28{,}252\frac{(T-298)}{T}\right]. \quad (5)$$

Сеедно е која форма од брзинскиот израз (3) ќе се користи во комбинација со равенките за дизајн. Кон овој израз се додаваат изразите (4) и (5).

Зависнос̄та $X_{излез}(T)$ за CSTR:

Ја пишуваме равенката за дизајн на CSTR (73) и ја комбинираме со изразот (3):

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X_{\text{излез}}}{(-r_A)_{\text{излез}}}; \quad X_{\text{излез}} \equiv X \equiv X_{CSTR}; \quad (6)$$

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X}{\dfrac{k(T)\,C_{Ao}}{K}(K(T) - K(T)X - X)};$$

$$\frac{V\,C_{Ao}}{F_{Ao}} = \tau = \frac{X \cdot K(T)}{k(T)(K(T) - K(T)X - X)};$$

$$X_{CSTR}(T) = \frac{k(T)K(T)\tau}{k(T)\tau + K(T) + k(T)K(T)\tau} \equiv \frac{k\,K\,\tau}{k\,\tau + K + k\,K\,\tau}.$$

За волуменско време, односно средно време на задржување од $\tau = 1$ h, се добива равенка подготвена за решавање:

$$X_{CSTR}(T) = \frac{k\,K}{k + K + k\,K}. \quad (7)$$

Равенката (7) се комбинира со температурните зависности на брзинската и рамнотежната константа и се решава во зададениот температурен интервал. Резултатите се дадени во табелата и на графикот што следат.

Зависнос̄та $X_{излез}(T)$ за PFR:

Ја пишуваме равенката за дизајн на PFR (58) и ја комбинираме со изразот (3):

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \int_0^{X_{\text{излез}}} \frac{dX}{(-r_A)} = \int_0^{X_{\text{излез}}} \frac{dX}{\frac{k(T)C_{Ao}}{K(T)}(K(T) - K(T)X - X)};$$

$$\frac{V}{F_{Ao}} C_{Ao} = \tau = \frac{K}{k} \int_0^{X_{\text{излез}}} \frac{dX}{(K - K \cdot X - X)}. \tag{8}$$

Интегрирањето на равенката (8) е едноставно. Изведено во назначените граници го дава следнов резултат:

$$\tau = \frac{K}{k(1+K)} \ln\left(\frac{K}{K - K \cdot X - X}\right);$$

$$X \equiv X_{PFR}(T) = \frac{K}{1+K}\left[1 - \exp\left(-\frac{k\,\tau(1+K)}{K}\right)\right]. \tag{9}$$

Равенката (9) ги вклучува температурните зависности на брзинската и рамнотежната константа и се решава за различни температури во зададениот интервал. За волуменско време, односно вкупно време на задржување од $\tau = 1$ h, равенката (9) добива поедноставен облик:

$$X_{PFR}(T) = \frac{K}{1+K}\left[1 - \exp\left(-\frac{k(1+K)}{K}\right)\right]. \tag{10}$$

Со цел да составиме табела со решенија во која ќе биде вклучена и рамнотежната конверзија, треба да го составиме изразот за нејзината температурна зависност. Користејќи го условот за рамнотежа, $(-r_A) = 0$, се добива:

$$K(T) \equiv K = \frac{C_B}{C_A} = \frac{C_{Ao} X^*}{C_{Ao}(1 - X^*)} \quad \Rightarrow \quad X^*(T) = \frac{K(T)}{1 + K(T)}. \tag{11}$$

Сега задаваме вредности за температурата, ги добиваме вредностите за брзинската и рамнотежната константа на таа температура и, согласно со равенките (7), (10) и (11), ги пресметуваме конверзиите на излезот од CSTR и од PFR и рамнотежната конверзија. Се составува табела со сите решенија и се црта график.

T (K)	k (T) израз (4)	K (T) израз (5)	X_{CSTR} равенка (7)	X_{PFR} равенка (10)	X^* равенка (11)
270	0,106	374,49	0,096	0,10	1
280	0,235	122,97	0,19	0,21	1
290	0,493	43,60	0,33	0,387	0,977
300	0,984	16,56	0,48	0,611	0,943
310	1,878	6,70	0,59	0,78	0,87
320	3,443	2,87	0,61	0,73	0,74
330	6,085	1,29	0,51	0,56	0,563
340	10,40	0,61	0,365	0,38	0,38
350	17,24	0,30	0,23	0,231	0,231

Од пресметаните вредности дадени во табелата се гледа дека: 1) рамнотежната конверзија опаѓа со температурата (реакцијата е егзотермна); 2) излезните конверзии од реакторите претставуваат зависности со максимум. Со зголемување на температурата излезните конверзии се приближуваат до рамнотежната; 3) максимумите за двата реактори се на различен пар вредности за температурата и конверзијата!

Наместо да цртаме график од податоците во табелата, пресметката ќе ја повториме со примена на солверот за диференцијални равенки од POLYMATH, при што диференцијалната равенка има улога да зададе чекор за промена на темпреатурата. Равенките (7), (10) и (11) и изразите (4) и (5) во програмата се додаваат како експлицитни изрази. Решенијата се добиваат веднаш. Подолу е даден извештајот со резултатите и програмата, како и графикот со зависностите $X_{\text{излез}}(T)$ и зависноста $X^*(T)$.

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0	0	70	70
T	273	273	343	343
K	265.84456	0.4912519	265.84456	0.4912519
k	0.1354456	0.1354456	12.141034	12.141034
XCSTR	0.119235	0.119235	0.6179525	0.3207204
R	0.9962525	0.3294225	0.9962525	0.3294225

To	273	273	273	273
B	0.1359551	0.1359551	36.855514	36.855514
XPFR	0.1266418	0.1266418	0.7815084	0.3294225

ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user

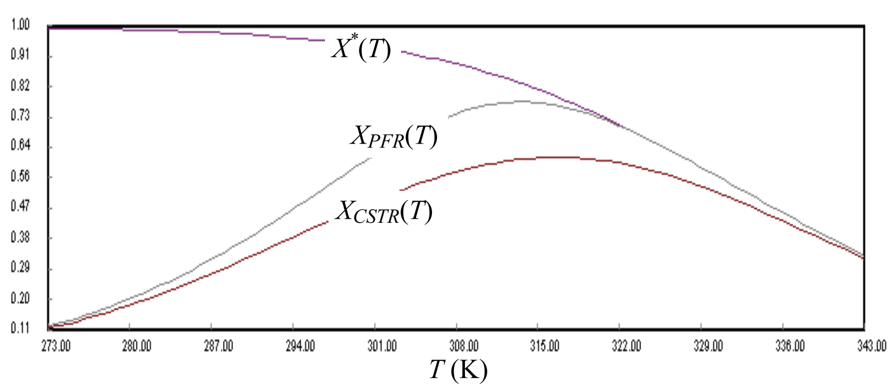
[1] d(T)/d(t) = 1

Explicit equations as entered by the user

[1] K = 20*exp(-28.252*(T-298)/T)
[2] k = 5*(10^8)*exp(-6014/T)
[3] XCSTR = k*K/(K+k+k*K)
[4] R = K/(1+K)
[5] To = 273
[6] B = k*(1+K)/K
[7] XPFR = (K/(1+K))*(1-exp(-B))

Comments

[2]	XCSTR = k*K/(K+k+k*K)	*izlezna konverzija od CSTR*
[3]	k = 5*(10^8)*exp(-6014/T)	*k e brzinskata konstanta*
[4]	K = 20*exp(-28.252*(T-298)/T)	*K e ramnoteznata konstanta*
[5]	R = K/(1+K)	*R e ramnoteznata konverzija*
[7]	XPFR = (K/(1+K))*(1-exp(-B))	*izlezna konverzija od PFR*



Забелешка: Зависностите $X_{излез}(T)$ на графикот не се операциони линии! Операционите линии за PFR се вертикалите $T = \text{const.}$ Со поврзувањето на излезните конверзии по секоја вертикала е добиена кривата $X_{PFR}(T)$. Кај CSTR секоја точка од $X_{CSTR}(T)$ е операциона точка!

Како што се гледа од сите резултати и од графикот, максимумите на кривите за зависноста на излезната конверзија од температурата се случуваат на:

$CSTR$: $X = 0{,}618$; $T = 316{,}8$ K,

PFR: $X = 0{,}781$; $T = 313{,}4$ K.

Ова би биле *избраните температури за изотермна работа на реакторите со исто волуменско време од* $\tau = 1$ h, што значи исто вкупно време на задржување кај PFR, односно исто средно време на задржување кај CSTR.

Задача 15

Споредба на волумени на адијабатски CSTR и адијабатски PFR потребни за иста излезна конверзија

Елементарна реакција во гасна фаза $A \leftrightarrows 2B$ се изведува и во CSTR и во PFR. Влезната смеса во реакторите е на температура од 300 K и се состои од 80% A и 20% инерти (mol/mol). Волуменскиот проток е $\upsilon_o = 100$ dm^3/min, а влезната концентрација на A, $C_{Ao} = 0{,}5$ mol/dm^3.

За постигнување на 90% од адијабатската рамнотежна конверзија да се определат:

а) волуменот на CSTR,

б) волуменсот на PFR.

Познати се и следниве потребни податоци:

– специфична топлина на A,

$C_{P,A} = 12$ (cal/mol)/K=50,21 (J/mol)/K;

– специфична топлина на B,

$C_{P,B} = 10$ (cal/mol)/K = 41,84 (J/mol)/K;

– специфична топлина на инертите,

$C_{P,I} = 15$ (cal/mol)/K = 62,76 (J/mol)/K;

– топлина на реакцијата на 300 K, $\Delta H_r = -75000$ (J/mol);

– рамнотежна константа на 300 K, $K_C = 70000$ (mol/dm^3);

– температурна зависност на брзинската константа на правата реакција,

$$k_1 = 6{,}567 \cdot \exp(-1023 / T) \ (\text{min}^{-1});\ T(\text{K}) .$$

Решение:

Заеднички за двата типа реактори се брзинскиот израз комбиниран со стехиометријата, рамнотежната конверзија како зависност од температурата, топлинските карактеристики и топлинскиот биланс:

Брзински израз:

$$(-r_A)=k_1(C_A-\frac{C_B^2}{K}) \tag{1}$$

Стехиометриска таблица:

	F_{io}	$F_i(\xi)$	$F_i(X)$	$C_i(X)=F_i(X)/\upsilon(X)$
A	F_{Ao}	$F_A=F_{Ao}-\xi$	$F_{Ao}(1-X)$	$C_A=\frac{F_A(X)}{\upsilon(X)}$ $C_A=C_{Ao}\frac{(1-X)}{(1+0{,}8X)}$
B	0	$F_B=2\xi$	$2F_{Ao}X$	$C_B=\frac{F_B(X)}{\upsilon(X)}$ $C_B=2C_{Ao}\frac{X}{(1+0{,}8X)}$
I	$F_I=F_{Ao}\theta_I$ $=0{,}25F_{Ao}$	$0{,}25F_{Ao}$	$0{,}25F_{Ao}$	$C_I=\frac{F_I}{\upsilon(X)}$ $C_I=C_{Ao}\frac{0{,}25}{(1+0{,}8X)}$
Σ	F_{To}=1,25F_{Ao}		$F_T=$ $1{,}25\,F_{Ao}(1+0{,}8X)$	$C_T=1{,}25C_{Ao}=C_{To}$

$\theta_B=0$; $\theta_I=F_I/F_{Ao}=y_I/y_{Ao}=20/80=0{,}25$;
$F_{Ao}X=F_{Ao}-F_A=\xi$;
$\upsilon=\upsilon_o(1+\varepsilon X)T/T_o$;
$\varepsilon=y_{Ao}(\Sigma\nu_i/(-\nu_A))=0{,}8(2-1)/(-(-1))=0{,}8$; $T/T_o\approx 1{,}0$;
$\upsilon=\upsilon_o(1+0{,}8X)$

Протоци на влезната смеса:

$$F_{Ao}=C_{Ao}\upsilon_o=0{,}5\cdot 100=50\ \text{mol/min}$$

$$F_I=\theta_I F_{Ao}=0{,}25\cdot 50=12{,}5\,\text{mol/min}$$

Комбинација кинеtика+сtехиомеtрија:

$$(-r_A)=k_1(T)\left(C_{Ao}\,\frac{(1-X)}{(1+0{,}8X)}-\frac{4\,C_{Ao}^2X^2}{K(T)(1+0{,}8X)^2}\right)\ (\text{mol/dm}^3)/\text{min}$$

$$C_{Ao}=0{,}5\ \text{mol/dm}^3$$

$$(-r_A)=0{,}5\cdot k_1(T)\left(\frac{(1-X)}{(1+0{,}8X)}-\frac{2\,X^2}{K(T)(1+0{,}8X)^2}\right)\ (\text{mol/dm}^3)/\text{min} \qquad (2)$$

Рамноtежна конверзија:

$$(-r_A)=0=0{,}5\cdot k_1(T)\left(\frac{(1-X)}{(1+0{,}8X)}-\frac{2\,X^2}{K(T)(1+0{,}8X)^2}\right)$$

$$(2+0{,}8K)X_{\text{рамн}}^2+(0{,}2K)\,X_{\text{рамн}}-K=0 \qquad (3)$$

Темpераtурна зависносt на рамноtежнаtа консtанtа:

$$K(T)=K(300)\exp\left(\frac{\Delta H_r}{R}\left(\frac{1}{300}-\frac{1}{T}\right)\right);\ R=8{,}314\,\text{J/(mol}\cdot\text{K)}$$

$$\Delta H_r\approx-75000\ \text{J/mol} \qquad (4)$$

$$K(T)=70000\exp\left(-30\,\frac{(T-300)}{T}\right)\ (\text{mol/dm}^3)$$

Тоpлински караktерисtики:

$$\Delta C_P=2C_{P,B}-C_{P,A}=2\cdot 41{,}84-50{,}21=33{,}47\ \text{J/(mol}\cdot\text{K)}$$

$$\Sigma\theta_iC_{P,i}=C_{P,A}+0{,}25C_{P,I}=50{,}21+0{,}25\cdot 62{,}76=65{,}9\ \text{J/(mol}\cdot\text{K)}$$

$$\Delta H_r(T)=\Delta H_r(300)+\int_{300}^{T}\Delta C_P dT=-75000+33{,}47(T-300)\approx-75000\ \text{J/mol}$$

Тоpлински биланс:

Со средни вредности на топлината на реакцијата и на топлинските капацитети, топлинскиот биланс за адијабатска работа (95) е ист за двата типа реактори:

$$T-T_o=\frac{-\Delta H_r}{\Sigma\theta_iC_{Pi}}X \quad\Rightarrow\quad T-T_o=\frac{-(-75000)}{65{,}9}X$$

$$T=T_o+1138\,X\ \Rightarrow\ T=300+1138\,X \qquad (5)$$

Адијабатска оперициона линија и $X_{рамн}(T)$:

Се задаваат вредности за температурата и се пресметуваат рамнотежната константа со изразот (4), рамнотежната конверзија со равенката (3) и адијабатската конверзија со равенката (5). Се добиваат следниве резултати:

T (K)	300	400	500	600	700	800
$K(T)$	70000	38,716	0,4301	0,0214	0,0025	0,0005
$X_{рамн.}$	1,0	0,972	0,410	0,10	0,035	0,001
X_{EB}	0	0,0878	0,1757	0,2632	0,3515	–

Од табелата се гледа дека пресекот на зависностите $X_{EB}(T)$ и $X_{рамн.}(T)$ е помеѓу 500 и 600 K. Ако се нацрта оваа зависност, во пресекот ќе се прочита следново:

$$X_{рамн.,ад} = 0{,}22;\ T = 550\ \text{K}.$$

Истото решение, побрзо и поточно, ќе го добиеме со примена на POLYMATH:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0	0	300	300
T	300	300	900	900
K	7.0E+04	1.443E-04	7.0E+04	1.443E-04
C	1.12E+05	4.0002308	1.12E+05	4.0002308
D	1.588E+10	0.0011543	1.588E+10	0.0011543
Xramn	0.9999841	0.0084861	0.9999841	0.0084861
XEB	0	0	0.5272408	0.5272408

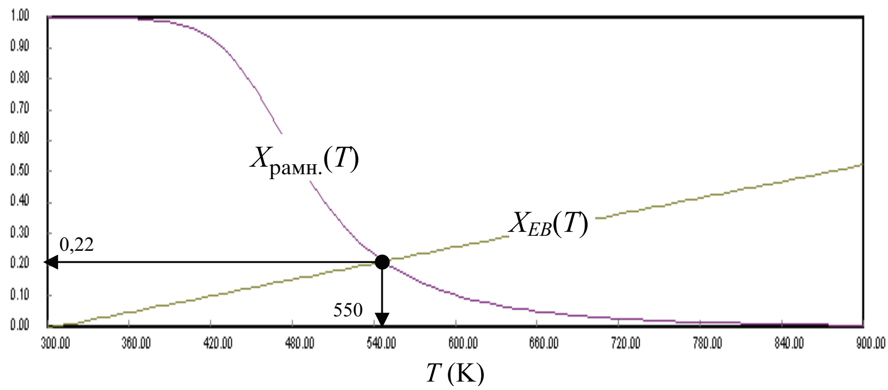
ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user

```
[1] d(T)/d(t) = 2
```

Explicit equations as entered by the user

```
[1] K = 70000*exp(-30*(T-300)/T)
[2] C = 2*(2+0.8*K)
[3] D = ((0.2*K)^2)+(4*K*(2+0.8*K))
[4] Xramn = (-0.2*K+(D^0.5))/C
[5] XEB = (T-300)/1138
```



Излезната конверзија за која ќе се пресметува волуменот на реакторите е 90% од рамнотежната адијабатска конверзија:

$$X_{излез} = 0{,}9 \cdot X_{рамн.,ад} = 0{,}9 \cdot 0{,}22 = 0{,}2.$$

Вредноста на излезната температура за конверзија $X = 0{,}2$ се пресметува од топлинскиот биланс (5):

$$T_{излез} = 300 + 1138 \cdot 0{,}2 = 527{,}8 \text{ K}.$$

а) *Волумен на CSTR*

Во равенката за дизајн на CSTR (равенката (73)):

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X_{излез}}{(-r_A)_{излез}} \tag{6}$$

ќе замениме нумеричка вредност за молскиот проток на реактантот на влезот во реакторот; за излезната конверзија ќе ја замениме вредноста $X_{излез} = 0{,}2$ и ќе пресметаме нумеричка вредност за брзината на реакцијата во услови на излезот, согласно со равенката (2):

$$X = 0{,}2;\ T = 527{,}8\,\text{K};\ k = 0{,}945\,\text{min}^{-1};\ K = 0{,}167\,\text{mol/dm}^3;$$

$$(-r_A) = 0{,}5 \cdot 0{,}945\left(\frac{(1-0{,}2)}{(1+0{,}8\cdot 0{,}2)} - \frac{2\cdot 0{,}2^2}{0{,}167(1+0{,}8\cdot 0{,}2)^2}\right);$$

$$(-r_A) = 0{,}157\,(\text{mol/dm}^3)/\text{min}.$$

За волуменот на реакторот за $X_{излез}$ = 0,2 се добива следнава вредност:

$$V_{CSTR} = 50\,\text{mol/min}\frac{0{,}2}{0{,}157\,(\text{mol/dm}^3)/\text{min}} = 63{,}7\,\text{dm}^3.$$

б) *Волумен на PFR*

Во равенката за дизајн на цевен реактор, на PFR (равенката (58)),

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \int_0^{0,2} \frac{dX}{(-r_A)} \tag{7}$$

се заменува брзинскиот израз (2) и интегралот се решава со помош на равенката на топлинскиот биланс (5). Но наместо да потрошиме време за нумеричка интеграција на равенката (7), ќе се определиме за солверот за диференцијални равенки од софтверскиот пакет POLYMATH. Во програмата ќе ја внесеме диференцијалната форма на равенката (7) и сите други потребни експлицитни изрази. Решението ќе го добиеме брзо и точно:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
V	0	0	51	51
X	0	0	0.2002026	0.2002026
T	300	300	527.83058	527.83058
K	7.0E+04	0.1664894	7.0E+04	0.1664894
C	1.12E+05	4.266383	1.12E+05	4.266383
D	1.588E+10	1.4217236	1.588E+10	1.4217236
Xramn	0.9999841	0.2716734	0.9999841	0.2716734
XEB	0	0	0.2002026	0.2002026
FAo	50	50	50	50
k1	0.2169816	0.2169816	0.9454779	0.9454779
R	0.1084908	0.1084908	0.2744325	0.1567896
VCSTR	0	0	63.844343	63.844343
Y	9.217373	3.6438831	9.217373	6.3779728

ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user

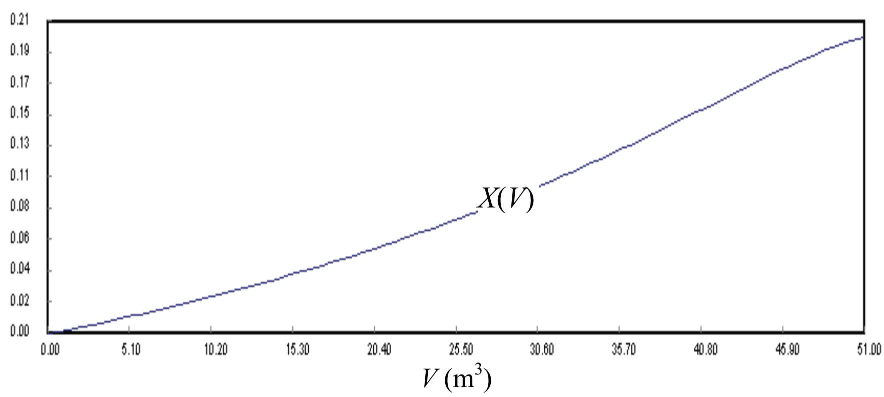
[1] d(X)/d(V) = R/FAo

Explicit equations as entered by the user

```
[1]  T = 300+1138*X
[2]  K = 70000*exp(-30*(T-300)/T)
[3]  C = 2*(2+0.8*K)
[4]  D = ((0.2*K)^2)+(4*K*(2+0.8*K))
[5]  Xramn = (-0.2*K+(D^0.5))/C
[6]  XEB = (T-300)/1138
[7]  FAo = 50
[8]  k1 = 6.567*exp(-1023/T)
[9]  R = 0.5*k1*(((1-X)/(1+0.8*X))-(2*(X^2)/K/((1+0.8*X)^2)))
[10]  VCSTR = FAo*X/R
[11]  Y = 1/R
```

Потребниот волумен на PFR за $X_{\text{излез}} = 0{,}2$ е $V_{PFR} = 51\ \text{dm}^3$.

Еве како се менувала конверзијата надолж PFR:

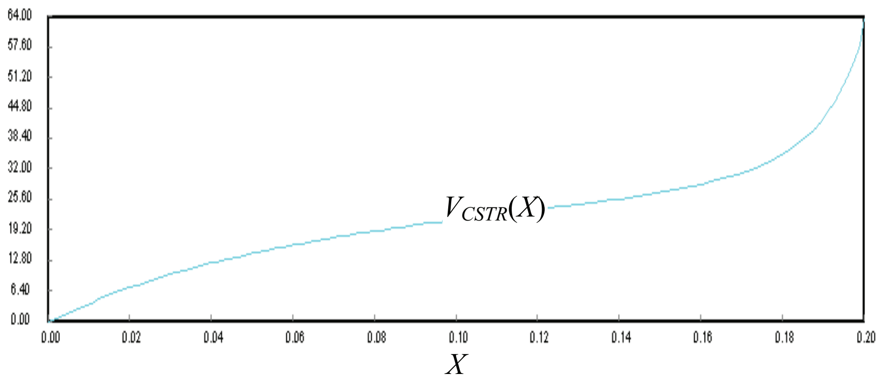


Ако се споредат волумените на двата реактора, за иста влезна смеса и иста излезна конверзија се добива дека потребниот волумен на PFR е помал од волуменот на CSTR:

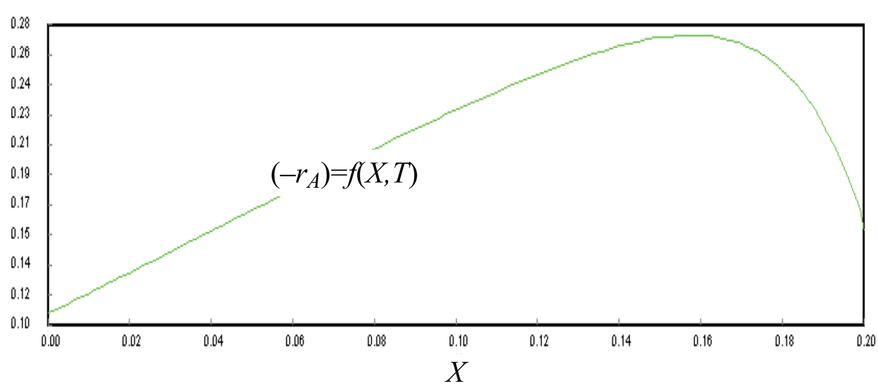
$$V_{PFR} = 51\ \text{dm}^3 < V_{CSTR} = 63{,}84\ \text{dm}^3.$$

Сега се прашуваме: Дали за некоја друга вредност на излезната конверзија потребниот волумен на CSTR можеби би бил помал од PFR?

Како што се гледа од извештајот, во иста програма можеме да ја напишеме и пресметката на волуменот на CSTR: тоа е само уште една дополнителна алгебарска равенка. На следниов график е претставена зависноста за $V_{CSTR}(X)$:



Како што се гледа од графикот, бидејќи реакцијата е егзотермна и изведена во адијабатски услови, волуменот на CSTR многу ќе зависи од излезната конверзија! За да се лоцира наглиот пораст на волуменот на CSTR со порастот на излезната конверзија, ќе го прикажеме и графикот за зависноста на брзината на реакцијата од конверзијата (се разбира во адијабатски услови, согласно со податоците од извештајот од POLYMATH поместен погоре):



Резултатот е дека, ако се избере излезна конверзија која одговара на максимумот на кривата за брзината, волуменот што ќе се пресмета за CSTR ќе биде помал од волуменот на PFR за истата излезна конверзија:

$$(-r_A)_{\max} = 0{,}2744\ (\mathrm{mol/dm^3})/\mathrm{min};\ X = 0{,}158;\ T = 478{,}56\ \mathrm{K};$$

$$V_{CSTR} = 28{,}59\ \mathrm{dm^3} < V_{PFR} = 42{,}05\ \mathrm{dm^3}.$$

Задача 16

Серија CSTR–PFR и PFR–CSTR за иста излезна конверзија

Иреверзибилна реакција со кинетика од втор ред, на пример $(-r_A) = k\,C_A^2$, со константен вкупен број молови, треба да се изведе во серија од еден CSTR и еден PFR. Реакторите се со волумени со сооднос:

а) $V_{CSTR}/V_{PFR} = 10$;   **б)** $V_{CSTR}/V_{PFR} = 1{,}0$.

Ако концентрацијата на A во влезната струја, C_{Ao}, е единична, да се покаже кој редослед на реакторите ќе бара *помал вкупен волумен, за двата случаја, за постигнување на 90% конверзија на реактантот*.

Решение:

Најнапред во брзинскиот израз молската концентрација на реактанот се заменува преку конверзија:

$$(-r_A) = k\,C_A^2 = k\,C_{Ao}^2(1-X)^2 = k\,(1-X)^2\,. \qquad (1)$$

За секоја серија на реакторите ќе се комбинираат брзинскиот израз (1) и равенката за дизајн на поединечен реактор.

Забелешка*:* равенката за дизајн на PFR ќе се решава со примена на табличен интеграл.

а) $V_{CSTR}/V_{PFR} = 10$

1) *Серија PFR–CSTR*

$$\frac{V_{PFR}}{F_{Ao}} = \int_0^{X_1} \frac{dX}{(-r_A)} = \int_0^{X_1} \frac{dX}{k(1-X)^2}$$

$$V_{PFR}\,\frac{k}{F_{Ao}} = \frac{X_1}{(1-X_1)} \;\Rightarrow\; V_{PFR} = \frac{F_{Ao}}{k}\,\frac{X_1}{(1-X_1)} \qquad (2)$$

$$\frac{V_{CSTR}}{F_{Ao}} = \frac{(X_2 - X_1)}{k(-r_A)_2} = \frac{(X_2 - X_1)}{k(1-X_2)^2}$$

$$X_2 = 0{,}9 \quad \Rightarrow \quad V_{CSTR}\frac{k}{F_{Ao}} = (90 - 100X_1)$$

$$V_{CSTR} = \frac{F_{Ao}}{k}(90 - 1000X_1) \tag{3}$$

$$V_{CSTR} = 10V_{PFR}$$

$$\frac{F_{Ao}}{k}(90 - 100X_1) = 10\frac{F_{Ao}}{k}\frac{X_1}{(1 - X_1)} \quad \Rightarrow \quad X_1 = 0{,}6837 \tag{4}$$

Откако е пресметана конверзијата помеѓу двата реактора, ги пресметуваме волумените на секој реактор поединечно и на серијата:

– израз (2): $V_{PFR} = \frac{F_{Ao}}{k}\frac{0{,}6837}{(1 - 0{,}6837)} = 2{,}16\frac{F_{Ao}}{k}$

– израз (3): $V_{CSTR} = \frac{F_{Ao}}{k}(90 - 100 \cdot 0{,}6837) = 21{,}6\frac{F_{Ao}}{k}(= 10V_{PFR})$

– вкупен волумен на реакторите:

$$(V_{PFR} + V_{CSTR}) = 23{,}76\frac{F_{Ao}}{k}\,. \tag{5}$$

Серијата PFR–CSTR е претставена низ равенките и решенијата (2)–(5). Ако замислиме единични вредности за влезниот молски проток на реактантот и за брзинската константа, тогаш вкупниот потребен волумен на оваа серија за постигнување 90% конверзија на реактантот би бил 23,76.

2) *Серија CSTR–PFR*

$$\frac{V_{CSTR}}{F_{Ao}} = \frac{X_1}{k(-r_A)_1} = \frac{X_1}{k(1 - X_1)^2}$$

$$V_{CSTR}\frac{k}{F_{Ao}} = \frac{X_1}{(1 - X_1)^2} \quad \Rightarrow \quad V_{CSTR} = \frac{F_{Ao}}{k}\frac{X_1}{(1 - X_1)^2} \tag{6}$$

$$\frac{V_{PFR}}{F_{Ao}} = \int_{X_1}^{X_2}\frac{dX}{(-r_A)} = \int_{X_1}^{X_2}\frac{dX}{k(1 - X)^2}$$

$$V_{PFR}\frac{k}{F_{Ao}}=\frac{(X_2-X_1)}{(1-X_2)(1-X_1)} \Rightarrow V_{PFR}=\frac{F_{Ao}}{k}\frac{(X_2-X_1)}{(1-X_2)(1-X_1)} \quad (7)$$

$$V_{CSTR}=10V_{PFR}$$

$$\frac{V_{CSTR}}{V_{PFR}}=10=\frac{X_1(1-X_2)(1-X_1)}{(1-X_1)^2(X_2-X_1)}$$

Решението на оваа квадратна равенка е:

$$X_2=0{,}9 \quad \Rightarrow \quad X_1=0{,}845. \qquad (8)$$

Волумените на поединечните реактори и вкупниот волумен на серијата се:

– израз (6): $V_{CSTR}=\dfrac{F_{Ao}}{k}\dfrac{0{,}845}{(1-0{,}845)^2}=35{,}17\dfrac{F_{Ao}}{k}$

– израз (7): $V_{PFR}=\dfrac{F_{Ao}}{k}\dfrac{(0{,}9-0{,}845)}{(1-0{,}9)(1-0{,}845)}=3{,}517\dfrac{F_{Ao}}{k}$

– вкупен волумен на реакторите:

$$(V_{CSTR}+V_{PFR})=38{,}687\frac{F_{Ao}}{k}. \qquad (9)$$

Серијата CSTR–PFR е претставена низ равенките и решенијата (6)–(9). Со замислени единични вредности за влезниот молски проток на реактантот и за брзинската константа вкупниот потребен волумен на оваа серија за постигнување 90% конверзија би бил 38,687.

Од споредбата на резултатите за двете серии се гледа дека редоследот на реакторите има влијание врз вкупниот потребен волумен за ист излезен ефект. Иако односот на волумените на реакторите ќе остане ист, тие ќе бидат помали за серијата PFR–CSTR, односно поголеми за серијата CSTR–PFR!

б) $V_{CSTR}/V_{PFR}=1{,}0$

И за овој однос на волумените на реакторите, со иста постапка како што е изведено решението под а), за $V_{CSTR}/V_{PFR}=10$, се добиени следниве резултати:

1) *Серија PFR–CSTR*

$$-\ V_{PFR} = \frac{F_{Ao}}{k}\frac{0{,}845}{(1-0{,}845)} = 5{,}5\frac{F_{Ao}}{k}$$

$$-\ V_{CSTR} = \frac{F_{Ao}}{k}(90-100\cdot 0{,}845) = 5{,}5\frac{F_{Ao}}{k}(=V_{PFR})$$

– вкупен волумен на реакторите:

$$(V_{PFR}+V_{CSTR}) = 11\frac{F_{Ao}}{k}\,.$$

2) *Серија CSTR–PFR*

$$-\ V_{CSTR} = \frac{F_{Ao}}{k}\frac{0{,}684}{(1-0{,}684)^2} = 6{,}85\frac{F_{Ao}}{k}$$

$$-\ V_{PFR} = \frac{F_{Ao}}{k}\frac{(0{,}9-0{,}684)}{(1-0{,}9)(1-0{,}684)} = 6{,}85\frac{F_{Ao}}{k}$$

– вкупен волумен на реакторите:

$$(V_{CSTR}+V_{PFR}) = 13{,}7\frac{F_{Ao}}{k}\,.$$

Со споредба на резултатите, и во овој случај на еднакви по волумен реактори, се гледа дека редоследот на реакторите исто така има влијание врз вкупниот потребен волумен: помал е за серијата PFR–CSTR.

Ако се споредат сите резултати, се констатира следново: излезен ефект од 90% конверзија на реактантот со најмал потребен вкупен волумен се постигнува со серија еднакви по волумен реактори со редослед PFR–CSTR, додека најголемиот потребен волумен се добива кога серијата е составена од различни по големина реактори со редослед CSTR–PFR.

Според тоа, *влијание врз вкупниот потребен волумен за ист излезен ефект од сериите, за иста реакција изведена под исти услови, имаат и редоследот и големината на поединечните реактори! Разгледуваната реакција е со кинетика од втор ред!* Одговорот за добиените резултати очигледно треба да се бара во кинетичкото однесување на системот.

Задача 17

Автокаталитичка реакција во CSTR, PFR и во PFR со рециркулација

Автокаталитичка реакција во течна фаза, $A \rightarrow B + \ldots$, се случува изотермно и поединечно во CSTR, PFR и PFR со рециркулација. Познати се следниве податоци:

– брзински израз и брзинска константа: $(-r_A) = k\,C_A C_B$ и $k = 0{,}002$ (l/mol)/s,

– волуменски проток на влезот во реакторот (свежа струја): $\upsilon_o = 0{,}5$ l/s,

– влезна концентрација на *A*: $C_{Ao} = 1{,}5$ mol/l,

– влезна концентрација на *B*: $C_{Bo} = 0$.

За излезна конверзија на реактантот *A* од 90% да се пресметаат:

а) потребниот волумен на еден CSTR,

б) потребниот волумен на PFR без рециркулација,

в) минималниот волумен на PFR со рециркулација.

Решение:

а) Равенката за дизајн на CSTR преку молски концентрации (76), применета на разгледуваната реакција во течна фаза, ќе изгледа вака:

$$\frac{V_{CSTR}}{\upsilon_o} = \frac{C_{Ao} - C_{A,\text{излез}}}{(-r_A)_{\text{излез}}} = \frac{C_{Ao} - C_{A,\text{излез}}}{k\,C_{A,\text{излез}} C_{B,\text{излез}}}. \tag{1}$$

Треба да се определат нумеричките вредности на концентрациите на *A* и *B* на излезот од реакторот и да се заменат во равенката за дизајн (1). За тоа пак е потребна релација помеѓу концентрацијата на реактантот и продуктот, односно стехиометриска таблица. Пресметките се следните:

$$F_A = F_{Ao} - \xi \;\Rightarrow\; \xi = F_{Ao} - F_A$$
$$F_B = F_{Bo} + \xi = 0 + (F_{Ao} - F_A)$$

$$C_A = \frac{F_A}{\upsilon}; \quad \upsilon_o = \upsilon = \text{const.}$$

$$C_B = \frac{F_B}{\upsilon} = \frac{F_{Ao}}{\upsilon} - \frac{F_A}{\upsilon} = C_{Ao} - C_A$$

$$C_{Ao} = 1{,}5\,\text{mol/l}; \quad C_{A,\text{излез}} = C_{Ao}(1 - X_{\text{излез}})$$

$$= 1{,}5(1 - 0{,}9) = 0{,}15\,\text{mol/l}$$

$$C_{Bo} = 0; \quad C_{B,\text{излез}} = C_{Ao} - C_{A,\text{излез}}$$

$$= 1{,}5 - 0{,}15 = 1{,}35\,\text{mol/l}$$

$$\frac{V_{CSTR}}{\upsilon_o} = \frac{C_{Ao} - C_{A,\text{излез}}}{k\,C_{A,\text{излез}} C_{B,\text{излез}}} = \frac{1{,}5 - 0{,}15}{0{,}002 \cdot 0{,}15 \cdot 1{,}35} = \frac{V_{CSTR}}{0{,}5}$$

$$V_{CSTR} = 1675 \text{ литри}.$$

б) Равенката за дизајн на PFR преку молски концентрации во интегрален облик, применета на разгледуваната реакција, ќе изгледа вака:

$$\frac{V_{PFR}}{\upsilon_o} = -\int_{C_{Ao}}^{C_{A,\text{излез}}} \frac{dC_A}{(-r_A)} = -\int_{C_{Ao}}^{C_{A,\text{излез}}} \frac{dC_A}{k\,C_A C_B} = -\int_{C_{Ao}}^{C_{A,\text{излез}}} \frac{dC_A}{k\,C_A (C_{Ao} - C_A)}. \quad (2)$$

Со извршување на интегрирањето на равенката (2) во назначените граници се добива следниов резултат:

$$V_{PFR} = \frac{\upsilon_o}{k\,C_{Ao}} \ln \frac{C_{Ao}(C_{Ao} - C_{A,\text{излез}})}{C_{A,\text{излез}}(C_{Ao} - C_{Ao})} \to \infty .$$

Како што се гледа од равенката (2) или од нејзиното решение, интегралот $\to \infty$! За да се избегне вакво решение, но и за да започне реакцијата во PFR, мора во влезната струја во реакторот да се додава макар и минимална количина на продуктот B. Ова, од друга страна, имплицира дека волуменот на PFR со кој ќе се постигне излезна конверзија на реактантот од 90% ќе зависи од додаваната количина продукт (молската концентрација на продуктот е во брзинскиот израз!). Според тоа, влезната струја во реакторот ќе го содржи и продуктот, а неговата концентрација ќе се изрази вака:

$$C_B = C_{Bo} + (C_{Ao} - C_A).$$

Сега равенката (2) ќе изгледа вака:

$$\frac{V_{PFR}}{\upsilon_o} = -\int_{C_{Ao}}^{C_{A,\text{излез}}} \frac{dC_A}{k\,C_A[C_{Bo} + (C_{Ao} - C_A)]}. \tag{3}$$

Со аналитичко решение на интегралот во равенката (3) се добива:

$$V_{PFR} = \frac{\upsilon_o}{k\,(C_{Bo} + C_{Ao})} \ln \frac{C_{Ao}[C_{Bo} + (C_{Ao} - C_{A,\text{излез}})]}{C_{A,\text{излез}} C_{Bo}}. \tag{4}$$

Во решението (4) се заменуваат нумерички вредности за υ_o, k, C_{Ao} и $C_{A,\text{излез}}$, се задаваат различни вредности за C_{Bo} и се пресметуваат различни вредности за потребниот волумен на PFR. Резултатите се дадени во следнава табела:

C_{Bo} (mol/l)	V_{PFR} (литри)
0,0015	1516
0,01	1194
0,015	1124
0,05	909
0,11	760

Како што се гледа од добиените резултати, со зголемување на концентрацијата на продуктот во влезната струја, C_{Bo}, се намалува потребниот волумен на PFR. Сега се поставува прашањето: Дали продуктот да се додава во реакторот со влезната струја или пак да се примени PFR со рециркулација, кога со рециркулатот ќе ја имаме потребната количина *B* на влезот во реакторот?

За споредба со аналитичкото решение, равенката за дизајн на PFR во диференцијален облик:

$$\frac{dC_A}{dV} = -\frac{(-r_A)}{\upsilon_o},$$

применета за разгледуваната реакција:

$$\frac{dC_A}{dV} = -\frac{1}{\upsilon_o} k\, C_A [C_{Bo} + (C_{Ao} - C_A)], \qquad (5)$$

ќе ја решиме со примена на солвер за диференцијални равенки. На овој начин побрзо се доаѓа до различните решенија веќе прикажани во табелата. Равенката (5) би се решавала за граничните услови:

$$V = 0,\ C_A = C_{Ao}\,;\ V = V_{PFR},\ C_A = C_{A,\text{излез}}\,.$$

Еве како изгледа примената на солверот за диференцијални равенки од POLYMATH за C_{Bo} = 0,01 mol/l:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
V	0	0	1194	1194
Ca	1.5	0.1504708	1.5	0.1504708
vo	0.5	0.5	0.5	0.5
k	0.002	0.002	0.002	0.002
Cao	1.5	1.5	1.5	1.5
Cbo	0.01	0.01	0.01	0.01
R	3.0E-05	3.0E-05	0.0011399	4.091E-04

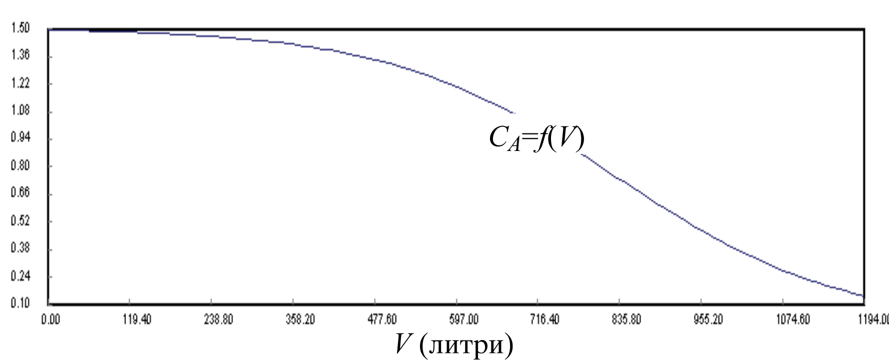
ODE Report (RKF45)

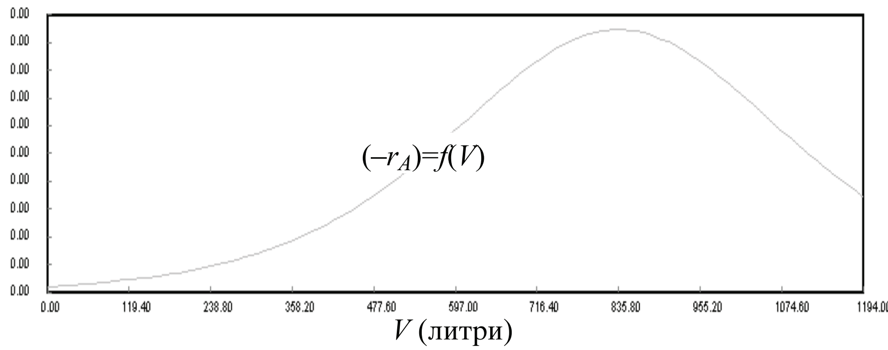
Differential equations as entered by the user

[1] d(Ca)/d(V) = -(1/vo)*k*Ca*(Cbo+(Cao-Ca))

Explicit equations as entered by the user

[1] vo = 0.5
[2] k = 0.002
[3] Cao = 1.5
[4] Cbo = 0.01
[5] R = k*Ca*(Cbo+(Cao-Ca))





в) Да се пресмета *минимален волумен* на PFR со рециркулација значи да се определи *оптимален рециркулационен однос* R. Математичката процедура подразбира диференцирање на равенката за дизајн на овој тип PFR и користење на условот за минимум. Наместо ова, волуменот на PFR со рециркулација ќе го пресметаме со различни вредности за рециркулациониот однос и, на крајот, преку анализа на зависноста $V(R)$, ќе се процени кој е оптимален.

Бидејќи треба да изведеме повеќе решенија, ќе ја користиме равенката за дизајн на PFR со рециркулација во диференцијален облик (65), за чие решавање ќе се определиме за солверот за диференцијални равенки од POLYMATH. Значи, ја решаваме равенката:

$$-\frac{dC_A}{dV} = \frac{(-r_A)}{\upsilon_o(1+R)}. \qquad (6)$$

За тоа е потребно да се дефинира концентрацијата на влезот во реакторот, C_{A1}, а таа пак зависи од рециркулациониот однос. За секое решение ќе ја менуваме вредноста на C_{A1} согласно со зададената вредност за R. За оваа процедура ќе го користиме изразот (67):

$$C_{A1} = \frac{C_{Ao} + R\,C_{A3}}{(1+R)}. \qquad (7)$$

Граничните услови за решавање на равенката (6) се:

$$V = 0,\ C_A = C_{A1};\ V = V_{PFR,R},\ C_A = C_{A,\text{излез}} = C_{A3} = C_{A2} = 0{,}15\,\text{mol/l}.$$

На пример, за R = 1,0 концентрацијата на влезот во реакторот ќе биде:

$$C_{A1} = \frac{1{,}5 + 1 \cdot 0{,}15}{(1+1)} = 0{,}825\,\mathrm{mol/l},$$

додека излезната концентрација $C_{A,\text{излез}} = 0{,}15$ mol/l ќе се постигне со волумен на реакторот од $V_{PFR,R} = 799{,}3$ литри.

Ова решение е дадено подолу заедно со графички приказ на зависностите $C_A = f(V)$ и $(-r_A) = f(V)$, додека решенијата за другите рециркулациони односи се претставени потоа табеларно и графички како зависност $V(R)$.

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
V	0	0	799.2	799.2
Ca	0.825	0.1500399	0.825	0.1500399
vo	0.5	0.5	0.5	0.5
k	0.002	0.002	0.002	0.002
Cao	1.5	1.5	1.5	1.5
r	0.0011138	4.051E-04	0.0011249	4.051E-04
R	1	1	1	1
Ca2	0.15	0.15	0.15	0.15
Ca1	0.825	0.825	0.825	0.825

ODE Report (RKF45)

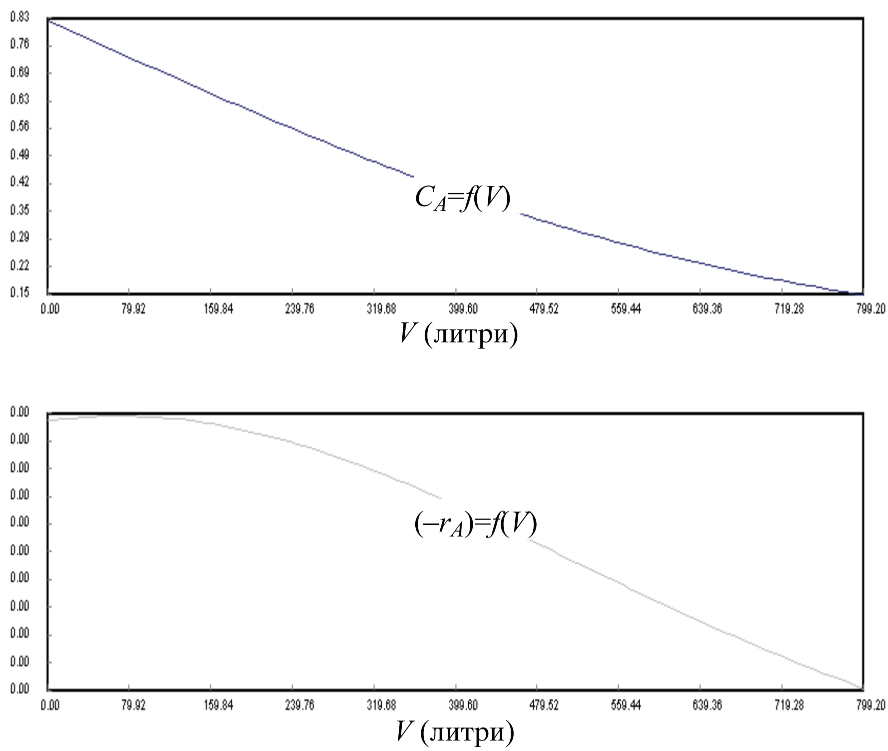
Differential equations as entered by the user

[1] d(Ca)/d(V) = -r/(vo*(1+R))

Explicit equations as entered by the user

[1] vo = 0.5
[2] k = 0.002
[3] Cao = 1.5
[4] r = k*Ca*(Cao-Ca)
[5] R = 1
[6] Ca2 = 0.15
[7] Ca1 = (Cao+R*Ca2)/(1+R)

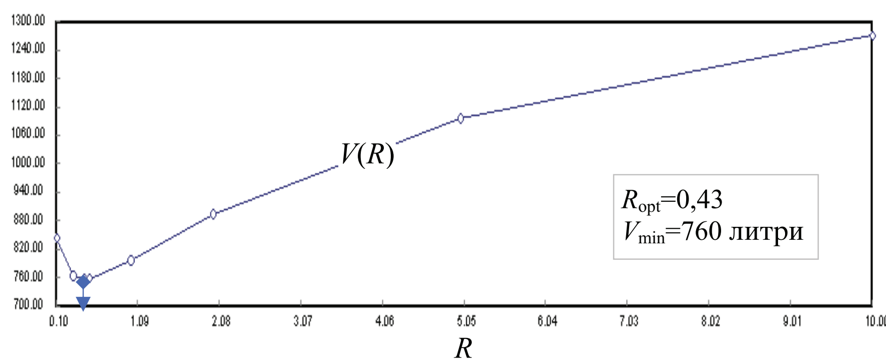
Ако се споредат графиците за промена на брзината на реакцијата надолж реакторот, ќе се констатира дека во случајот со PFR без рециркулација абнормалната кинетика на реакцијата е поизразена. Во случајот со PFR со рециркулација тој ефект е помалку изразен, бидејќи стартот на реакцијата во реакторот е во близина на максимумот на оваа крива (пониска е концентрацијата на реактантот, а повисока е на продуктот). Со зголемување на рециркулациониот однос брзината на реакцијата доаѓа во областа по максимумот, што значи дека само ќе опаѓа со опаѓањето на концентрацијата на реактантот! Овие ефекти можат да се проверат со секое решение со нов рециркулационен однос.



Графички ӣриказ на зависносӣиӣе $C_A = f(V)$ и $(-r_A) = f(V)$ за PFR со рециркулација $R = 1$

Добиените решенија за различни рециркулациони односи, како и зависноста $V(R)$, се претставени во долната табела односно во графикот:

R	C_{Ao}	$C_{A,\text{излез}} = C_{A2}$	C_{A1}	V (литри)
0,1	1,5	0,15	1,377	845,7
0,3	1,5	0,15	1,188	765,7
0,43	1,5	0,15	1,094	760
0,5	1,5	0,15	1,05	761,15
1,0	1,5	0,15	0,825	799,2
2,0	1,5	0,15	0,6	895,9
5,0	1,5	0,15	0,375	1098
10	1,5	0,15	0,273	1273
100	1,5	0,15	0,163	1562



Како што се гледа, потребниот волумен на реакторот расте со порастот на рециркулациониот однос: се доближуваме до перформансата на CSTR, V = 1675 литри, кога и разликата помеѓу влезната, C_{A1}, и излезната концентрација, C_{A2}, се приближува кон нула. Со намалување на рециркулациониот однос потребниот волумен на реакторот се намалува до приближно R = 0,43, потоа повторно расте. Значи, тоа е оптималната вредност на рециркулациониот однос за кој е добиен минимален потребен волумен на реакторот: R_{opt} = 0,43, $V = V_{min}$ = 760 литри. Во точката во која волуменот на реакторот е минимален се доближуваме до перформанса на PFR кој работи со влезна смеса во која концентрацијата на продуктот B е C_{Bo} = 0,11 mol/l! Каков ќе биде изборот за оваа реакција: PFR со рециркулација со R = 0,43 или PFR без рециркулација со C_{Bo} = 0,11 mol/l ?

Задача 18

Реакција со нееелементарна кинетика во CSTR, PFR и во PFR со рециркулација

Да се анализира изведувањето на реакцијата $A \rightarrow B + C$, поединечно во секој од следниве типови реактори: CSTR, PFR без рециркулација и PFR со рециркулација. Реакцијата се изведува во гасна фаза изотермно на T = const. = 350 K и на константен притисок P = const. = 200 kPa. Изразот за брзината на реакција е со облик како за нееелементарна кинетика:

$$(-r_A) = \frac{0{,}253 \cdot C_A}{(1 + 0{,}429\, C_A)^2} \quad (\text{mol/m}^3)/\text{s}; \quad C_A\,(\text{mol/m}^3). \qquad (1)$$

Во реакторот се додава чист реактант со молски проток F_{Ao} = 8 mol/s. Излезната конверзија на реактантот треба да биде 99%. Да се пресмета потребниот волумен на:

– еден PFR без рециркулација,

– еден CSTR,

– PFR со рециркулација со R = 1, 10, 20 и 500 и да се определи $R = R_{\text{opt}}$.

Да се анализираат и споредат резултатите.

Решение:

Разгледуваната реакција се карактеризира со променлив вкупен број молови, $\Sigma \nu_i = \nu_B + \nu_C - \nu_A = 1 + 1 - 1 = 1$, и се одвива во гасна фаза. Ова значи дека и покрај изотермно-изобарните услови волуменскиот проток во реакторот ќе се менува. Затоа за изразување на молските концентрации (на реактантот A, бидејќи се појавува во брзинскиот израз, но и на сите учесници во реакцијата) преку конверзијата на реактантот A ќе биде потребно и променливиот волуменски проток да се изрази преку конверзија. Без оглед за кој тип реактор ќе станува збор, овие концентрации и брзинскиот израз ќе бидат исти. Ќе започнеме со комбинацијата стехиометрија + кинетика:

– Конверзијата во PFR:

$$X = \frac{F_{Ao} - F_A}{F_{Ao}}. \qquad (2)$$

– Молскиот проток на A во PFR:

$$F_A = F_{Ao}(1 - X). \qquad (3)$$

– Волуменскиот проток во PFR:

$$\upsilon = \upsilon_o(1 + \varepsilon X). \qquad (4)$$

– Молската концентрација на реактантот во PFR:

$$C_A = \frac{F_A(X)}{\upsilon(X)} = \frac{F_{Ao}(1 - X)}{\upsilon_o(1 + \varepsilon X)} = C_{Ao}\frac{(1 - X)}{(1 + \varepsilon X)}. \qquad (5)$$

– Влезната концентрација на реактантот:

$$C_{Ao} = \frac{p_{Ao}}{RT} = \frac{y_{Ao}P_o}{RT} = \frac{1 \cdot 200 \cdot 1000}{8{,}314 \cdot 350} = 68{,}73 \text{ mol/m}^3.$$

– Коефициентот на промена на волуменскиот проток:

$$\varepsilon = y_{Ao}\frac{\Sigma\nu_i}{(-\nu_A)}; \; y_{Ao} = \frac{F_{Ao}}{F_{To}} \equiv 1; \; \varepsilon = y_{Ao}\frac{\Sigma\nu_i}{(-\nu_A)} = 1\frac{1+1-1}{1} = 1.$$

– Брзинскиот израз (1) преку конверзија ќе се добие така што молската концентрација на реактантот ќе се замени со изразот (5) во кој ќе бидат внесени и нумерички вредности за ε и C_{Ao}. Се добива следнава форма:

$$(-r_A) = \frac{0{,}253 \cdot C_A}{(1 + 0{,}429\,C_A)^2}, \qquad (1)$$

$$(-r_A) = \frac{0{,}253 \cdot C_{Ao}\dfrac{(1 - X)}{(1 + X)}}{\left(1 + 0{,}429 \cdot C_{Ao}\dfrac{(1 - X)}{(1 + X)}\right)^2},$$

$$(-r_A) = \frac{17{,}39(1-X)}{(1+X)\left(1+29{,}485\dfrac{(1-X)}{(1+X)}\right)^2}\ (\mathrm{mol/m^3})/\mathrm{s}. \qquad (6)$$

Цртањето на зависноста $[1/(-r_A) = f_X(X)]$ е упатно, бидејќи може да сугерира избор на реактор. Да се потсетиме дека всушност ова е графикот потребен за графички дизајн на реакторите! Најдобар начин да ја имаме оваа информација е да започнеме со пресметка на потребниот волумен на PFR без рециркулација.

PFR без рециркулација се пресметува и анализира преку равенката за дизајн (54):

$$\frac{dX}{dV} = \frac{(-r_A)}{F_{Ao}}. \qquad (7)$$

Равенката (7) ќе ја решиме во POLYMATH во границите:

$$V = 0,\ \ X = 0;\ \ V = V_{PFR},\ \ X = 0{,}99.$$

Решението за потребниот волумен на PFR без рециркулација, потоа графичкото претставување на промената на конверзијата, молските концентрации на реактантот и продуктите, промената на брзината на реакцијата со положбата во реакторот, како и промената на реципрочната вредност на брзината на реакцијата со конверзијата, се дадени подолу:

POLYMATH Results

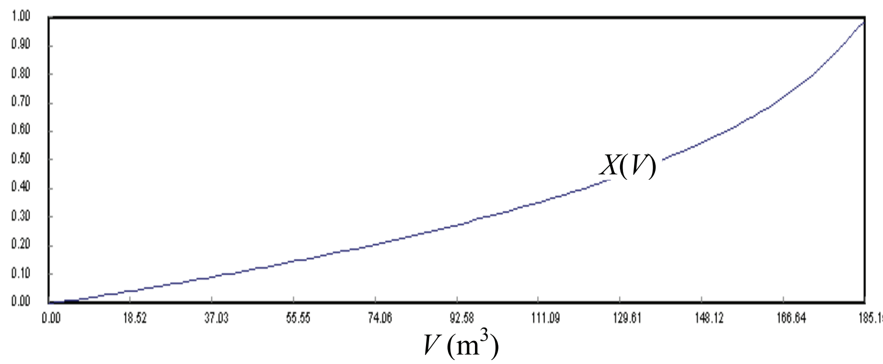
Calculated values of the DEQ variables

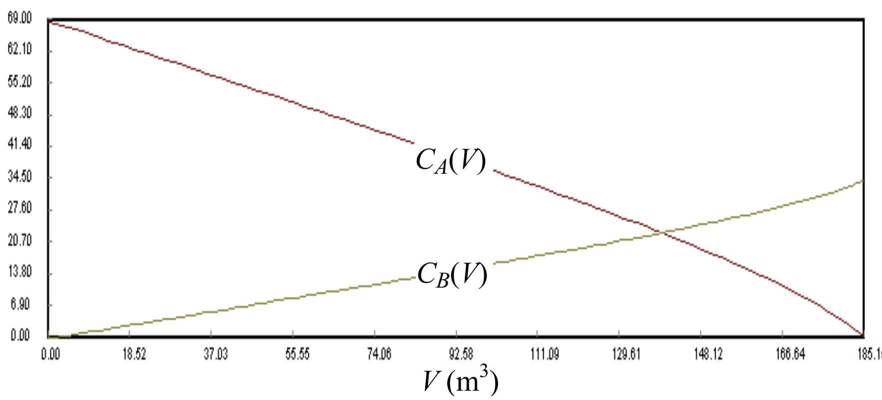
Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
V	0	0	185.15	185.15
X	0	0	0.9900975	0.9900975
Cao	68.73	68.73	68.73	68.73
Fao	8	8	8	8
Ca	68.73	0.3419939	68.73	0.3419939
r	0.0187107	0.0187107	0.1474345	0.0658003
Cb	0	0	34.194003	34.194003
Cc	0	0	34.194003	34.194003
D	53.445406	6.7826714	53.445406	15.197509

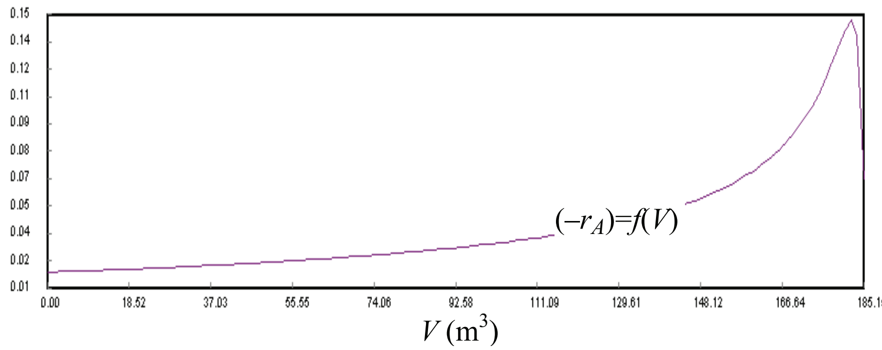
ODE Report (RKF45)

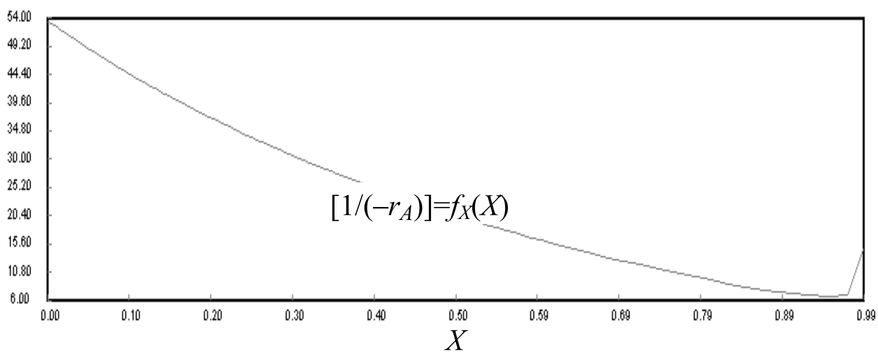
Differential equations as entered by the user
[1] d(X)/d(V) = r/Fao

Explicit equations as entered by the user
[1] Cao = 68.73
[2] Fao = 8
[3] Ca = Cao*(1-X)/(1+X)
[4] r = 0.253*Ca/((1+0.429*Ca)^2)
[5] Cb = Cao*X/(1+X)
[6] Cc = Cb
[7] D = 1/r









Значи, ако реакцијата се одвива во ***PFR без рециркулација***, за да се постигне зададената конверзија на реактантот, волуменот на реакторот треба да биде:

$$X = 99\% = 0{,}99;\; V_{PFR} = 185{,}15 \text{ m}^3.$$

Како што се гледа од извештајот со резултатите, но полесно од графиците, брзината на реакцијата е крива со максимум, како последица на што кривата [$1/(-rA) = f_X(\mathrm{X})$] е со минимум. Ваквото однесување на кинетиката на разгледуваната реакција упатува на можноста на примена на PFR со рециркулација (поради помал реактор)! Но првин да го пресметаме CSTR.

Потребниот волумен на CSTR до излезна конверзија од 0,99 го пресметуваме со примена на равенката за дизајн на CSTR преку конверзија (73):

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X_{\text{излез}}}{(-r_A)_{\text{излез}}}. \tag{8}$$

Брзината на реакцијата за $X = 0,99$ има вредност од:

$$(-r_A) = \frac{17,39(1-X)}{(1+X)\left(1+29,485\dfrac{(1-X)}{(1+X)}\right)^2}$$

$$= \frac{17,39(1-0,99)}{(1+0,99)\left(1+29,485\dfrac{(1-0,99)}{(1+0,99)}\right)^2} = 0,0663\ (\text{mol/m}^3)/\text{s}$$

$$V_{CSTR} = F_{Ao}\frac{X_{\text{излез}}}{(-r_A)_{\text{излез}}} = 8\frac{0,99}{0,0663}$$

$$V_{CSTR} = 119,457\,\text{m}^3.$$

Значи, за оваа реакција CSTR е подобро решение одошто PFR без рециркулација! Тоа е така затоа што брзината на реакцијата, во однос на конверзијата, е крива со максимум, при што максимумот се случува во подрачје на висока конверзија. Ова значи дека волуменот на CSTR се пресметува со поголема брзина отколку кај реакциите со нормална кинетика! Да видиме што ќе се случи со PFR со рециркулација:

PFR со рециркулација се пресметува и анализира преку равенката за дизајн (69):

$$\frac{dX}{dV} = \frac{(-r_A)}{F_{Ao}(1+R)}. \qquad (69)/(8)$$

Што се однесува до рециркулациониот однос, ќе се применат вредности од 1 до 500, додека брзинскиот израз ќе се замени преку конверзијата на следниов начин:

– Излезната конверзија е:

$$X_3 = \frac{F_{Ao} - F_{A3}}{F_{Ao}} = 0,99\,. \qquad (9)$$

– Конверзијата, молскиот проток на A и волуменскиот проток во реакторот во PFR со рециркулација се дефинирани со изразите:

$$X = \frac{F_{Ao}(1+R) - F_A}{F_{Ao}(1+R)}, \tag{10}$$

$$F_A = F_{Ao}(1+R)(1-X), \tag{11}$$

$$\upsilon = \upsilon_o(1+R)(1+\varepsilon X). \tag{12}$$

– Молската концентрација на реактантот во реакторот во PFR со рециркулација се дефинира со изразот:

$$C_A = \frac{F_A(X)}{\upsilon(X)} = \frac{F_{Ao}(1+R)(1-X)}{\upsilon_o(1+R)(1+\varepsilon X)} = C_{Ao}\frac{(1-X)}{(1+\varepsilon X)}. \tag{13}$$

– Коефициентот на промена на волуменскиот проток е:

$$\varepsilon = y_{Ao}\frac{\Sigma \nu_i}{(-\nu_A)} = 1\frac{1+1-1}{1} = 1.$$

Како што се гледа, и со примена на изразите за молскиот и волуменскиот проток во реакторот со рециркулација се добиени исти изрази за молските концентрации, од што следува дека е ист и брзинскиот израз:

$$(-r_A) = \frac{17{,}39(1-X)}{(1+X)\left(1+29{,}485\frac{(1-X)}{(1+X)}\right)^2}\ (\text{mol/m}^3)/\text{s}. \tag{6}$$

Изразите (10), (11), (12) и (13) дефинираат состојби во реакторот, и тоа: за X од X_1 до X_2, за молскиот проток F_A од F_{A1} до F_{A2}, за волуменскиот проток од υ_1 до υ_2 и за молската концентрација од C_{A1} до C_{A2}!

Волуменот на PFR со рециркулација ќе го пресметаме со решавање на равенката (8) во границите:

$V = 0$ (точка 1); $\quad X = X_1$,

$V = V$ (точка 2); $\quad X = X_2 = X_3 = 0{,}99$.

Конверзијата во точката 1 е зависност од излезната конверзија и рециркулациониот однос (изразот (70)):

$$X_1 = \frac{RX_3}{(1+R)}. \tag{14}$$

Пред да се решава равенката (8) прво се пресметува почетокот на интеграцијата односно конверзијата во точката 1. Оваа процедура се извршува за сите рециркулациони односи. Потребните волумени на PFR за различните рециркулации се нагодуваат сè додека не се постигне излезна конверзија од 0,99. Резултатите за рециркулационен однос $R = 10$ се прикажани во целост, додека другите резултати се дадени табеларно.

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
V	0	0	61	61
X	0.9	0.9	0.9900157	0.9900157
Cao	68.73	68.73	68.73	68.73
Fao	8	8	8	8
Ca	3.6173684	0.3448329	3.6173684	0.3448329
r	0.1405409	0.0662058	0.1474359	0.0662058
Cb	32.556316	32.556316	34.192584	34.192584
Cc	32.556316	32.556316	34.192584	34.192584
D	7.1153682	6.7826102	15.104422	15.104422
R	10	10	10	10
X1	0.9	0.9	0.9	0.9

ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user

[1] d(X)/d(V) = r/Fao/(1+R)

Explicit equations as entered by the user

[1] Cao = 68.73
[2] Fao = 8
[3] Ca = Cao*(1-X)/(1+X)
[4] r = 0.253*Ca/((1+0.429*Ca)^2)
[5] Cb = Cao*X/(1+X)
[6] Cc = Cb
[7] D = 1/r
[8] R = 10
[9] X1 = 0.99*R/(1+R)

Резултатите за другите рециркулациони односи се следните:

R	0	1	10	20	100	500
X_1	0	0,495	0,9	0,943	0,98	0,988
V (m^3)	185,15	95,25	61	66,7	94,5	119,4

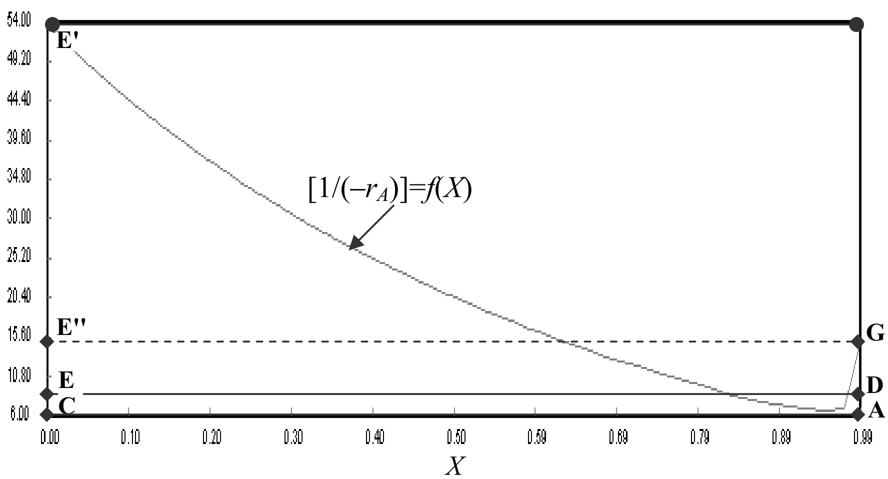
Како што се гледа, *оптималниот рециркулационен однос* е околу вредноста $R = 10$, за која е пресметан трипати помал реактор отколку во случајот на PFR без рециркулација. Со рециркулациониот однос $R = 500$ PFR со рециркулација се однесува како CSTR!

Графички дизајн на PFR, CSTR и PFR со рециркулационен однос R = 10 е претставен на долниот график, каде се вцртани *PFR*, *CSTR* и *PFR* со $R = 10$:

$$ACE'G = (V_{PFR}/F_{Ao}) = 23{,}14\ m^3 s/mol = (185{,}15/8);$$

$$ACE''G = (V_{CSTR}\ /F_{Ao}) = 15{,}2\cdot(0{,}99–0) = 15{,}05\ m^3 s/mol$$
$$= (119{,}48/8);$$

$$ACED = (V/F_{Ao})_{R=10} = \overline{AD}\cdot(X_{\text{излез}} - 0) = 7{,}7\cdot(0{,}99 - 0) =$$
$$= \ 7{,}623\ m^3 s/mol\ (=61/8).$$



Задача 19

Адијабатски CSTR, PFR и PFR со рециркулација

Конверзија на реактантот *A* согласно со стехиометриската равенка $A \rightarrow B + C + \ldots$ се изведува во адијабатски услови, во течна фаза, поединечно во CSTR, PFR и во PFR со рециркулација. Реакцијата е силно егзотермна, со топлина на реакција $\Delta H_r = -50000$ J/mol. Топлинскиот капацитет и густината на реакционата смеса се претпоставуваат константни. Нивните вредности се: $C_P = 3{,}5$ J/(g·K); $\rho = 1{,}15$ g/cm^3. Кинетиката на реакцијата е линеарна со следнава температурна зависност за брзинската константа: $k = 2{,}4 \cdot 10^{15} \exp(-12000/T)$ (min^{-1}); T(K). На влезот во реакторите, CSTR и PFR, се додава чист реактант A на температура T_o = 300 K, со волуменски проток $\upsilon_o = 300$ l/min и молска концентрација $C_{Ao} = 4$ mol/l. Ова е и свежа струја за PFR со рециркулација.

Да се определат потребните волумени на трите типа реактори за постигнување излезна конверзија од 90% и 99%.

Да се направи анализа на резултатите што ќе се добијат.

Решение:

1) *Пресметка за излезна конверзија $X_{излез}$ = 90%*

CSTR:

За равенка за дизајн на CSTR со реакција во течна фаза ќе ја избереме равенката (76):

$$\frac{V_{CSTR}}{\upsilon_o} = \frac{C_{Ao} - C_{A,\text{излез}}}{(-r_A)_{\text{излез}}} = \frac{C_{Ao} - C_{A,\text{излез}}}{k(T_{\text{излез}})C_{A,\text{излез}}} \,. \tag{1}$$

За да се реши равенката (1), таа треба да се дополни со топлинскиот биланс. За адијабатска работа, преку својствата на смесата, равенката на топлинскиот биланс е равенката (129):

$$0 = \upsilon\, \rho_{\text{смеса}} \widetilde{C}_{P,\text{смеса}} (T_o - T_{\text{излез}}) + (-\Delta H_r)(-r_A)V \,. \tag{129}$$

Користејќи го условот за константен волуменски проток и комбинирајќи со равенката за дизајн, ќе се добие:

$$\upsilon = \upsilon_o = \text{const.}$$

$$(-r_A)V = \upsilon_o (C_{Ao} - C_{A,\text{излез}})$$

$$\rho_{\text{смеса}} \equiv \rho; \; C_{P,\text{смеса}} \equiv C_P$$

$$T_{\text{излез}} = T_o + \frac{(-\Delta H_r)}{\rho C_P}(C_{Ao} - C_{A,\text{излез}}) \,.$$

Со соодветна и коректна замена на нумеричките вредности во оваа равенка се добива линеарна зависност на излезната температура од излезната концентрација:

$$T_{\text{излез}} = T_o + 12{,}422(C_{Ao} - C_{A,\text{излез}}),$$

$$T_{\text{излез}} = 300 + 12{,}422(4 - C_{A,\text{излез}}). \qquad (2)$$

Излезната концентрација на реактантот за 90% конверзија е:

$$C_{A,\text{излез}} = C_{Ao}(1 - X_{\text{излез}}) = 4\ (1 - 0{,}9) = 0{,}4\ \text{mol/l}.$$

Се пресметува излезната температура:

$$T_{\text{излез}} = 300 + 12{,}422(4 - 0{,}4) = 344{,}72\,\text{K},$$

потоа брзинската константа:

$$k = 2{,}4 \cdot 10^{15} \exp(-12000/344{,}72) = 1{,}828\ \text{min}^{-1},$$

и се заменува во равенката (1):

$$V_{CSTR} = 300\frac{(4 - 0{,}4)}{1{,}828 \cdot 0{,}4} = 1477\ \text{литри}.$$

Ова е потребниот волумен на CSTR за со адијабатска работа на реакторот да се добијат 90% конверзија на реактантот.

Но реакцијата е егзотермна и се изведува адијабатски, од што произлегува прашањето:

Дали со пресметаниот волумен на CSTR од $V = 1477$ литри единственото решение е токму $T_{\text{излез}} = 344{,}72$ K и $C_{A,\text{излез}} = 0{,}4$ mol/l, односно $X_{\text{излез}} = 0{,}9$?

Оваа проверка ќе ја направиме со истовремено решавање на равенките за $C_A(T)$ што ќе се добијат од равенките (1) и (2):

$$T_o = 300\,\text{K}: \quad C_{A,MB} = \frac{4}{(1 + 4{,}9233k)} \qquad (3)$$

$$C_{A,EB} = -0{,}0805T + 28{,}1507 \qquad (4)$$

Со решавање на равенките (3) и (4) се добиваат три заеднички точки:

$$T_{\mathrm{I}} = 304\,\mathrm{K}\,;\ C_{A,\mathrm{I}} = 3{,}685\,;\ X_{\mathrm{I}} = 0{,}078$$

$$T_{\mathrm{II}} = 323\,\mathrm{K}\,;\ C_{A,\mathrm{II}} = 2{,}18\,;\ X_{\mathrm{II}} = 0{,}455$$

$$T_{\mathrm{III}} = 344{,}72\,\mathrm{K}\,;\ C_{A,\mathrm{III}} = 0{,}4\,;\ X_{\mathrm{III}} = 0{,}9$$

Проверката со T_o = 302 K и ист волумен на CSTR дава една допирна точка околу T = 315 K и една пресечна точка со $T_{\text{излез}}$ = 348 K и $C_{A\text{излез}}$ = 0,32 ($X_{\text{излез}}$ = 0,92). Затоа ќе продолжиме со решавање на проблемот со влезната температура T_o = 300 K, бидејќи со сосема мало покачување на влезната температура се решава проблемот кај CSTR, додека влезната температура нема такво влијание кај PFR со или без рециркулација.

PFR:

Како равенка за дизајн на PFR ќе ја користиме равенката преку молската концентрација на реактантот, и тоа нејзиниот диференцијален облик, за да можеме да побараме решение во солверот за диференцијални равенки од POLYMATH,

$$\frac{dC_A}{dV} = -\frac{1}{\upsilon_o}(-r_A) = -\frac{1}{\upsilon_o}k(T)\,C_A\,. \tag{5}$$

Равенката (5) секако треба да се комбинира со топлинскиот биланс. За адијабатска работа на реакторот и со користење податоци за својства на смесата ќе го примениме топлинскиот биланс даден со равенката (111). Комбинацијата на молскиот биланс (5) и равенката (111) ќе резултира во:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{(-\Delta H_r)(-r_A)}{\upsilon \rho_{\text{смеса}} C_{P,\text{смеса}}} = \frac{(-\Delta H_r)}{\upsilon \rho_{\text{смеса}} C_{P,\text{смеса}}}\left(-\upsilon_o \frac{dC_A}{dV}\right)$$

$$\upsilon = \upsilon_o = \text{const.}\,;\ \ \rho_{\text{смеса}} \equiv \rho\,;\ \ C_{P,\text{смеса}} \equiv C_P$$

$$T = T_o + \frac{(-\Delta H_r)}{\rho C_P}(C_{Ao} - C_A)$$

$$T = 300 + 12{,}422\,(4 - C_A)\,. \tag{6}$$

Равенките (5) и (6) се решаваат симултано со задавање вредности за волуменот на реакторот сè додека за излезната концентрација не се добие вредноста $C_{A,\text{излез}}$ = 0,4 mol/l. За потребниот волумен на PFR за постигнување 90% конверзија со адијабатска работа се добива вредноста:

$$C_{A,\text{излез}} = 0{,}4 \ \text{mol/l}; \ \ T_{\text{излез}} = 344{,}72 \ \text{K}; \ \ V_{PFR} = \ 5939 \ \text{литри} \ .$$

Извештајот со резултатите и графичкото претставување (за да биде појасна сликата при споредбите) се следниве:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
V	0	0	5939	5939
Ca	4	0.4007734	4	0.4007734
T	300	300	344.70959	344.70959
k	0.0101961	0.0101961	1.826375	1.826375
r	0.0407842	0.0407842	0.8787875	0.7319626
X	0	0	0.8998066	0.8998066
D	24.519299	1.1379316	24.519299	1.3661901

ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user

[1] d(Ca)/d(V) = (-1/300)*r

Explicit equations as entered by the user

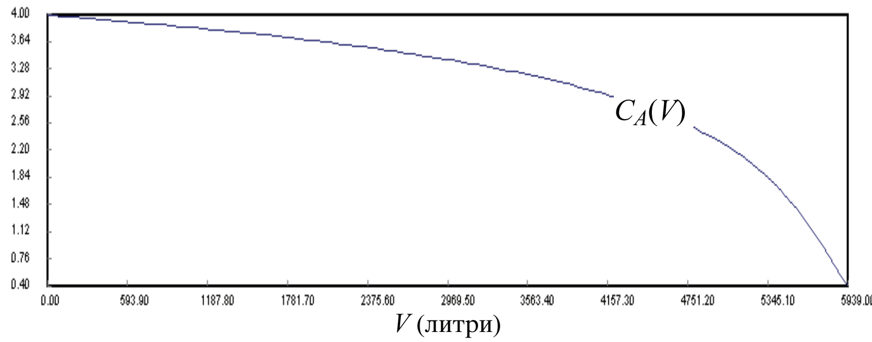
[1] T = 300+12.422*(4-Ca)

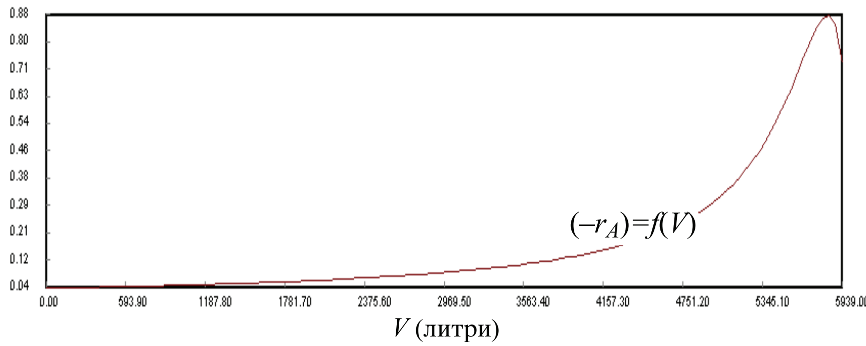
[2] k = 2.4*(10^15)*exp(-12000/T)

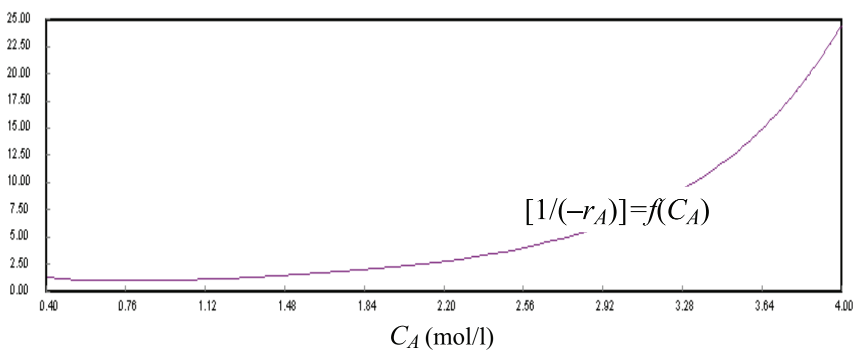
[3] r = k*Ca

[4] X = (4-Ca)/4

[5] D = 1/r







Како што се гледа од резултатите и графиците, брзината на реакцијата како зависност од положбата во реакторот, $(-r_A) = f(V)$, минува низ максимумот сосема пред излезот од реакторот, додека зависноста $[1/(-r_A) = f(C_A)]$ покажува минимум на концентрација од $C_A = 0{,}7$ mol/l исто така пред излезот од реакторот. Затоа и пресметаниот волумен на CSTR е помал отколку на PFR! Од друга страна, ваквото однесување на брзината на реакцијата при адијабатско изведување во PFR упатува на фактот дека со натамошно намалување на излезната концентрација на реактантот кривите по максимумот односно минимумот ќе бидат подолги! Ова ќе значи дека PFR со рециркулација би имал смисла!

PFR со рециркулација:

Бидејќи можат да се применат различни рециркулациони односи, решавањето на проблемот во овој дел всушност ќе претставува барање оптимален R за минимизирање на потребниот волумен. Според тоа, ќе се изведат повеќе решенија.

Равенката за дизајн на PFR со рециркулација, за константен волуменски проток, е равенката (65):

$$\frac{dC_A}{dV} = -\frac{(-r_A)}{\upsilon_1} = -\frac{(-r_A)}{\upsilon_o(1+R)} = -\frac{k(T)C_A}{\upsilon_o(1+R)}\,. \tag{7}$$

Границите за решавање на равенката (7) се влезната и излезната концентрација во/од реакторот. Концентрацијата во точката 1, каде што се спојуваат свежата струја и рециркулатот, е дефинирана со изразот (67),

$$C_{A1} = \frac{C_{Ao} + R\,C_{A3}}{(1+R)}\,.$$

Со вредностите од оваа задача:

$$C_{A1} = \frac{4 + 0{,}4 \cdot R}{(1+R)}\,. \tag{8}$$

За различните вредности на R, со кои ќе се решава проблемот, влезната концентрација на реактантот C_{A1} ќе се пресметува со изразот (8). Со тие C_{A1} се дефинира граничниот услов за решавање на равенката (7).

Понатаму, потребно е да се изведе топлински биланс за PFR со рециркулација! За адијабатска работа на реакторот тоа е истата равенка како за PFR, равенката (111)! Разликата е во следново: волуменскиот проток во реакторот е υ_1 наместо υ, а равенката (111) сега се комбинира со равенката (7). Еве како ќе изгледа конечната форма на топлинскиот биланс за PFR со рециркулација и со адијабатска работа:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{(-\Delta H_r)(-r_A)}{\upsilon_1 \rho_{\text{смеса}} C_{P,\text{смеса}}} = \frac{(-\Delta H_r)}{\upsilon_1 \rho_{\text{смеса}} C_{P,\text{смеса}}}\left(-\upsilon_1 \frac{dC_A}{dV}\right) \tag{9}$$

$$\upsilon_1 = \text{const.}; \quad \rho_{\text{смеса}} \equiv \rho; \quad C_{P,\text{смеса}} \equiv C_P\,.$$

Интегрирањето на равенката (9) се извршува во граници дефинирани со влезната точка во реакторот: за температурата од T_1, додека за концентрацијата од C_{A1}. Се добива равенката:

$$T = T_1 + \frac{(-\Delta H_r)}{\rho\, C_P}(C_{A1} - C_A)\,. \tag{10}$$

Во равенката (10) се заменуваат нумеричките вредности за густината, топлината на реакција и топлинскиот капацитет. Се добива следнава равенка која ќе се дополнува на равенката (7):

$$T = T_1 + 12{,}422(C_{A1} - C_A)\,. \tag{11}$$

Сега, за симултано решавање на равенките (7) и (11), претходно ќе треба да се пресметаат T_1 и C_{A1}. Согласно со изразот (8), C_{A1} зависи од рециркулацониот однос, од што следува дека ќе се пресметува за различни зададени вредности за R. Што се однесува до претходното пресметување на T_1, тоа значи да се изведе израз за негово пресметување: се составува топлински биланс околу точката 1, каде што се спојуваат свежата струја и рециркулатот:

$$(\rho\upsilon_o)C_P(T_o - T^o) + (\rho\upsilon_R)C_P(T_R - T^o) = (\rho\upsilon_1)C_P(T_1 - T^o)$$

(T^o е некоја референтна температура). Оваа равенка, за исти вредности на густина и специфична топлина во сите струи, ќе се упрости,

$$\upsilon_o T_o + \upsilon_R T_R = \upsilon_1 T_1\,.$$

Согласно со следниве еднаквости:

$$\upsilon_R = R\upsilon_3\,;\quad \upsilon_3 = \upsilon_o\,;\quad \upsilon_R = \upsilon_o R$$

$$\upsilon_1 = \upsilon_o + \upsilon_R = \upsilon_o(1+R)$$

$$T_2 = T_R = T_3 (= T_{\text{излез}})$$

за T_1 ќе го добиеме изразот:

$$\upsilon_o T_o + \upsilon_o R T_R = \upsilon_o (1+R) T_1$$

$$T_1 = \frac{T_o + T_R R}{(1+R)} = \frac{T_o + T_{\text{излез}} R}{(1+R)}\,. \tag{12}$$

Кога и пресметката на T_1 е решена, конечно останува да се пресмета температурата на рециркулатот, односно излезната струја од реакторот, $T_R = T_{\text{излез}}$. Излезниот ефект од реакторот е познат, тоа е 90% конверзија на реактантот. Изразено преку концентрацијата на реактантот, значи дека $C_A = C_{A,\text{излез}}$ е позната. Оваа концентрација на излезната струја од реакторот ќе ја има и продуктната струја и рециркулатот. Затоа ќе направиме топлински биланс по енвелопа која ќе ги вклучува и точката каде што се спојуваат свежата струја со рециркулатот и точката каде што излезната струја од реакторот се дели на продуктна струја и рециркулат. Овој топлински биланс всушност е равенката на топлинскиот биланс на PFR без рециркулација (равенката (6)), каде што концентрацијата на реактантот е онаа во продуктната струја:

$$T = 300 + 12{,}422(4 - C_A)$$

$$T_{\text{излез}} = T_2 = T_R = T_o + 12{,}422(4 - C_{A,\text{излез}})\,. \qquad (13)$$

За $T_o = 300$ K и $C_{A,\text{излез}} = 0{,}4$ mol/l се добива:

$$T_{\text{излез}} = 300 + 12{,}422(4 - 0{,}4)$$

$$T_{\text{излез}} = T_R = 344{,}72 \text{ K}.$$

Вредноста $T_R = 344{,}72$ K е температурата со која ќе се пресметува T_1 согласно со изразот (12) и ќе се однесува само на зададената вредност за излезната концентрација на реактантот, $C_{A,\text{излез}} = 0{,}4$ mol/l. Ако се промени $C_{A,\text{излез}}$, ќе се промени и T_R, односно ќе се пресмета нова вредност! Значи, T_R зависи само од температурата на свежата струја и $C_{A,\text{излез}}$, додека T_1 зависи и од рециркулациониот однос. За $C_{A,\text{излез}} = 0{,}4$ mol/l изразот (12) ќе гласи:

$$T_1 = \frac{T_o + 344{,}72 \cdot R}{(1+R)} = \frac{300 + 344{,}72 \cdot R}{(1+R)}\,. \qquad (14)$$

Сега ги имаме сите услови за решавање на PFR со рециркулација: 1) За позната вредност на излезната концентрација на реактантот и за зададена вредност за рециркулациониот однос се пресметуваат T_R, C_{A1} и T_1 (изразите (13), (8) и (14)). 2) Се решава диференцијалната равенка (7) во комбинација со алгебарската равенка (11). Решавањето оди до таков волумен на реакторот додека не се добие зададената излезна концентрација.

Сите решенија (различни вредности на рециркулациониот однос, од $R = 0$ до $R = 100$) се изведени со користење на солверот за обични диференцијални равенки од POLYMATH. За случајот со $R = 1$ се добиени следниве резултати:

$$C_{A,\text{излез}} = 0{,}4\,\text{mol/l};\quad R = 1{,}0;\quad T_R = 344{,}72\,\text{K};$$

$$C_{A1} = 2{,}2;\quad T_1 = 322{,}36;\quad V = 1690\ \text{литри}.$$

Еве како изгледаат извештајот со резултатите и графичкиот приказ:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
V	0	0	1690	1690
Ca	2.2	0.4010986	2.2	0.4010986
Caizlez	0.4	0.4	0.4	0.4
Cao	4	4	4	4
R	1	1	1	1
v	600	600	600	600
To	300	300	300	300
Tizlez	344.72	344.72	344.72	344.72
Ca1	2.2	2.2	2.2	2.2
T1	322.36	322.36	322.36	322.36
T	322.36	322.36	344.60386	344.60386
k	0.1634551	0.1634551	1.8069719	1.8069719
r	0.3596012	0.3596012	0.8794291	0.7396243
D	2.7808586	1.1371013	2.7808586	1.3520378

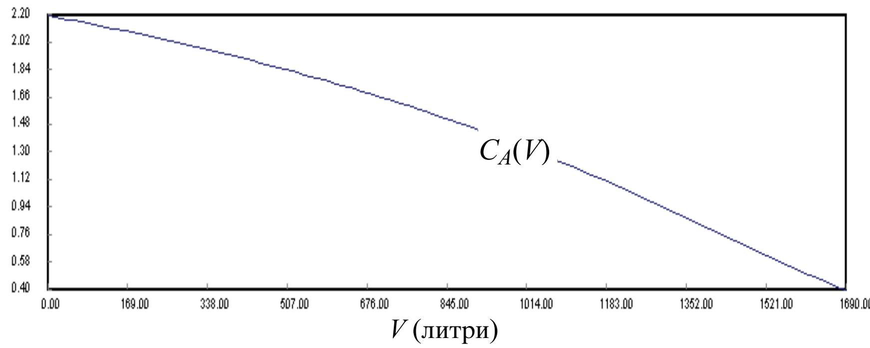
ODE Report (RKF45)

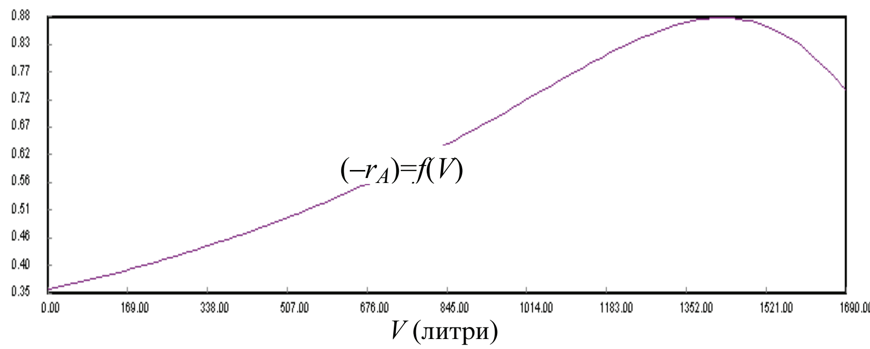
Differential equations as entered by the user

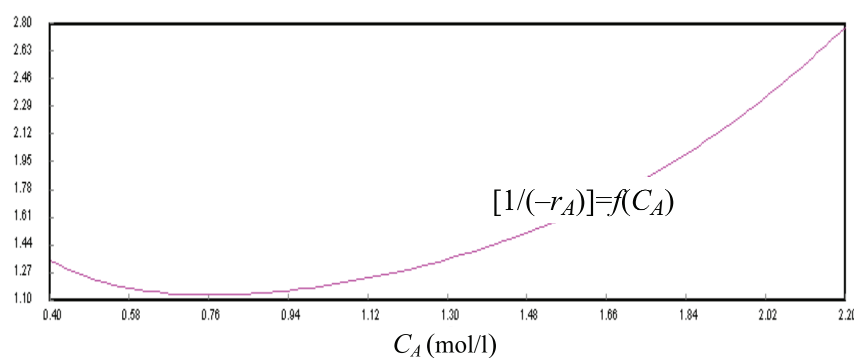
[1] d(Ca)/d(V) = -r/v

Explicit equations as entered by the user

[1] Caizlez = 0.4
[2] Cao = 4
[3] R = 1
[4] v = 300*(1+R)
[5] To = 300
[6] Tizlez = 344.72
[7] Ca1 = (Cao+Caizlez*R)/(1+R)
[8] T1 = (To+Tizlez*R)/(1+R)
[9] T = T1+12.422*(Ca1-Ca)
[10] k = 2.4*(10^15)*exp(-12000/T)
[11] r = k*Ca
[12] D = 1/r





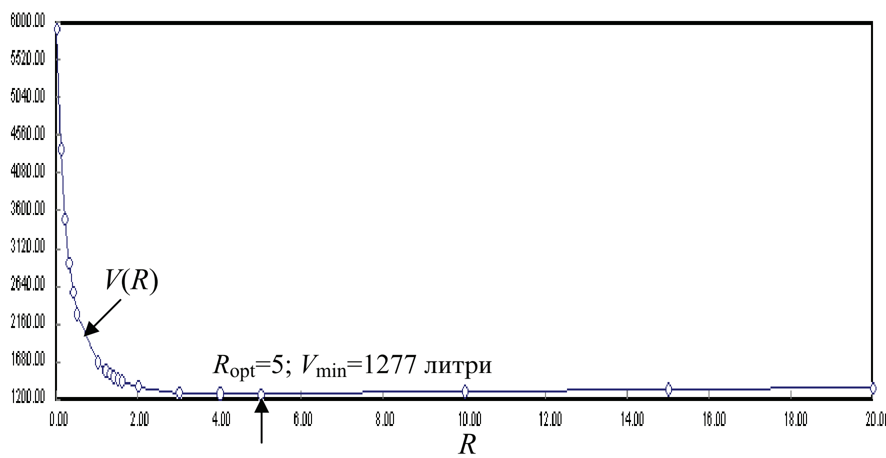


Од прикажаните резултати (нумерички и графички) се гледа дека иста излезна концентрација се постигнува со далеку помал PFR со рециркулација отколку со PFR без рециркулација! Ако се погледаат податоците за брзината на реакцијата, овој резултат треба да е јасен: во случајот со PFR без рециркулација брзината се менува во поширок интервал на вредности (согласно со таква промена на концентрацијата, од 4 до 0,4 mol/l) и добива максимум речиси на излезот од реакторот, додека кај PFR со рециркулација промената на брзината е во потесен интервал и е во подрачјето на повисоки брзини, во близина на максимумот. И концентрацијата на реактантот се менува во потесен интервал (од 2,2 до 0,4 mol/l).

Сега се поставува прашањето: Дали волуменот на PFR со рециркулација ќе биде секогаш помал од PFR без рециркулација, за секоја вредност на рециркулациониот однос?

За да се одговори на ова прашање, се пресметуваат волумени на PFR со рециркулација за други вредности на рециркулациониот однос. Резултатите $V(R)$ за интервалтот $R = 0$ до $R = 20$ (за $R = 50$, $V = 1400$ литри; за $R = 100$, $V = 1450$ литри; за $R \to \infty$, $V = 1450$ литри) се дадени на графикот што следи.

Како што се гледа од графикот, минимален волумен на реакторот, $V_{\min} = 1277$ литри, се постигнува за рециркулационен однос $R = R_{\text{opt}} = 5$. Волумен на PFR со рециркулација еднаков на волуменот на CSTR, 1477 литри, се добива два пати: 1) за рециркулационен однос $R = 1,5$ и 2) за $R \to \infty$, кога PFR со рециркулација се трансформира во CSTR!



Заклучок: До излезна концентрација од $C_{A,\text{излез}} = 0,4$ mol/l PFR без рециркулација сигурно не е решение (најголем потребен волумен). Ако се примени CSTR, неговиот потребен волумен е ист со волуменот на PFR со рециркулационен однос $R = 1{,}5$. Ако сакаме реактор со најмал волумен, $V_{\min}$, тогаш изборот е на PFR со рециркулационен однос $R = 5$.

2) *Пресметка за излезна конверзија X = 99%*

Сега ќе ја повториме пресметката за излезна конверзија на реактантот од 99%. Бидејќи процедурата е иста, а се разликуваат само излезните ефекти, ќе биде претставена во скратена форма.

CSTR:

Најнапред ги пресметуваме излезната концентрација и излезната температура со равенката (2):

$$C_{A,\text{излез}} = C_{Ao}(1 - X_{\text{излез}}) = 4\ (1 - 0{,}99) = 0{,}04\ \text{mol/l},$$

$$T_{\text{излез}} = 300 + 12{,}422\,(4 - 0{,}04) = 349{,}19\,\text{K}.$$

Потоа ја пресметуваме брзинската константа и заменуваме во равенката за дизајн (1):

$$k = 2{,}4 \cdot 10^{15}\ \exp(-12000/349{,}19) = 2{,}855\ \text{min}^{-1},$$

$$V_{CSTR} = 300\,\frac{(4 - 0{,}04)}{2{,}855 \cdot 0{,}04} = 10400\ \text{литри}.$$

Ова е потребниот волумен на CSTR за со адијабатска работа да се добијат 99% конверзија на реактантот.

PFR:

Пресметката ја изведуваме со примена на POLYMATH. Равенката за дизајн (5) ја интегрираме до $C_{A,\text{излез}} = 0{,}04$ mol/l заедно со равенката на топлинскиот биланс (6).

За волуменот на PFR без рециркулација се добива следниов резултат:

$$C_{A,\text{излез}} = 0{,}04\ \text{mol/l};\ \ T_{\text{излез}} = 349{,}19\,\text{K};\quad V_{PFR} = 6220\ \text{литри}.$$

PFR со рециркулација:

Повторно бараме оптимален рециркулационен однос R за да се добие минимален потребен волумен, но за излезна конверзија на реактантот од 99%, односно до $C_{A,\text{излез}} = 0{,}04$ mol/l.

Равенката за дизајн на PFR со рециркулација,

$$\frac{dC_A}{dV} = -\frac{(-r_A)}{\upsilon_1} = -\frac{(-r_A)}{\upsilon_o(1+R)} = -\frac{k(T)C_A}{\upsilon_o(1+R)}, \tag{7}$$

во оваа варијанта ќе се решава во границите определени од влезната и излезната концентрација во/од реакторот, односно влезната и излезната температура. Влезната концентрација во реакторот е дефинирана со равенката (8) и за вредноста $C_{A,\text{излез}} = 0{,}04$ mol/l ќе изгледа вака:

$$C_{A1} = \frac{4 + 0{,}04 \cdot R}{(1+R)}. \tag{15}$$

За различни вредности на R, C_{A1} ќе се пресметува со изразот (15). Со тие C_{A1} се дефинира граничниот услов за решавање на равенката (7).

Топлинскиот биланс за PFR со рециркулација, до $C_{A,\text{излез}} = 0{,}04$ mol/l, ќе биде ист како во претходниот случај, тоа е равенката (11),

$$T = T_1 + 12{,}422(C_{A1} - C_A). \tag{11}$$

Влезната концентрација во реакторот ќе се пресметува со изразот (15), додека влезната температура со изразот (12), за кој ќе биде потребна нова вредност за излезната температура. Таа ќе се пресмета со примена на равенката (13):

$$T_{\text{излез}} = T_2 = T_R = T_o + 12{,}422(4 - C_{A,\text{излез}})$$

$$T_o = 300 \text{ K}; \; C_{A,\text{излез}} = 0{,}04 \text{ mol/l}$$

$$T_{\text{излез}} = T_R = 349{,}19 \text{ K}$$

Сега за пресметка на влезната температура ќе се примени изразот (12):

$$T_1 = \frac{T_o + T_{\text{излез}}R}{(1+R)}; \quad T_{\text{излез}} = T_2 = T_R;$$

$$T_1 = \frac{T_o + 349{,}19 \cdot R}{(1+R)} = \frac{300 + 349{,}19 \cdot R}{(1+R)}. \qquad (16)$$

За пресметките, односно за решавањето на равенките (7) и (11) за различни рециркулациони односи, се применува солверот за диференцијални равенки од POLYMATH.

За случајот со $R = 1$ се добиени следниве резултати:

$$C_{A,\text{излез}} = 0{,}04 \ \text{mol/l}; \quad R = 1{,}0; \quad T_R = 349{,}19\,\text{K};$$

$$C_{A1} = 2{,}202; \quad T_1 = 324{,}6\ \text{K}; \quad V = 1978\ \text{литри}.$$

Еве како изгледаат извештајот со резултатите и графичкиот приказ:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
V	0	0	1978	1978
Ca	2.02	0.0400184	2.02	0.0400184
Caizlez	0.04	0.04	0.04	0.04
Cao	4	4	4	4
R	1	1	1	1
v	600	600	600	600
To	300	300	300	300
Tizlez	349.19	349.19	349.19	349.19
Ca1	2.02	2.02	2.02	2.02
T1	324.595	324.595	324.595	324.595
T	324.595	324.595	349.19033	349.19033
k	0.2112103	0.2112103	2.8548875	2.8548875
r	0.4266448	0.1142481	0.8793982	0.1142481
D	2.3438703	1.1371413	8.7528825	8.7528825

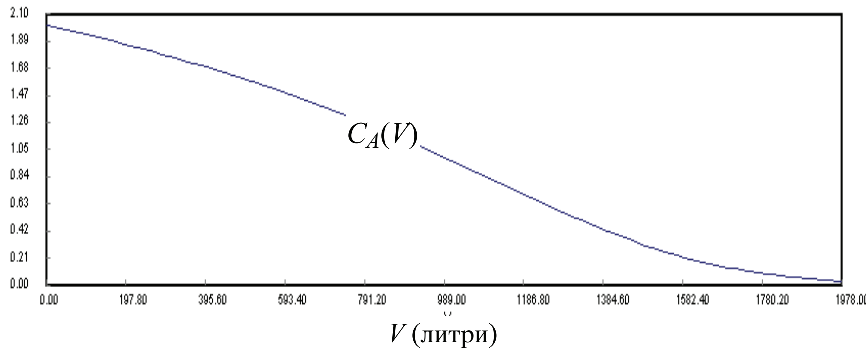
ODE Report (RKF45)

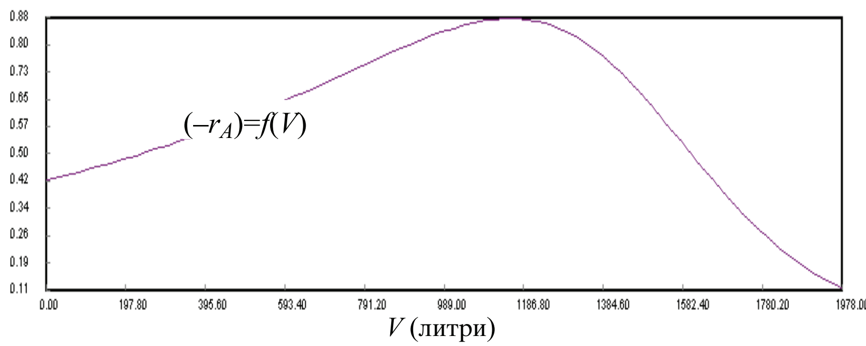
Differential equations as entered by the user

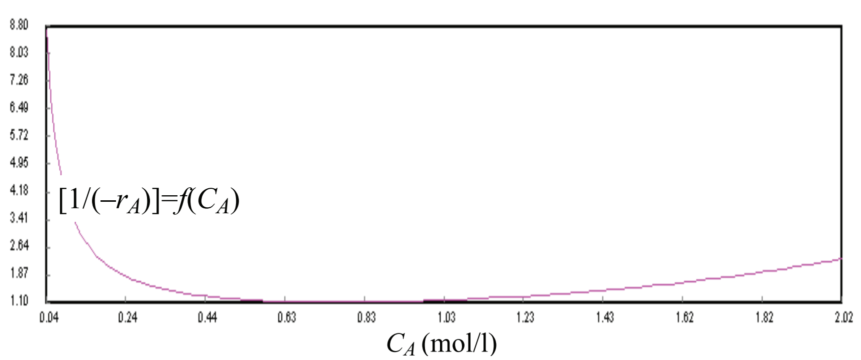
[1] d(Ca)/d(V) = -r/v

Explicit equations as entered by the user

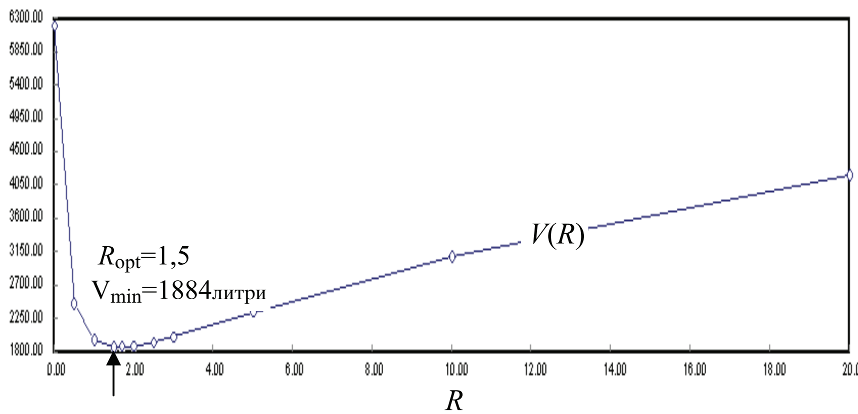
[1] Caizlez = 0.04
[2] Cao = 4
[3] R = 1
[4] v = 300*(1+R)
[5] To = 300
[6] Tizlez = 349.19
[7] Ca1 = (Cao+Caizlez*R)/(1+R)
[8] T1 = (To+Tizlez*R)/(1+R)
[9] T = T1+12.422*(Ca1-Ca)
[10] k = 2.4*(10^15)*exp(-12000/T)
[11] r = k*Ca
[12] D = 1/r







Пресметани се волумени на PFR со рециркулација за други вредности на рециркулациониот однос. Резултатите $V(R)$ за интервалот $R = 0$ до $R = 20$ (за $R = 50$, $V = 6000$ литри; за $R = 100$, $V = 7400$ литри; за $R \to \infty$, $V = 10400$ литри) се дадени на следниов график:



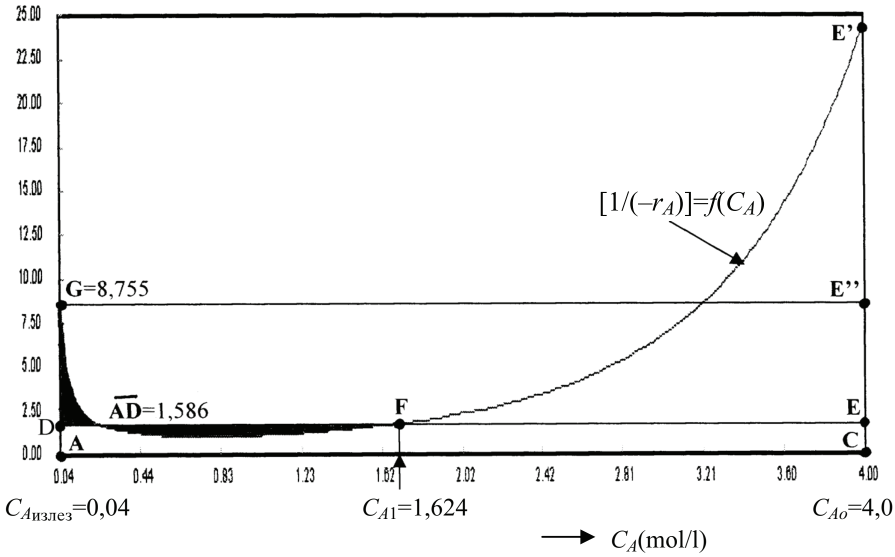
Како што се гледа од графикот, минимален волумен на реакторот, $V_{\min}$ = 1884 литри, се постигнува за рециркулационен однос $R = R_{\text{opt}}$ = 1,5. Потребниот волумен на CSTR од 10400 литри е најголемиот волумен и теоретски се постигнува кога $R \to \infty$. Потребниот волумен на PFR без рециркулација, како што веќе пресметавме, е $V_{PFR} = 6220$ литри. Од овие резултати произлегува дека за 99% конверзија на реактантот, односно за излезна концентрација од $C_{A,\text{излез}}$ = 0,04 mol/l, најдобро решение е *PFR со рециркулација со* $R_{opt} = 1{,}5$!

3) *Графичка споредба на сите реакторски системи: PFR, CSTR и PFR со рециркулација (R = 1,5; $C_{A,\text{излез}}$ = 0,04 mol/l)*

Веројатно најсликовита споредба на реакторските системи би се добила ако се претстави графички! За таа цел се црта график $[1/(-r_A) = f(C_A)]$ за целиот распон на промена на концентрацијата на реактантот:

$$C_{Ao} \geq C_{A1} \geq C_{A,\text{излез}}\,; \quad 4\,\text{mol/l} \geq C_{A1} \geq 0{,}04\,\text{mol/l}\,.$$

Овој график може да се преземе од решението за PFR без рециркулација. На истиот график потоа се цртаат површини кои, согласно со равенките за дизајн, го претставуваат односот V/υ_o на одделните реактори. Ова всушност е графички дизајн на реакторите. Еве како изгледа графикот:



Трите површини обележени на графикот се:

1) површина ACE"G = $(V/\upsilon_o)_{\text{CSTR}} = \tau_{\text{CSTR}} = 8{,}755\cdot(4-0{,}04)$
$= 34{,}67 \text{ min } = (10400/300)$,

2) површина ACE'G $= (V/\upsilon_o)_{\text{PFR}} = \tau_{\text{PFR}} = 20{,}73 \text{ min} = (6220/300)$,

3) површина ACED = $\overline{\text{AD}}\ (C_{Ao} - C_{A,\text{излез}}) = \dfrac{V|_R}{\upsilon_o}$

$= 1{,}586\cdot(4 - 0{,}04) = 6{,}28 \text{ min} = (1884/300)$.

$$\text{ACE"G} > \text{ACE'G} > \text{ACED},$$

$$V_{\text{CSTR}} > V_{\text{PFR}} > V|_{R=1,5}\ ,$$

$$10400\,\text{литри} > 6220\,\text{литри} > 1884\,\text{литри}$$

Заклучок: Разгледуваната реакција е силно егзотермна и се изведува во адијабатски услови. Станува збор за автотермички процес за кој примената на PFR со рециркулација има предност.

Петти дел

Каталитички реактор со фиксен слој катализатор (PBR)

Задача 1

Каталитичка хидратација на етилен во изотермен PBR

Каталитичката хидратација на етилен се случува во парна фаза, изотермно, на $T = 271\ ^{o}C$ и $P = 140$ atm. Реакторот е цевен со фиксен слој катализатор. Стехиометриската равенка и брзинскиот израз се следните:

$$C_2H_4 + H_2O \leftrightarrows C_2H_5OH \qquad (A + B \leftrightarrows R)$$

$$(-r_A) = \frac{k\,K_A K_B (p_A p_B - p_R / K)}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2}\ \text{kmol/(kg}_{\text{катализатор}}\text{h)}$$

$$p_A, p_B, p_R\ \text{(atm)};\ K_A = K_B;\ T\,\text{(K)};$$

$$\ln k = 20{,}474 - (13895 / T);$$

$$\ln K = -14{,}37 + (4894 / T);$$

$$\ln K_A = -44{,}061 + (21415{,}8 / T).$$

а) Да се пресмета потребната количина на катализатор за *20% конверзија на етиленот*. Вкупниот молски проток на влезот во реакторот претставува стехиометриска смеса на етилен и водена пареа и изнезува $F_{To} = 4{,}536$ kmol/h.

б) Да се пресметаат излезни конверзии со количина на катализатор како пресметаната под а), за изотермна хидратација на различни температури во интервалот од $200\ ^{o}C$ до $300\ ^{o}C$.

в) Да се пресмета рамнотежната конверзија во избраниот температурен интервал и на заеднички график да се нацртаат зависноста на рамнотежната конверзија од температурата и изотермните операциони линии.

Решение:

а) Потребната количина катализатор за постигнување 20 % излезна конверзија од реакторот се пресметува само со решавање на равенката за дизајн на цевен реактор со фиксен слој катализатор:

– диференцијален облик, како равенката (54) :

$$\frac{dX}{dW}=\frac{(-r_A)}{F_{Ao}} \tag{1}$$

или

– интегрален облик, како равенката (58):

$$\frac{W}{F_{Ao}}=\int_0^{0,2}\frac{dX}{(-r_A)}. \tag{2}$$

Понатаму е потребен брзински израз како зависност од степенот на конверзија. За таа цел ја составуваме следнава стехиометриската таблица:

	F_{io}	$F_i(\xi)$	$F_i(X)$	$y_i(X)$	$p_i(X)$
A	F_{Ao}	$F_{Ao}-\xi$	$F_{Ao}(1-X)$	$y_A=\frac{1-X}{2-X}$	$p_A=\frac{1-X}{2-X}P$
B	$F_{Bo}=F_{Ao}$	$F_{Bo}-\xi$	$F_{Ao}(1-X)$	$y_B=\frac{1-X}{2-X}$	$p_B=\frac{1-X}{2-X}P$
R	0	ξ	$F_{Ao}X$	$y_R=\frac{X}{2-X}$	$p_R=\frac{X}{2-X}P$
Σ	$F_{To}=F_{Ao}+F_{Bo}$ $=4{,}536\,\text{kmol/h}$		$F_T(X)=$ $=F_{Ao}(2-X)$	$\Sigma y_i=1$	$\Sigma p_i=P$

каде што:

$$F_{Ao}-F_A=F_{Ao}X;\quad F_A=F_{Ao}-\xi\quad\Rightarrow\ \xi=F_{Ao}X;$$

$$y_i(X)=\frac{F_i(X)}{F_T(X)};$$

$$p_i(X)=y_i(X)P.$$

Следниот чекор е во брзинскиот израз парцијалните притисоци да се заменат согласно со стехиометриската таблица:

$$(-r_A)=\frac{k\,K_AK_B(p_Ap_B-p_R/K)}{(1+K_Ap_A+K_Bp_B)^2}=\frac{k\,K_A^2(p_A^2-p_R/K)}{(1+2K_Ap_A)^2}, \tag{3}$$

$$(-r_A) = \frac{k\,K_A^2\left(\left(\frac{1-X}{2-X}P\right)^2 - \frac{X\,P}{K(2-X)}\right)}{\left(1+2K_A\left(\frac{1-X}{2-X}P\right)\right)^2}. \qquad (4)$$

Ако се определиме да ја решаваме равенката за дизајн во интегрален облик (2), тогаш ќе го користиме изведениот брзински израз преку конверзијата, изразот (4). Ако пак се определиме за солвер за диференцијални равенки, тогаш ќе ја решаваме равенката (1), а брзинскиот израз ќе го замениме како што е зададен, односно изразот (3), заедно со податоците од стехиометриската таблица. Нумеричките вредности на брзинската константа и на константите K или ќе се пресметаат за зададената температура или пак, во случајот кога се користи солвер за диференцијални равенки, ќе се внесат како што се зададени, односно како функции од температурата.

Се определуваме за решение со користење на солверот за диференцијални равенки од POLYMATH. Во програмата се внесуваат следниве равенки и изрази:

1) равенката за дизајн (1): $\dfrac{dX}{dW} = \dfrac{(-r_A)}{F_{Ao}} \equiv \dfrac{r}{F_{Ao}}$,

2) брзинскиот израз (3): $\quad -r_A = \dfrac{k\,K_A^2(p_A^2 - p_R/K)}{(1+2K_A p_A)^2} \equiv r$,

3) зависностите на константите од температурата:

$$\ln k = 20{,}474 - (13895/T) \Rightarrow k = \exp(20{,}474 - (13895/T))$$
$$\ln K = -14{,}37 + (4894/T) \Rightarrow K = \exp(-14{,}37 + (4894/T))$$
$$\ln K_A = -44{,}061 + (21415{,}8/T) \Rightarrow K_A = \exp(-44{,}061 + (21415{,}8/T))$$

4) изразите за парцијалните притисоци преку конверзијата (согласно со стехиометриската таблица),

5) нумеричките вредности за молскиот проток на етиленот на влезот во реакторот, $F_{Ao} = y_{Ao}F_{To} = 0{,}5 \cdot 4{,}536 = 2{,}268$ kmol/h, и за температурата.

Од извештајот и од резултатите од примена на солверот за диференцијални равенки коишто следат, се гледа дека *за да се постигнат 19,8698% конверзија на етиленот на температура од 271 ^{o}C = 544 K, ќе бидат потребни W =2000 kg катализатор*.

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
W	0	0	2000	2000
X	0	0	0.198698	0.198698
Fao	2.268	2.268	2.268	2.268
T	544	544	544	544
Ka	0.0091526	0.0091526	0.0091526	0.0091526
k	0.0062932	0.0062932	0.0062932	0.0062932
K	0.0046371	0.0046371	0.0046371	0.0046371
P	140	140	140	140
pa	70	62.27844	70	62.27844
pr	0	0	15.44312	15.44312
B	2.2813598	2.1400155	2.2813598	2.1400155
r	4.963E-04	6.311E-05	4.963E-04	6.311E-05
D	0.6063593	0.6063593	0.6063593	0.6063593
R	0.2213093	0.2213093	0.2213093	0.2213093

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]  Fao = 2.268
[2]  T = 544
[3]  Ka = exp(-44.061+(21415.8/T))
[4]  k = exp(20.474-(13895/T))
[5]  K = exp(-14.37+(4894/T))
[6]  P = 140
[7]  pa = P*(1-X)/(2-X)
[8]  pr = P*X/(2-X)
[9]  B = (1+(2*Ka*pa))
[10]  r = k*(Ka^2)*((pa^2)-(pr/K))/(B^2)
[11]  D = 1-((2*K*P)/((2*K*P)+2))
[12]  R = 1-(D^0.5)
```

***Забелешка**:* Ако се инсистира на конверзија од точно 20%, тогаш точната вредност за потребната количина катализатор е *W* = 2050 kg. За понатамошните пресметки се усвојуваат 2000 kg.

б) За да се пресмета каква конверзија ќе се постигне со истиот реактор изотермно на други температури, потребно е во програмата во POLYMATH температурата T = 544 K да се заменува со други вредности во интервалот од T = (200+273) = 473 K до T = (300+273) = 573 K. Резултатите се прикажани подолу, табеларно и графички, заедно со рамнотежната конверзија.

в) Изразот за зависноста на рамнотежната конверзија од температурата се изведува од брзинскиот израз или пак од дефиницијата за рамнотежната константа, сеедно. Од брзинскиот израз:

$$(-r_A) = 0 = \frac{k\,K_A^2(p_A^2 - p_R/K)}{(1+2K_A p_A)^2} = \frac{k\,K_A^2\left(\left(\dfrac{1-X}{2-X}P\right)^2 - \dfrac{X\,P}{K(2-X)}\right)}{\left(1+2K_A\left(\dfrac{1-X}{2-X}P\right)\right)^2},$$

се добива следнава квадратна равенка:

$$X^2(1+KP) - X(2KP+2) + KP = 0 \qquad (5)$$

чиј корен е само:

$$X^* = 1 - \sqrt{1 - \frac{2KP}{(2KP+2)}} \;\; (\equiv\; R). \qquad (6)$$

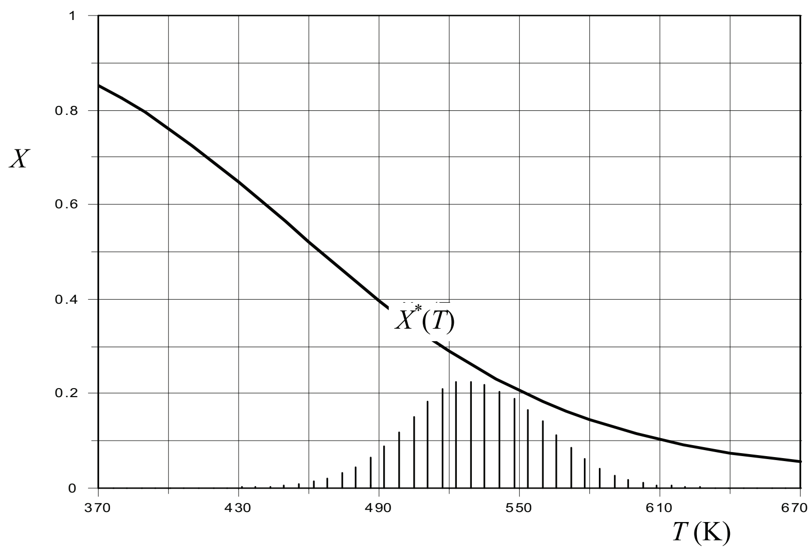
Во програмата во POLYMATH се додава и изразот (6) како уште една експлицитна алгебарска равенка. На овој начин во исто време се добива и резултатот за рамнотежната конверзија.

Резултатите за *излезната конверзија* (за количина катализатор W = 2000 kg) и за *рамнотежната конверзија*, добиени за поединечни температури во поширок интервал (T = 370–673 K), се следните:

T (K)	370	420	473	500	537	544	561	573	623	673
X	0	0,0007	0,0295	0,125	0,216	0,198	0,136	0,081	0,00265	0,000085
X^*	0,852	0,687	0,466	0,359	0,240	0,221	0,182	0,158	0,0999	0,053

Максималната конверзија, добиена со изотермна работа во реактор со W = 2000 kg катализатор, изнесува $X_{\max}$ = 0,224 и се постигнува на T = 528 K.

Графичка презентација на сите резултати е дадена во *графикот X–T,* каде што *изотермните операциони линии* за реакторот се претставени како вертикали. Врвовите на изотермите (вертикалите) формираат крива со максимум која претставува зависност на излезната конверзија од температурата од реактор со W = 2000 kg катализатор. Ако треба да избираме операциона линија за изотермна работа на реакторот, тоа веројатно би била најдолгата линија, односно највисоката вертикала T = 528 K = const., со која се постигнува $X_{\text{излез,max}} = 0{,}224$!



Задача 2

Каталитичка дехидрогенација на етилбензен до стирен во адијабатски PBR

Ова е еден од многу примери за пресметка на реактор за каталитичка дехидрогенација на етилбензен (E) до стирен (S):

Реакцијата $E \leftrightarrows S + H$ се изведува во парна фаза во цевен каталитички реактор. На влезот во реакторот се додава смеса од реактантот и водна пареа во соодност E/W = 1/20 (mol/mol). Условите на влезот во реакторот се: T_o = 625 °C, P_o = 1,2 atm. и молски проток на реактантот F_{Eo} = 6,12 kmol/h. Брзината на реакцијата е следнава зависност од температурата и парцијалните притисоци на учесниците во реакцијата:

$$(-r_E) = k\ (p_E - \frac{1}{K} p_S p_H)\ \text{kmol/(kg}_{\text{кат}}\text{h)};\ p_i\,(\text{atm});$$

$$k = \exp(9{,}43 - (10971/T));\ \text{kmol/(atm kg}_{\text{кат}}\text{h)};\ T\,(\text{K});$$

$$K = \exp(15{,}32 - (14643/T))\,(\text{atm}).$$

Топлината на реакцијата и специфичните топлини можат да се земат како средни (константни) со следниве вредности:

$$\Delta H_r = 139000\ \text{kJ/kmol}_E;$$

$$\tilde{C}_{P,E} = 299\ \text{kJ/(kmol}_E\text{K)};\ \tilde{C}_{P,S} = 273\,\text{kJ/(kmol}_S\text{K)};$$

$$\tilde{C}_{P,H} = 30\,\text{kJ/(kmol}_H\text{K)};\ \ \tilde{C}_{P,W} = 40\,\text{kJ/(kmol}_W\text{K)}.$$

Да се пресмета потребната количина катализатор за 45% конверзија на етилбензенот со адијабатска работа на реакторот.

Решение:

Станува збор за адијабатски PBR и за реакција во парна фаза со променлив вкупен број молови. За да се одговори на поставеното прашање во оваа задача, потребни се: молскиот биланс (равенката за дизајн), топлинскиот биланс, брзинскиот израз и стехиометријата (за пресметки преку конверзија на реактантот). Најнапред да составиме стехиометриска таблица:

	F_{io}	$F_i(\xi)$	$F_i(X)$	$p_i(X) = \dfrac{F_i(X)}{F_T(X)} P$
E	F_{Eo}	$F_{Eo}-\xi$ $(\xi = F_{Eo}X)$	$F_{Eo}(1-X)$	$p_E = \dfrac{(1-X)}{(21+X)} P$
S	0	ξ	$F_{Eo}X$	$p_S = \dfrac{X}{(21+X)} P$
H	0	ξ	$F_{Eo}X$	$p_H = \dfrac{X}{(21+X)} P$
W	$F_W = F_{Eo}\theta_W = 20F_{Eo}$	$20F_{Eo}$	$20F_{Eo}$	
Σ	F_{To}		$F_T(X) = F_{Eo}(21+X)$	

Понатаму подготвуваме брзински израз преку конверзијата на етилбензенот согласно со таблицата:

$$(-r_E)=k(T)\left(\frac{(1-X)}{(21+X)}P-\frac{1}{K(T)}\frac{X^2}{(21+X)^2}P^2\right). \qquad (1)$$

Со оглед на единиците за брзината на реакција и парцијалните притисоци во неа, притисокот во изразот (1) треба да се замени во (atm). Времето, каде и да е вклучено, се изразува во (h).

Равенката за дизајн на реакторот (PBR) во интегрален облик е равенката (58):

$$\frac{W}{F_{Eo}}=\int_0^{0,45}\frac{dX}{(-r_E)}. \qquad (2)$$

Топлинскиот биланс за адијабатска работа на реакторот, со средни вредности за топлината на реакцијата и топлинските капацитети, се добива од равенката (109) и молскиот биланс на реактантот,

$$T-T_o=\frac{(-\Delta H_r)}{\Sigma\theta_i\widetilde{C}_{P,i}}X;$$

$$\Sigma\theta_i\widetilde{C}_{P,i}=\widetilde{C}_{P,E}+\theta_W\widetilde{C}_{P,W}=299+20\cdot 40=1099 \text{ kJ/(kmol/K)};$$

$$T-T_o=\frac{-139000}{1099}X;\ T_o=625+273=898\,\text{K};$$

$$T=T_o-126{,}5\,X. \qquad (3)$$

Равенката за дизајн (2) се комбинира со брзинскиот израз (1) и топлинскиот биланс (3). Во оваа задача за решавање на равенката (1) ќе го избереме Simpson-овото еднотретинско правило (равенката (137)).

Равенката (2) ја претставуваме вака:

$$\frac{W}{F_{Eo}}=\int_0^{0,45}f(X,T)dX;\quad f(X,T)=\frac{1}{(-r_E)};$$

$$(-r_E)=k(T)\left(\frac{(1-X)P}{(21+X)}-\frac{X^2P^2}{K(T)(21+X)^2}\right);$$

$$\frac{W}{F_{Eo}} = \int_0^{0,45} f(X,T)\,dX = \frac{h}{3}\left[f(X_o,T_o)+4f(X_1,T_1)+f(X_2,T_2)\right];$$

$$h=\frac{X_2-X_o}{2}=\frac{0,45-0}{2}=0,225;$$

$$X_1 = X_o + h = 0+0,225 = 0,225;\quad X_2 = X_o + 2h = 0+2\cdot 0,225 = 0,45.$$

За овие вредности на конверзијата се пресметуваат соодветни температури со помош на равенката (3) и за секој пар *X*–*T* се пресметуваат вредности на функцијата *f*(*X,T*). Во табелата што следи се дадени податоците за паровите *X*–*T*, брзинската и рамнотежната константа:

X	$X_o = 0$	$X_1 = 0{,}225$	$X_2 = 0{,}45$
T (K)	898	869,54	841,075
$K(T) =$ $= \exp(15{,}32–(14643/T))$	0,373	0,2187	0,1237
$k(T) =$ $= \exp(9{,}43–(10971/T))$	0,0616	0,0413	0,0269

$$f(X_o,T_o)=\frac{1}{0,0616\left[\frac{1}{21}1,2-\frac{0}{0,373}\right]}=284,1$$

$$f(X_1,T_1)=\frac{1}{0,0413\left[\frac{(1-0,225)\cdot 1,2}{(21+0,225)}-\frac{0,225^2 1,2^2}{0,2187(21+0,225)^2}\right]}=562,11$$

$$f(X_2,T_2)=\frac{1}{0,0269\left[\frac{(1-0,45)\cdot 1,2}{(21+0,45)}-\frac{0,45^2 1,2^2}{0,1237\cdot(21+0,45)^2}\right]}=1450$$

За количината катализатор потребна за постигнување 45% конверзија на етилбензенот се пресметува вредноста:

$$\frac{W}{F_{Eo}}=\frac{0,225}{3}\left[284,1+4\cdot 562,11+1450\right]=298,69;$$

$$W=298,69\cdot F_{Eo} = 298,69\cdot 6,12 = 1828\ \text{kg}.$$

Задача 3

Реакција во гасна фаза во адијабатски PBR

Реакцијата $A + 0{,}5B \leftrightarrows C$ се изведува во гасна фаза во цевен реактор со фиксен слој катализатор под адијабатски услови.

Ако операционата линија за адијабатската работа на реакторот е $T = 688 + 211 \cdot X$, да се пресмета потребната количина катализатор за постигнување 60% конверзија на A.

Другите потребни податоци се:

$F_{To} = 612\,\text{kmol/h};\ P_o = 1\,\text{atm};\ T_o = 688\text{K};$

$y_{Ao} = 0{,}07;\ y_{Bo} = 0{,}11;\ y_I = 0{,}82;$

$$(-r_A) = \frac{kp_A p_B \left(1 - \dfrac{p_C}{p_A p_B^{0,5} K}\right)}{22{,}414(1 + K_1 p_A + K_2 p_C)^2}\ (\text{kmol}_A/\text{kg}_{\text{кат}})/\text{h};\ p_i\,(\text{atm});$$

$$k = \exp(12{,}16 - (5473/T)); K = \exp(-10{,}86 + (11300/T));$$

$$K_1 = \exp(-9{,}953 + (8619/T)); K_2 = \exp(-71{,}745 + (52596/T)); T\,(\text{K}).$$

Решение:

Сè што треба да се направи во оваа задача е да се изведе брзински израз преку конверзија и да се комбинира со равенката за дизајн и операционата линија на реакторот.

Стехиометриската таблица и примената на податоците од таблицата во брзинскиот израз се како што следи:

$$(-r_A) = \frac{kp_A p_B \left(1 - \dfrac{p_C}{p_A p_B^{0.5} K}\right)}{22.414(1 + K_1 p_A + K_2 p_C)^2} =$$

$$= \frac{k \dfrac{(1-X)(1{,}57 - 0{,}5X)}{14{,}28^2 (1 - 0{,}035X)^2} \left(1 - \dfrac{X \cdot 14{,}28(1 - 0{,}035X)(1 - 0{,}35X)^{0,5}}{K \cdot 14{,}28(1 - 0{,}035X)(1 - X)(1{,}57 - 0{,}5X)^{0,5}}\right)}{22{,}414\left(1 + K_1 \dfrac{(1-X)}{14{,}28(1 - 0{,}035X)} + K_2 \dfrac{X}{14{,}28(1 - 0{,}035X)}\right)^2}.$$

Конечната форма на брзинскиот израз како функција од конверзијата и температурата (преку брзинската и рамнотежната константа и *K*–константите) е:

$$(-r_A)=\frac{k(1-X)(1{,}57-0{,}5X)\left(1-\dfrac{X(1-0{,}035X)^{0{,}5}}{K(1-X)(1{,}57-0{,}5X)^{0{,}5}}\right)}{22{,}414\big(14{,}28(1-0{,}035X)+K_1(1-X)+K_2X\big)^2}. \qquad (1)$$

$A+0{,}5B \leftrightarrows C$; $\theta_A=1$; $\theta_B=11/7=1{,}57$; $\theta_I=82/7=11{,}71$				
	F_{io}	$F_i(\xi)$	$F_i(X)$	$p_i(X)$
A	F_{Ao}	$F_A=F_{Ao}-\xi$ $\xi=F_{Ao}X$	$F_A=F_{Ao}(1-X)$	$p_A=y_AP=\dfrac{F_A(X)}{F_T(X)}\cdot 1$ $p_A=\dfrac{(1-X)}{14{,}28(1-0{,}035X)}$
B	$F_{Bo}=F_{Ao}\theta_B$ $=1{,}57F_{Ao}$	$F_B=$ $=F_{Bo}-0{,}5\xi$	$F_B=$ $=F_{Ao}(1{,}57-0{,}5X)$	$p_B=y_BP=\dfrac{F_B(X)}{F_T(X)}\cdot 1$ $p_B=\dfrac{(1{,}57-0{,}5X)}{14{,}28(1-0{,}035X)}$
C	0	$F_C=\xi$	$F_C=F_{Ao}X$	$p_C=y_CP=\dfrac{F_C(X)}{F_T(X)}\cdot 1$ $p_C=\dfrac{X}{14{,}28(1-0{,}035X)}$
I	$F_I=F_{Ao}\theta_I$ $=11{,}71F_{Ao}$	$11{,}71F_{Ao}$	$11{,}71\,F_{Ao}$	
Σ	$F_{To}=14{,}28\,F_{Ao}$		$F_T=$ $14{,}28F_{Ao}-0{,}5F_{Ao}X$ $=F_{To}-0{,}5F_{Ao}X=$ $14{,}28F_{Ao}(1-0{,}035X)$	

Изразот (1) се комбинира со равенката за дизајн на PBR:

$$\frac{W}{F_{Ao}}=\int_0^{0{,}6}\frac{dX}{(-r_A)}=\int_0^{0{,}6}f_R(X,T)dX;\quad f_R(X,T)=\frac{1}{(-r_A)}. \qquad (2)$$

Равенката (2) е подготвена за нумеричка интеграција и се решава заедно со топлинскиот биланс:

$$T=T_o+211\cdot X=688+211\cdot X. \qquad (3)$$

Иако брзинскиот израз е прилично голем, позната е излезната конверзија. Затоа Simpson-овото еднотретинско правило ќе треба внимателно да се проследи.

Равенката (2) се решава на следниов начин:

$$\frac{W}{F_{Ao}}=\int_0^{0,6}\frac{dX}{(-r_A)}=\int_0^{0,6}f_R(X,T)dX\,;\quad f_R(X,T)=\frac{1}{(-r_A)}\,;$$

$$\frac{W}{F_{Ao}}=\int_0^{0,6}f_R(X,T)\,dX=\frac{h}{3}\left[f(X_o,T_o)+4\,f(X_1,T_1)+f(X_2,T_2)\right];\tag{4}$$

$$h=\frac{X_2-X_o}{2}=\frac{0,6-0}{2}=0,3\,;$$

$$X_1=X_o+h=0+0,3=0,3;\;\; X_2=X_o+2h=0+2\cdot 0,3=0,6\,.$$

Во табелата подолу се дадени сите потребни подготовки за решавање на равенката (4):

X	$X_o = 0$	$X_1 = 0,3$	$X_2 = 0,6$
$T(K)$ (равенката (3))	688	751,3	814,6
$k(T)$ = exp(12,16–(5473/T))	67,025	131,013	230,757
$K(T)$ = exp(–10,86–(11300/T))	260,973	65,405	20,235
$K_1(T)$ = exp(–9,953+(8619/T))	13,126	4,568	1,873
$K_2(T)$ = exp(–71,745+(52596/T))	110,241	0,176	0,000176
$(-r_A)$ (равенката (1))	0,00625	0,0202	0,0230
$f_R(X,T)$	160	50	43,5

За количината на катализаторот се добива вредноста:

$$\frac{W}{F_{Ao}}=\frac{0,3}{3}\left[160+4\cdot 50+43,5\right]=40,35\,;$$

$$W=40,35\cdot F_{Ao}=40,35\cdot 42,84=1706\ \text{kg}.$$

Задача 4

Оксидација на етилен во етиленоксид во изотермен PBR

Каталитичка оксидација на етилен во етиленоксид се случува во парна фаза во изотермен PBR на $T = 260$ °C и $P = 10$ atm. Стехиометриската равенка и брзинскиот израз се следните:

$$C_2H_4 + 0{,}5O_2 \rightarrow C_2H_4O \qquad (A + 0{,}5B \rightarrow C)$$

$$(-r_A)' = k\, p_A^{1/3}\, p_B^{2/3} \quad \frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{кат}}\,\text{h}}$$

$$p_A, p_B \ \text{(atm)};\ k = 0{,}0141 \ \frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{кат}}\,\text{atm}\,\text{h}}$$

На влезот во реакторот се додава стехиометриска смеса на етилен и кислород со молски проток на етиленот $F_{Ao} = 490$ kmol/h. Во реакторот кислородот доаѓа со воздух во кој соодносот со азот е 79/21 mol/mol.

Да се пресмета потребната количина катализатор за 60% конверзија на етиленот.

Решение:

Бидејќи се разгледува изотермна работа на реакторот, ќе биде потребна само равенката за дизајн на PBR комбинирана со стехиометријата и кинетиката на реакцијата. Реакцијата се одликува со променлив вкупен број молови, па затоа ќе составиме стехиометриска таблица. Претходно ги поставуваме неопходните релации:

$$F_{Bo} / F_{Ao} = 0{,}5/1 \ \Rightarrow\ F_{Bo} = 0{,}5 F_{Ao} \ \Rightarrow\ \theta_B = 0{,}5;$$

$$F_{Bo} / F_I = 21/79 \ \Rightarrow$$

$$F_I = (79/21) F_{Bo} = 0{,}5(79/21) F_{Ao} = 1{,}881 F_{Ao} \ \Rightarrow\ \theta_I = 1{,}881;$$

$$F_{To} = F_{Ao} + F_{Bo} + F_I = 3{,}381 F_{Ao};$$

$$y_{Ao} = \frac{F_{Ao}}{F_{To}} = \frac{F_{Ao}}{3{,}381 F_{Ao}} = 0{,}296 \equiv 0{,}3.$$

	F_{io}	$F_i(\xi)$	$F_i(X)$	$p_i = y_iP = (F_i/F_T)P$
A	F_{Ao}	$F_{Ao}-\xi$	$F_{Ao}(1-X)$	$p_A = \dfrac{F_{Ao}(1-X)P}{F_{To}(1-0{,}15X)}$ $= y_{Ao}\dfrac{(1-X)P}{(1-0{,}15X)}$
B	F_{Bo}	$F_{Bo}-0{,}5\xi$	$F_{Bo}-0{,}5F_{Ao}X$	$p_B = \dfrac{0{,}5F_{Ao}(1-X)P}{F_{To}(1-0{,}15X)}$ $= \dfrac{y_{Ao}}{2}\dfrac{(1-X)P}{(1-0{,}15X)}$
C	0	ξ	$F_{Ao}X$	$p_C = \dfrac{F_{Ao}X\,P}{F_{To}(1-0{,}15X)}$ $= y_{Ao}\dfrac{X\,P}{(1-0{,}15X)}$
I (N_2)	$F_I =$ $= 1{,}881F_{Ao}$	$F_I =$ $= 1{,}881F_{Ao}$	$F_I =$ $= 1{,}881F_{Ao}$	$p_I = \dfrac{F_{Ao}1{,}881P}{F_{To}(1-0{,}15X)}$ $= 1{,}881\dfrac{y_{Ao}P}{(1-0{,}15X)}$
Σ	$F_{To} =$ $F_{Ao}+F_{Bo}+F_I$ $= 3{,}381F_{Ao}$	$F_T =$ $F_{To}-0{,}5\xi$	$F_T =$ $F_{To}-0{,}5F_{Ao}X =$ $=F_{To}(1\text{-}0{,}15X)$	$\Sigma p_i = P$

Со комбинирање на брзинскиот израз и стехиометријата (согласно со стехиометриската таблица) се добива:

$$(-r_A) = k\,p_A^{1/3}p_B^{2/3}\ \ (\text{kmol/kg}_{\text{кат}})/\text{h}\ ;\ p_A, p_B\ (\text{atm});$$

$$(-r_A) = k\left(y_{Ao}\frac{(1-X)}{(1-0{,}15X)}P\right)^{1/3}\left(\frac{y_{Ao}}{2}\frac{(1-X)}{(1-0{,}15X)}P\right)^{2/3};$$

$$(-r_A) = k\,y_{Ao}\left(\frac{1}{2}\right)^{2/3}\frac{(1-X)}{(1-0{,}15X)}P;$$

$$k' = k\,y_{Ao}\left(\frac{1}{2}\right)^{2/3}P = 0{,}0141\cdot 0{,}296\cdot 0{,}63\cdot 10 = 0{,}0263\ (\text{kmol/kg}_{\text{кат}})/\text{h};$$

$$(-r_A) = k'\frac{(1-X)}{(1-0{,}15X)} = 0{,}0263\frac{(1-X)}{(1-0{,}15X)}\ \ (\text{kmol/kg}_{\text{кат}})/\text{h}\,.$$

Брзинскиот израз го комбинираме со равенката за дизајн на PBR:

$$\frac{W}{F_{Ao}} = \int_0^{0,6} \frac{dX}{(-r_A)} = \int_0^{0,6} f_R(X)dX\,; \quad f_R(X) = \frac{1}{(-r_A)} = \frac{(1-0{,}15X)}{0{,}0263(1-X)};$$

$$F_{Ao} = 490 \text{ kmol/h}; \;\; W\,(\text{kg}_{\text{кат.}}).$$

Подготвената равенка за дизајн можеме да ја решиме: 1) аналитички со табличен интеграл; 2) со нумеричка интеграција; 3) со примена на солвер за диференцијални равенки! Седно која постапка ќе биде употребена се добива ист резултат! Ова е така затоа што од $X = 0$ до $X_{\text{излез}} = 0{,}6$ (60%) промената на брзината на реакцијата е речиси линеарна. Резултатот е:

$X_{\text{излез}} = 0{,}6$ (60%), $W = 16188$ kg катализатор.

Задача 5

Каталитичка реакција во гасна фаза во изотермен PBR

Реакцијата со стехиометрија и брзински израз,

$$A + 2B \rightarrow C + 2D$$

$$(-r_A) = \frac{800\exp(-13832\,/\,T)\, p_A p_B}{1 + 0{,}6\, p_B + 2{,}0\, p_C + 1{,}7\, p_D} \;\; \text{kmol}_A/(\text{s}\cdot\text{kg}_{\text{кат}});\; T(\text{K});\; p_i(\text{bar}),$$

се изведува во цевен каталитички реактор со фиксен слој катализатор на температура од 600 °C (873 K) и притисок од 1 бар.

Да се пресмета потребната количина катализатор за производство на 1 t/ден од продуктот C ($M_C = 76$).

Влезната струја во реакторот е стехиометриска смеса од реактантите. Излезната струја од реакторот треба да биде со еднакви молски протоци на неизреагираниот A и продуктот C.

Решение:

Разгледуваната реакција се изведува изотермно-изобарно во гасна фаза и се карактеризира со константен вкупен број молови. Стехиометриската табела ќе биде едноставна:

	F_{io}	$F_i(\xi)$	$F_i(X)$	$p_i = y_i P;\ P = 1\,\text{bar};$ $p_i = \frac{F_i(X)}{F_T}(\text{bar})$
A	F_{Ao}	$F_A = F_{Ao} - \xi$; $F_{Ao}X =$ $= F_{Ao} - F_A = \xi$	$F_{Ao}(1-X)$	$p_A = \frac{(1-X)}{3}$
B	$F_{Bo} = 2F_{Ao}$	$F_B = 2F_{Ao} - 2\xi$	$2F_{Ao}(1-X)$	$p_B = \frac{2(1-X)}{3}$
C	0	$F_C = \xi$	$F_{Ao}X$	$p_C = \frac{X}{3}$
D	0	$F_D = 2\xi$	$2F_{Ao}X$	$p_D = \frac{2X}{3}$
Σ	$F_{To} = 3F_{Ao}$		$F_T = 3F_{Ao}$	$\Sigma y_i = 1{,}0$ $\Sigma p_i = P = 1\,\text{bar}$

Сега брзинскиот израз го пишуваме преку конверзија:

$$(-r_A) = \frac{800\exp(-13832/T)\,p_A p_B}{1 + 0{,}6\,p_B + 2{,}0\,p_C + 1{,}7\,p_D};$$

$$(-r_A) = \frac{800\exp(-13832/873)\frac{(1-X)}{3}\frac{2(1-X)}{3}}{1 + 0{,}6\frac{2(1-X)}{3} + 2{,}0\frac{X}{3} + 1{,}7\frac{2X}{3}};$$

$$(-r_A) = 1{,}67\cdot 10^{-5}\,\frac{(1-X)^2}{(1+X)}\ \text{kmol}_A/(\text{s}\cdot/\text{kg}_{\text{кат}}).$$

За примена на равенката за дизајн на PBR треба уште да ги пресметаме излезната конверзија и влезниот молски проток на A. За оваа пресметка ги користиме зададените податоци за производноста на реакторот и составот на излезната смеса:

$$F_{A,\text{излез}} = F_{C,\text{излез}};$$

$$F_{Ao}(1 - X_{\text{излез}}) = F_{Ao}X_{\text{излез}} \quad \Rightarrow \quad X_{\text{излез}} = 0{,}5;$$

$$F_{C,\text{излез}} = 1\,\text{t/ден} \cdot \frac{1000}{24 \cdot 3600} \frac{1}{76} = 1{,}52 \cdot 10^{-4}\ \text{kmol/s};$$

$$F_{C,\text{излез}} = F_{Ao} X_{\text{излез}} \ \Rightarrow\ F_{Ao} = \frac{1{,}52 \cdot 10^{-4}}{0{,}5} = 3{,}04 \cdot 10^{-4}\ \text{kmol/s}.$$

Равенката што треба да се реши е:

$$\frac{W}{F_{Ao}} = \int_0^{X_{\text{излез}}} \frac{dX}{(-r_A)} \quad \Rightarrow \quad W = 3{,}04 \cdot 10^{-4} \int_0^{0{,}5} \frac{(1+X)}{1{,}67 \cdot 10^{-5} (1-X)^2} dX\ .$$

За решавање на равенката користиме табличен интеграл:

$$\int_0^X \frac{(1+X)}{(1-X)^2} dX = \frac{2X}{(1-X)} - \ln\left(\frac{1}{1-X}\right)$$

$$X = X_{\text{излез}} = 0{,}5$$

$$\int_0^{0{,}5} \frac{(1+X)}{(1-X)^2} dX = \frac{2 \cdot 0{,}5}{(1-0{,}5)} - \ln\left(\frac{1}{1-0{,}5}\right) = 1{,}3$$

$$W = 3{,}04 \cdot 10^{-4} \frac{1}{1{,}67 \cdot 10^{-5}} \int_0^{0{,}5} \frac{(1+X)}{(1-X)^2} dX = 18{,}2 \cdot 1{,}3 = 23{,}66\ \text{kg}_{\text{кат}}.$$

Задача 6

Каталитичка реакција во парна фаза во изотермен PBR. Маса на катализатор за приближно рамнотежна конверзија

Кинетичкиот израз на каталитичка реакција со стехиометрија $A \leftrightarrows B + C$ е најдено дека е:

$$(-r_A) = \frac{1{,}876\left(p_A - \dfrac{p_B p_C}{0{,}589}\right)}{(1 + 0{,}4304\, p_A + 2{,}895\, p_B)^2} \quad \text{kmol/(kg}_{\text{кат}} \cdot \text{h)};\ \ p_i\,(\text{atm}).$$

Нумеричките вредности во брзинскиот израз се однесуваат на температура од $T = 275\ ^{\circ}\text{C}$ и притисок од $P = 3$ atm.

Ако реакцијата се одвива во повеќецевен каталитички реактор со фиксен слој катализатор, изотермно-изобарно на условите за кои е зададен брзинскиот израз, *да се пресмета потребната должина на цевките за постигнување 40% конверзија на реактантот.*

Познато е дека внатрешниот дијаметар на цевките во кои е сместен катализаторот е D = 5 cm, а густината на катализаторскиот слој е $\rho_{\text{слој}} = 1500$ kg/m^3.

Пресметката да се направи за влезна смеса од реактантот A и водна пареа со молски соднос A/W = 1,0/0,155 и со вкупен молски проток од F_{To} = 4,2 kmol/h по една цевка.

Решение:

Равенката за дизајн на каталитички цевен реактор со фиксен слој катализатор преку конверзија е:

$$\frac{W}{F_{Ao}} = \int_0^X \frac{dX}{(-r_A)} \; ; \quad W = L \cdot 0{,}785 \cdot D^2 \cdot \rho_{\text{слој}} \,. \qquad (1)$$

Тоа што е потребно за да се реши оваа равенка е кинетички израз преку конверзија. Тоа пак значи парцијалните притисоци во брзинскиот израз да се претставaт преку конверзијата. За таа цел ја составуваме следнава стехиометриска таблица:

	F_{io}	$F_i(\xi)$	$F_i(X)$	$p_i = y_iP = (F_i/F_T)P$
A	F_{Ao}	$F_{Ao}-\xi$	$F_A = F_{Ao}(1-X)$ $(\xi = F_{Ao}X)$	$p_A = \dfrac{(1-X)P}{(1{,}155+X)}$
B	0	ξ	$F_{Ao}X$	$p_B = \dfrac{X\,P}{(1{,}155+X)}$
C	0	ξ	$F_{Ao}X$	$p_C = p_B$
W	$F_W = \theta_W F_{Ao} =$ $= 0{,}155F_{Ao}$	$0{,}155F_{Ao}$	$0{,}155F_{Ao}$	
Σ	$F_{To}=1{,}155F_{Ao}$		$F_T(X)=F_{Ao}(1{,}155+X)$	$\Sigma p_i = P_{\text{вк}}$= 3 atm

Во кинетичкиот израз парцијалните притисоци се заменуваат согласно со таблицата, а за притисокот се заменува зададената нумеричка вредност. Потоа изразот се средува и се добива следниов готов израз кој ќе се примени за пресметка на изотермна работа на реакторот на 275 °C:

$$(-r_A)=\frac{1{,}876\left(p_A-\dfrac{p_B p_C}{0{,}589}\right)}{(1+0{,}4304\,p_A+2{,}895\,p_B)^2}$$

$$=\frac{1{,}876\left(\dfrac{(1-X)\cdot 3}{(1{,}155+X)}-\dfrac{X^2\cdot 3^2}{0{,}589(1{,}155+X)^2}\right)}{\left(1+0{,}4304\dfrac{(1-X)\cdot 3}{(1{,}155+X)}+2{,}895\dfrac{X\cdot 3}{(1{,}155+X)}\right)^2};$$

$$(-r_A)=\frac{(5{,}628+0{,}8727\cdot X-35{,}165\cdot X^2)}{(2{,}446+8.394\cdot X)^2}. \qquad (2)$$

Се комбинираат равенката (1) и изразот (2) откако претходно е пресметан влезниот молски проток на реактантот A (по една цевка):

$$F_{Ao}=F_{To}/1{,}155=4{,}2/1{,}155=3{,}6363\ \text{kmol/h},$$

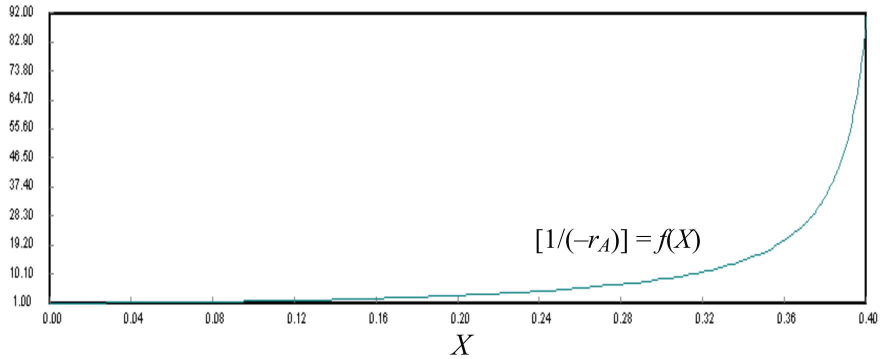
$$\frac{W}{F_{Ao}}=\frac{L\cdot 0.785\cdot D^2\cdot\rho_{\text{слој}}}{F_{Ao}}=\int_0^{0,4}\frac{dX}{(-r_A)};$$

$$F_{Ao}=3{,}6363\ \text{kmol/h};\ D=0{,}05\ \text{m};\ \rho_{\text{слој}}=1500\ \text{kg/m}^3;$$

$$0{,}80953\cdot L=\int_0^{0,4}\frac{(2{,}446+8{,}394\cdot X)^2}{(5{,}628+0{,}8727\cdot X-35{,}165\cdot X^2)}dX=\int_0^{0,4}f(X)dX. \qquad (3)$$

Со равенката (3) се пресметува должината на една цевка, која е и должина на секоја цевка во певеќецевниот реактор. Колку цевки ќе го сочинуваат реакторот не ќе можеме да пресметаме, бидејќи не е познат капацитетот на реакторот!

Како ќе ја определиме вредноста на интегралот во равенката (3) е прашање на избор кој, од своја страна, зависи од промената на реципрочната вредност на брзината на реакција со конверзијата. Таа зависност претставена графички изгледа вака:



Исто така, добро е да знаеме колку конверзијата $X = 0{,}4$ е блиску до или далеку од рамнотежната конверзија на 275 °C! Овој податок се пресметува од кинетичкиот израз, од условот за рамнотежа. Се добива и решава следнава квадратна равенка:

$$(-r_A) = \frac{(5{,}628 + 0{,}8727 \cdot X - 35{,}165 \cdot X^2)}{(2{,}446 + 8.394 \cdot X)^2} = 0$$

$$35{,}165 \cdot X^2 - 0{,}8727 \cdot X - 5{,}628 = 0$$

$$X^* = 0{,}413.$$

Како што се гледа од овој резултат, излезната конверзија $X = 0{,}4$ е речиси 96% од рамнотежната! Заедно со графикот за промената $[1/(-r_A)] = f(X)$, се констатира дека за решавање на равенката (3) треба да се избере попрецизен нумерички метод одошто е Simpson-овото еднотретинско правило (правило со три точки) или пак да се користи солвер за диференцијални равенки со кој се решава диференцијалниот облик на равенката (1) односно (3).

Според решението на равенката (3) со Simpson-овото еднотретинско правило потребната должина на цевката е $L = 8{,}87$ m.

Ако се примени солверот за диференцијални равенки од POLYMATH, се решава диференцијалната равенка:

$$\frac{dX}{dL} = 0{,}80953(-r_A)$$

и за потребната должина на цевката се добива $L = 4{,}3$ m. Ова е многу различен резултат од добиениот со Simpson-овото правило, но ова е точниот резултат!

Задача 7

Кинетички испитувања во изотермен PBR. Пресметка на реакторот

Кинетиката на реакцијата помеѓу метан и сулфур, кога како продукт се формира јаглероддисулфид,

$$CH_4 + 2S_2 \rightarrow CS_2 + 2H_2S$$

$$(A + 2B \rightarrow C + 2D),$$

е испитувана во лабораториски цевен реактор. Реакторот со волумен од 80 cm^3 е полнет со различна количина катализатор. Изразена како волумен на катализаторски слој, таа количина изнесувала 67 и 35,2 cm^3. За двата катализаторски слоја влезниот проток на метанот е менуван така неговиот однос со сулфурот да биде постојано стехиометриски. Во сите експерименти била мерена конверзијата на метанот.

На притисок од 1 atm и температура од 600 °C (реакцијата е во парна фаза) се добиени следниве резултати:

V(cm^3)	67	67	67	35,2	35,2	35,2	35,2	35,2	35,2	35,2
F_{Ao}(mol/h)	0,238	0,417	0,119	0,0595	0,0297	0,119	0,0298	0,238	0,119	0,0595
X_A	0,105	0,075	0,180	0,133	0,269	0,058	0,268	0,025	0,066	0,144

а) Ако се претпостави дека кинетиката на испитуваната реакција се опишува со изразот:

$$(-r_{S_2}) \equiv (-r_B) = k_C C_{CH_4} C_{S_2} \equiv k_C C_A C_B \ \ (\text{mol/cm}^3)/\text{h} ,$$

да се пресмета вредноста на брзинската константа.

б) Да се покаже како ќе се пресмета потребниот волумен на индустриски реактор во кој би се изведувала истата реакција под исти услови на кои е испитувана нејзината кинетика.

Решение:

а) Бидејќи моделот на кинетичкиот израз е зададен, а мерењата се дадени преку степенот на конверзија на метанот, метанот се избира како база за пресметки.

Прво, брзинскиот израз се пишува во однос на избраниот реактант – метанот (A), и се трансформира преку конверзија. Потоа се применува равенката за дизајн на реакторот во кој се изведени мерењата, PBR, и на крајот со регресиона анализа се пресметува брзинската константа.

Брзински израз во однос на A преку конверзија се добива со примена на корелацијата на брзините:

$$\frac{r_A}{-1} = \frac{r_B}{-2} = \frac{r_C}{1} = \frac{r_D}{2} \quad \Rightarrow \quad (-r_A) = (-r_B)/2 = (k_C/2)C_A C_B . \qquad (1)$$

Иако реакцијата се изведува во парна фаза, бидејќи се одликува со константен вкупен број молови и со влезна смеса со стехиометриски однос на реактантите, за изразување на нивните концентрации преку конверзија нема да составуваме стехиометриска таблица. Можеме веднаш да ги напишеме следниве изрази:

$$\begin{aligned} &\Sigma \nu_i = 0;\ T = \text{const.};\ P = \text{const.};\ \upsilon_o = \upsilon = \text{const.}; \\ &F_{Bo} = 2F_{Ao};\ F_{Co} = F_{Do} = 0; \\ &X_A \equiv X = \frac{F_{Ao} - F_A}{F_{Ao}}; \\ &F_A = F_{Ao}(1-X);\ F_B = 2F_A = 2F_{Ao}(1-X); \\ &F_C = F_{Ao}X;\ F_D = 2F_{Ao}X; \\ &C_A = C_{Ao}(1-X);\ C_B = 2C_{Ao}(1-X) = 2C_A . \end{aligned} \qquad (2)$$

Со комбинација на брзинскиот израз и стехиометријата се добива,

$$(-r_A) = (k_C/2)C_A(2C_A) = k_C C_A^2 = k_C C_{Ao}^2 (1-X)^2 . \qquad (3)$$

Сега се пресметува влезната концентрација на метанот,

$$C_{Ao} = \frac{p_{Ao}}{RT_o} = \frac{y_{Ao}P_o}{RT_o};\ \ y_{Ao} = \frac{F_{Ao}}{F_{Ao} + F_{Bo}} = \frac{F_{Ao}}{F_{Ao}(1+2)} = \frac{1}{3};$$

$$C_{Ao} = \frac{1 \cdot 1\,\text{atm}}{3 \cdot 82{,}05(\text{cm}^3\text{atm})/(\text{mol K}) \cdot (600+273)\,\text{K}} = 4{,}65 \cdot 10^{-6}\ \text{mol/cm}^3 ,$$

што ќе се замени во брзинскиот израз (3).

Бидејќи мерениот податок е излезната конверзија на метанот како функција од неговиот влезен молски проток, потребна е релација помеѓу овие две величини. Тоа е молскиот биланс на метанот во PBR, односно равенката за дизајн на PBR:

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \int_0^X \frac{dX}{(-r_A)} = \int_0^X \frac{dX}{k_C C_{Ao}^2 (1-X)^2} = \frac{1}{k_C C_{Ao}^2} \frac{X}{(1-X)}. \qquad (4)$$

Равенката (4) се преуредува во модел (експлицитен израз) за регресиона анализа:

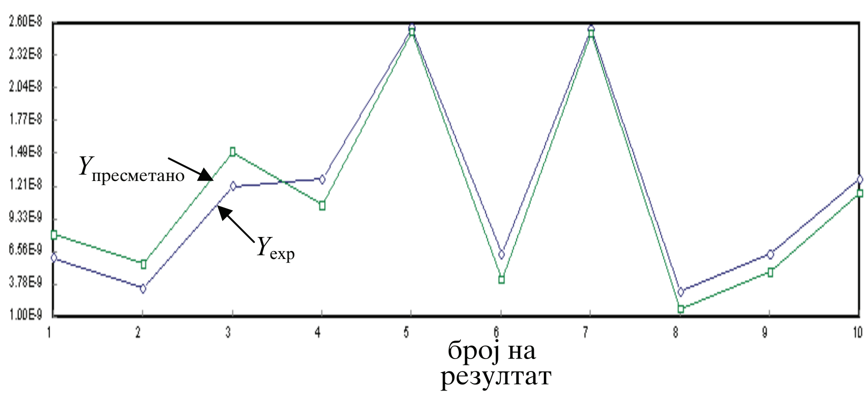
$$\frac{V}{F_{Ao}} C_{Ao}^2 \equiv Y = \frac{1}{k_C} \frac{X}{(1-X)}. \qquad (5)$$

Значи, равенката (5) е моделна равенка! Примената на регресиона анализа, на пример од POLYMATH, подразбира пополнување две колони со податоци: првата колона е за Y пресметан согласно со измерените (зададените, односно експериментални) податоци, додека во другата колона се внесуваат соодветните податоци за конверзијата. Потоа се задава моделот, односно изразот (5), и со регресиона анализа се добива вредноста на брзинската константа. Пресметаните вредности за Y се добиваат како трета колона или се претставуваат графички.

Добро сложување на експерименталните и пресметаните кинетички податоци е добиено за

$$k_C = 1{,}453 \cdot 10^7 \text{ (cm}^3\text{/mol)/h},$$

со коефициент на корелација $R^2 = 0{,}9467389$. Резултатите во табеларна и графичка форма (од POLYMATH) се следните:



Y_{exp}	X	Y_{calc}
6087E-12	0.105	8.0742E-09
3474E-12	0.075	5.5803E-09
12174.01E-12	0.18	1.5108E-08
12791.8E-12	0.133	1.0558E-08
25583.6E-12	0.269	2.5326E-08
6395.9E-12	0.058	4.2375E-09
25540.67E-12	0.268	2.5198E-08
3197.95E-12	0.025	1.7647E-09
6395.9E-12	0.066	4.8633E-09
12791.8E-12	0.144	1.1578E-08

б) Потребниот волумен на индустриски реактор во кој би се изведувала разгледуваната реакција помеѓу метан и сулфур до јаглероддисулфид и сулфурводород, под исти услови на кои е испитувана кинетиката, ќе се пресмета со примена на равенката (4),

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \int_0^X \frac{dX}{(-r_A)} = \int_0^X \frac{dX}{k_C C_{Ao}^2 (1-X)^2} = \frac{1}{k_C C_{Ao}^2} \frac{X}{(1-X)}, \qquad (4)$$

во која се заменува пресметаната вредност за брзинската константа,

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{1}{1{,}453 \cdot 10^7 \cdot (4{,}65 \cdot 10^{-6})^2} \frac{X}{(1-X)},$$

$$\frac{V}{F_{Ao}} = 3182{,}94 \frac{X}{(1-X)} \ (\text{cm}^3/\text{mol})/\text{h}. \qquad (6)$$

Пресметката на волуменот на реактор за зададена излезна конверзија и зададен капацитет (влезниот молски проток на метанот) со равенката (6) е едноставна.

Количината на катализаторот се пресметува од познати податоци за густината на катализаторскиот слој или преку податоците за густината на катализаторот и порозноста на слојот.

Задача 8

Хидрогенација на нитробензен во неизотермен PBR (со размена на топлина и адијабатски)

Хидрогенација на нитробензен (A) се изведува во каталитички реактор со фиксен слој катализатор. Порозноста на катализаторскиот слој $\varepsilon = 0,424$. Поради големите топлински ефекти на реакција, реакторот работи со размена на топлина со медиум кој струи во обвивката на реакторот. Поради големата брзина на струење на медиумот се зема дека неговата температура е константна. Температурите на влезната смеса и на медиумот се исти, $T_o = T_a = 427,5$ K. Притисокот е атмосферски. Реакцијата е во парна фаза со голем вишок на водород. Затоа сите својства на реакционата смеса можат да се земат како за водород на работната температура и притисок во реакторот. Исто така, поради големиот вишок на водород се зема дека волуменскиот проток низ реакторот ќе се менува само поради промена на температурата. Познати се следниве податоци:

– топлина на реакцијата, $\Delta H_r = -152000$ cal/mol,

– специфична топлина на водородот на 427,5 K,
$C_P = 6,9$ cal/(mol·K),

– коефициент на пренос на топлина, $U = 8,67$ cal/(cm^{2}h K),

– влезна смеса: $F_{To} = 65,9$ mol/h; $C_{Ao} = 5\cdot10^{-7}$ mol/cm^3,

– брзински израз, во однос на слободниот волумен во реакторот заедно со температурната зависност на брзинската константа, е

$$(-r_A)_\varepsilon = k(T)\,C_A^{0,578} = 5,79\cdot10^4 \exp(-2958/T)\,C_A^{0,578}\ \ (\text{mol/cm}^3)/\text{h}$$

$$C_A(\text{mol/cm}^3);\ T(\text{K}),$$

– димензии на реакторот: внатрешен дијаметар $D = 3$ cm, должина $L = 20$ cm.

Да се пресметаат и нацртаат промената на конверзијата и температурниот профил надолж реакторот за работа со размена на топлина. Што ќе се случи со овој реактор ако работи адијабатски со иста влезна температура како при работа со размена на топлина?

Решение:

Работа со размена на топлина:

Пресметката ќе ја започнеме со прикажување на брзинскиот израз преку конверзија. Всушност, молската концентрација на реактантот A треба да се изрази како функција од конверзија и температура:

$$C_A = \frac{F_A}{\upsilon(T)} = \frac{F_{Ao}(1-X)}{\upsilon_o \dfrac{T}{T_o}} \quad \Rightarrow \; C_A = C_{Ao}(1-X)\frac{T_o}{T}, \tag{1}$$

$$(-r_A)_\varepsilon = k(T)C_A^{0,578} \quad (\text{mol/cm}^3)\text{h}$$

$$(-r_A)_\varepsilon = 5{,}79\cdot10^4 \exp(-2958/T)\cdot(C_{Ao}T_o)^{0,578}(1-X)^{0,578}/T^{0,578} =$$
$$= 5{,}79\cdot10^4 \exp(-2958/T)\cdot((5\cdot10^{-7})\cdot427{,}5)^{0,578}(1-X)^{0,578}/T^{0,578},$$

$$(-r_A)_\varepsilon = 438\exp(-2958/T)(1-X)^{0,578}T^{-0,578} \; (\text{mol/cm}^3)/\text{h}.$$

Брзинскиот израз се однесува на единица слободен, односно празен волумен на катализаторскиот слој. За тој да се комбинира со равенката за дизајн, потребно е да се однесува на единица волумен катализаторски слој. Оваа претворба се прави преку податокот за порозноста на слојот на следниов начин:

$$\begin{gathered}(-r_A) = \varepsilon\cdot(-r_A)_\varepsilon = 0{,}424(-r_A)_\varepsilon \\ (-r_A) = 185{,}712\exp(-2958/T)(1-X)^{0,578}T^{-0,578} \; (\text{mol/cm}^3_{\text{слој}})/\text{h}.\end{gathered} \tag{2}$$

Равенката за дизајн на PBR во однос на единица волумен слој катализатор ќе гласи вака:

– во интегрална форма:

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \int_0^X \frac{dX}{(-r_A)}, \tag{3}$$

– во диференцијална форма:

$$F_{Ao}\frac{dX}{dV} = (-r_A). \tag{3}$$

Која форма на равенката за дизајн ќе се решава ќе зависи од изборот на методот. Двете равенки опишуваат промена на конверзијата по должина на реакторот соодветна на волумен на слојот.

За решавање на равенките (3) е потребен и податокот за влезниот молски проток на реактантот A:

$$F_{Ao} = \upsilon_o C_{Ao};$$

$$\upsilon_o = F_{To}\frac{RT_o}{P_o} = 65{,}9\,\text{mol/h}\,\frac{82{,}05(\text{cm}^3\text{atm})/(\text{mol K})\cdot 427{,}5\,\text{K}}{1\,\text{atm}};$$

$$\upsilon_o = 2{,}311\cdot 10^6\ \text{cm}^3/\text{h};$$

$$F_{Ao} = 2{,}311\cdot 10^6\cdot 5\cdot 10^{-7} = 1{,}156\ \text{mol/h}.$$

Равенката за дизајн не ќе може да се реши сама. Преку брзинскиот израз таа, покрај конверзијата, ја вклучува и температурата. Затоа е потребна и равенката на топлинскиот биланс. Оваа билансна равенка во себе ќе ги вклучи: топлината на реакцијата, топлината што се одзема од реакционата смеса (размена на топлина) и топлината што се носи со реакционата смеса (разлика на енталпиите на влезот и излезот од системот). Тоа е равенката (106),

$$\frac{dT}{dV} = \frac{Ua_V(T_a - T) + (-\Delta H_r)(-r_A)}{\sum_{i=1}^{N} F_i C_{P,i}}. \tag{106}$$

Оваа равенка приспособена за условите во оваа задача ќе изгледа вака:

$$(-\Delta H_r)(-r_A) = F_T C_P \frac{dT}{dV} + Ua_V(T - T_a). \tag{4}$$

Во равенката (4) се заменува брзинскиот израз (2) и сите зададени нумерички вредности. За секој член од равенката се добива:

$$(-\Delta H_r)(-r_A) = 152000\cdot 185{,}712\exp(-2958/T)(1-X)^{0{,}578}T^{-0{,}578}$$
$$= 2{,}823\cdot 10^7\exp(-2958/T)(1-X)^{0{,}578}T^{-0{,}578};$$

$$Ua_V(T - T_a) = 8{,}67\cdot a_V(T - 427{,}5)$$

$$a_V = \frac{(\pi D)L}{(\pi D^2/4)L} = \frac{4}{D} = \frac{4}{3} = 1{,}333\ \text{cm}^2/\text{cm}^3$$

$$Ua_V(T - T_a) = 11{,}557(T - 427{,}5);$$

$$F_T C_P \frac{dT}{dV} = 65{,}9 \cdot 6{,}9 \frac{dT}{dV} = 454{,}71 \frac{dT}{dV}.$$

На крајот се комбинираат сите членови:

$$\frac{dT}{dV} = 62080 \exp(-2958/T)(1-X)^{0{,}578} T^{-0{,}578} - 0{,}0254(T - 427{,}5). \tag{5}$$

Потребниот сет диференцијални равенки е готов: равенките (3) и (5) се решаваат во комбинација со брзинскиот израз (2) и со влезен услов дефиниран со влезната струја во реакторот. Интеграциите се изведуваат до должина на реакторот $L = 20$ cm, односно $V = 0{,}785 \cdot 3^2 \cdot 20 = 141{,}35\ \text{cm}^3$.

Се определуваме за солверот за диференцијални равенки од POLYMATH. Со цел да се овозможи графичко претставување на зависностите $X(L)$ и $T(L)$, во програмата се внесува и експлицитниот израз,

$$L = \frac{V}{0{,}785 \cdot D^2} = \frac{V}{0{,}785 \cdot 3^2} = 0{,}1415 V.$$

Се добиваат следниве резултати:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
V	0	0	141.35	141.35
X	0	0	0.9936627	0.9936627
T	427.5	427.5	563.74864	491.44326
L	0	0	20.001025	20.001025
FAo	1.156	1.156	1.156	1.156
R	0.0055354	6.74E-04	0.0135492	6.74E-04

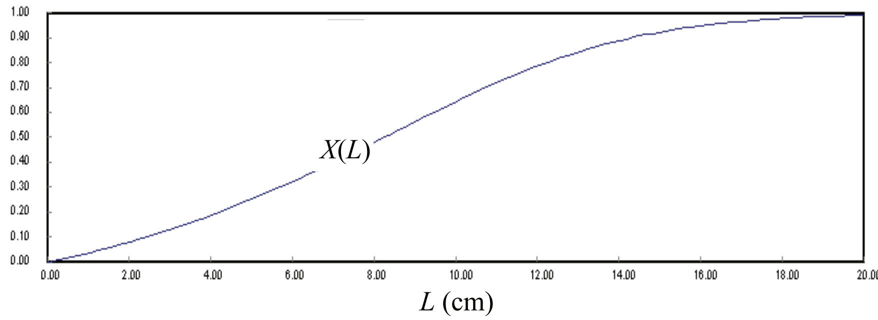
ODE Report (RKF45)

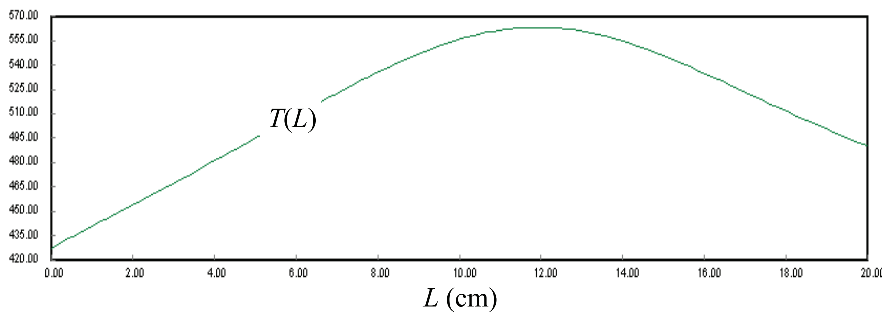
Differential equations as entered by the user

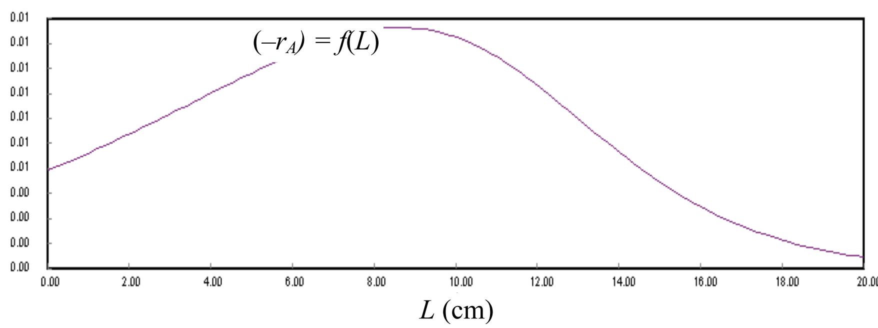
```
[1] d(X)/d(V) = R/FAo
[2] d(T)/d(V) = (62080*exp(-2958/T)*((1-X)^0.578)*(T^(-0.578)))-(0.0254*(T-427.5))
```

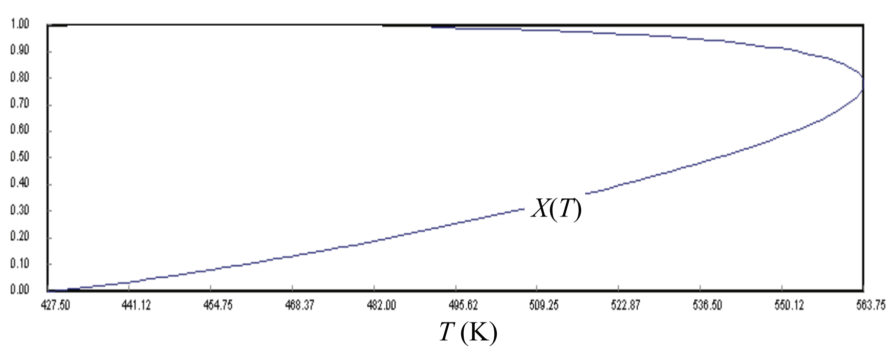
Explicit equations as entered by the user

```
[1] L = 0.1415*V
[2] FAo = 1.156
[3] R = 185.712*exp(-2958/T)*((1-X)^0.578)*(T^(-0.578))
```


X(L)
L (cm)


T(L)
L (cm)


(–r_A) = f(L)
L (cm)


X(T)
T (K)

Како што може да се види од добиените резултати, кривите $T(L)$ и $(-r_A)=f(L)$ поминуваат низ максимум; кривата $X(L)$ по максимумот за температурата покажува бавно растење на конверзијата; операционата линија $X(T)$ покажува дека по максимумот за температурата од системот се одведува повеќе топлина отколку што се создава со реакцијата. Од вредноста за излезната конверзија од реакторот се констатира речиси целосна потрошувачка на реактантот.

Адијабатска работа:

Единствената разлика при решавање на задачата за адијабатска работа на реакторот во однос на работата со размена на топлина е топлинскиот биланс. Од равенката (5) се исклучува членот кој се однесува на размената на топлина и се добива равенката:

$$\frac{dT}{dV} = 62080\exp(-2958/T)(1-X)^{0,578}T^{-0,578}. \tag{6}$$

Сетот од диференцијални равенки (3) и (6) се решава во комбинација со брзинскиот израз (2) и со влезен услов дефиниран со влезната струја во реакторот. Интеграциите се изведуваат до должина на реакторот $L = 20$ cm. Но ќе се покаже дека не е потребна целата таа должина за целосна конверзија на реактантот. Најголемата должина со која може да се работи е околу $L = 10$ cm. Еве ги резултатите:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
V	0	0	70.7	70.7
X	0	0	0.9967503	0.9967503
T	427.5	427.5	812.67312	812.67312
L	0	0	10.00405	10.00405
FAo	1.156	1.156	1.156	1.156
R	0.0055354	0.0036982	0.0303836	0.0036982
Y	180.65673	32.912495	270.40293	270.40293

ODE Report (RKF45)

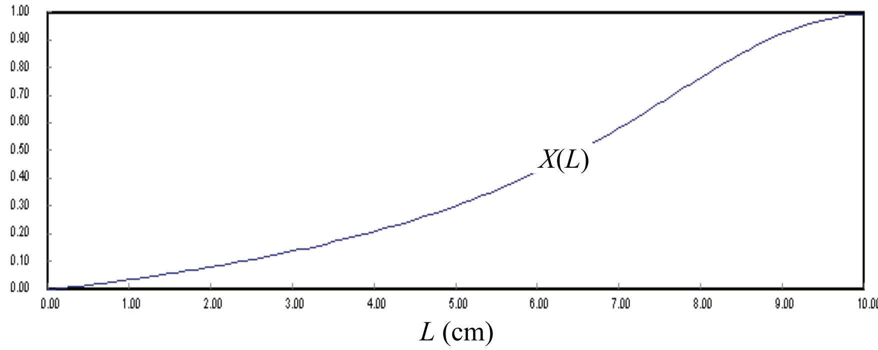
Differential equations as entered by the user

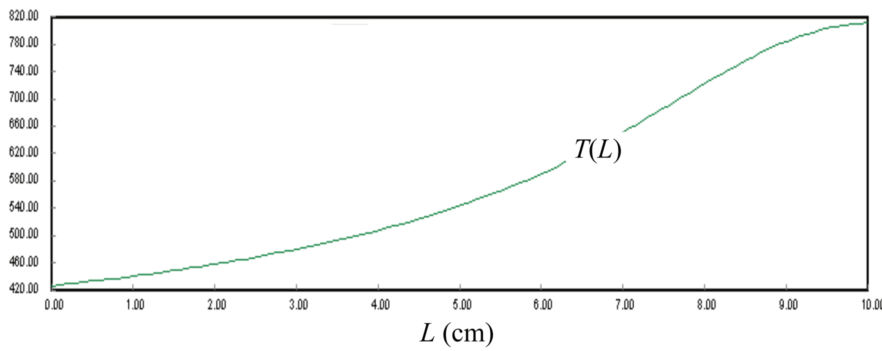
[1] d(X)/d(V) = R/FAo

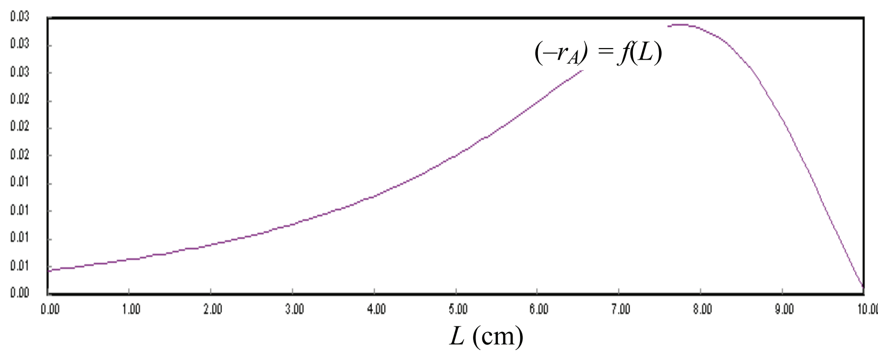
[2] d(T)/d(V) = (62080*exp(-2958/T)*((1-X)^0.578)*(T^(-0.578)))

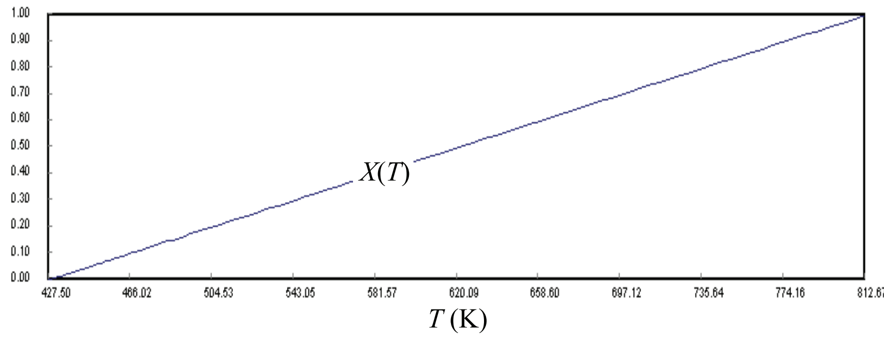
Explicit equations as entered by the user

```
[1]  L = 0.1415*V
[2]  FAo = 1.156
[3]  R = 185.712*exp(-2958/T)*((1-X)^0.578)*(T^(-0.578))
[4]  Y = 1/R
```









Коментари: 1) Со адијабатска работа на реакторот целосна конверзија на реактантот се постигнува со половина негов волумен. 2) Температурата континуирано и линеарно расте (линеарна зависност $X(T)$ – адијабатска работа!). 3) Брзината на реакцијата поминува низ максимум иако температурата расте! 4) Одговорот на прашањето дали може да се примени адијабатска работа со помал реактор и дали максималната температура од $T_{\max} = 812$ K е дозволена (максималната температура во случајот со размена на топлина е 563,74 K), треба да се побара во литературата за хидрогенација на нитробензен!

Задача 9

Реверзибилна реакција во гасна фаза во адијабатски PBR

Реверзибилна реакција со стехиометрија $2A \leftrightarrows B$, во гасна фаза, се случува во цевен каталитички реактор со фиксен слој катализатор под адијабатски услови. Кинетиката на реакцијата е елементарна, како за хомоген систем.

Влезната струја во реакторот претставува чист реактант со молски проток $F_{Ao} = 5$ mol/min и концентрација $C_{Ao} = 0{,}271$ mol/l. Температурата и притисокот на влезот во реакторот се $T_o = 450$ K и $P_o = 10$ atm.

Да се пресметаат конверзијата и температурата на излезот од реактор во кој се сместени 15 kg катализатор. Исто така да се покаже дали излезниот степен на конверзија се доближува до адијабатскиот рамнотежен степен на конверзија.

Другите потребни податоци се следните:

– топлина на реакцијата, $\Delta H_r = -40000$ J/mol,

– топлински капацитети на реактантот и продуктот,
$C_{P,A} = 40$ J/(mol·K), $C_{P,B} = 80$ J/(mol·K),

– рамнотежна константа на 450 K, $K_C = 25000$ lit/mol,

– температурна зависност на брзинската константа,
$k = 3{,}56 \cdot 10^4 \exp(-5027/T)\ \ \mathrm{lit}^2/(\mathrm{mol} \cdot \mathrm{kg}_{\text{кат}} \cdot \mathrm{min});\ T(\mathrm{K})$.

Решение:

Ако се занемари падот на притисокот надолж реакторот, тогаш волуменскиот проток на реакционата смеса, од влезот до излезот од реакторот, ќе се менува поради променливиот вкупен број молови (поради случување на реакцијата) и поради промена на температурата (адијабатска работа). Во вакви услови молските концентрации на реактантот и продуктот вклучени во брзинскиот израз ќе претставуваат зависности и од конверзијата и од температурата:

$$C_A = \frac{F_A(X)}{\upsilon(X,T)} = \frac{F_{Ao}(1-X)}{\upsilon_o(1+\varepsilon X)\dfrac{T}{T_o}};\ C_B = \frac{F_B(X)}{\upsilon(X,T)} = \frac{F_{Ao}X/2}{\upsilon_o(1+\varepsilon X)\dfrac{T}{T_o}};$$

$$\varepsilon = y_{Ao}\frac{\Sigma\nu_i}{(-\nu_A)} = 1\frac{1-2}{-(-2)} = -0{,}5;$$

$$C_A = C_{Ao}\frac{(1-X)}{(1-0{,}5X)}\frac{T_o}{T};\quad C_B = \frac{C_{Ao}}{2}\frac{X}{(1-0{,}5X)}\frac{T_o}{T}\ (\mathrm{mol/l}). \quad (1)$$

Брзинскиот израз ја има следнава форма:

$$(-r_A) = k(T)\left[C_A^2 - \frac{C_B}{K_C(T)}\right]. \quad (2)$$

За комплетирање на брзинскиот израз е потребно да се изведе $K_C(T)$. Согласно со Van’t Hoff-овата равенка:

$$\ln\frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = -\frac{\Delta H_r^o}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right), \quad (14)$$

за $K_C(T)$ се добива следниов израз:

$$\ln\frac{K_{C,T}}{K_{C,450\mathrm{K}}}=\frac{\Delta H_r^o}{R}\left(\frac{1}{450}-\frac{1}{T}\right)$$

$$\ln\frac{K_{C,T}}{25000}=\frac{-40000}{8{,}3144}\left(\frac{1}{450}-\frac{1}{T}\right)$$

$$K_C(T)=25000\exp\left(-10{,}69\left(\frac{T-450}{T}\right)\right). \tag{3}$$

За пресметка на излезната конверзија и температура од реакторот со зададената количина катализатор, потребни се равенката за дизајн и топлинскиот биланс на реакторот. За оцена на излезната конверзија во однос на рамнотежната адијабатска конверзија е потребен пресек помеѓу рамнотежната и адијабатската операциона линија. Бидејќи ќе го користиме солверот за диференцијални равенки од POLYMATH, ќе ги подготвиме следниве три равенки:

– равенката за дизајн во диференцијален облик:

$$\frac{dX}{dW}=\frac{(-r_A)}{F_{Ao}}, \tag{4}$$

– топлинскиот биланс на реакторот е равенката (95):

$$\left(T-T_o\right)=\frac{\left(-\Delta H_r(T)\right)}{\sum_{i=1}^{N}\theta_i\widetilde{C}_{P,i}}X, \tag{95}$$

$$T-T_o=\frac{(-\Delta H_r)}{\widetilde{C}_{P,A}}X=\frac{40000}{40}X,$$

$$T-T_o=1000X\ \Rightarrow\ T=450+1000X;\ X=10^{-3}T-0{,}45, \tag{5}$$

– зависноста на рамнотежната конверзија од температурата се добива од условот за рамнотежа и од брзинскиот израз:

$$(-r_A)=k\left(C_{Ao}^2\frac{(1-X)^2}{(1-0{,}5X)^2}\left(\frac{T_o}{T}\right)^2-\frac{C_{Ao}X}{2K(1-0{,}5X)}\left(\frac{T_o}{T}\right)\right)=0$$

$$2KT_oC_{Ao}+0{,}5T)\left(X^*\right)^2-\left(4KT_oC_{Ao}+T\right)\left(X^*\right)+2KT_oC_{Ao}=0. \tag{6}$$

Програмата во POLYMATH ги вклучува равенката за дизајн (4) и топлинскиот биланс (5) заедно со брзинскиот израз (2) и изразите за молските концентрации (1). Исто така, во програмата ја пишуваме и квадратната равенка (6). Се додаваат и изразите за температурните зависности на константите. Се добиваат следниве резултати (програма, резултати и графички приказ):

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
W	0	0	15	15
X	0	0	0.7370304	0.7370304
CAo	0.271	0.271	0.271	0.271
FAo	5	5	5	5
To	450	450	450	450
T	450	450	1187.0304	1187.0304
k	0.5010696	0.5010696	515.51332	515.51332
K	2.5E+04	32.759106	2.5E+04	32.759106
CB	0	0	0.0599532	0.0599532
CA	0.271	0.0427821	0.271	0.0427821
R	0.0367991	9.705E-05	1.2217073	9.705E-05
A	6.098E+06	7989.9459	6.098E+06	7989.9459
B	1.22E+07	1.717E+04	1.22E+07	1.717E+04
Xe	0.9939255	0.737043	0.9939255	0.737043

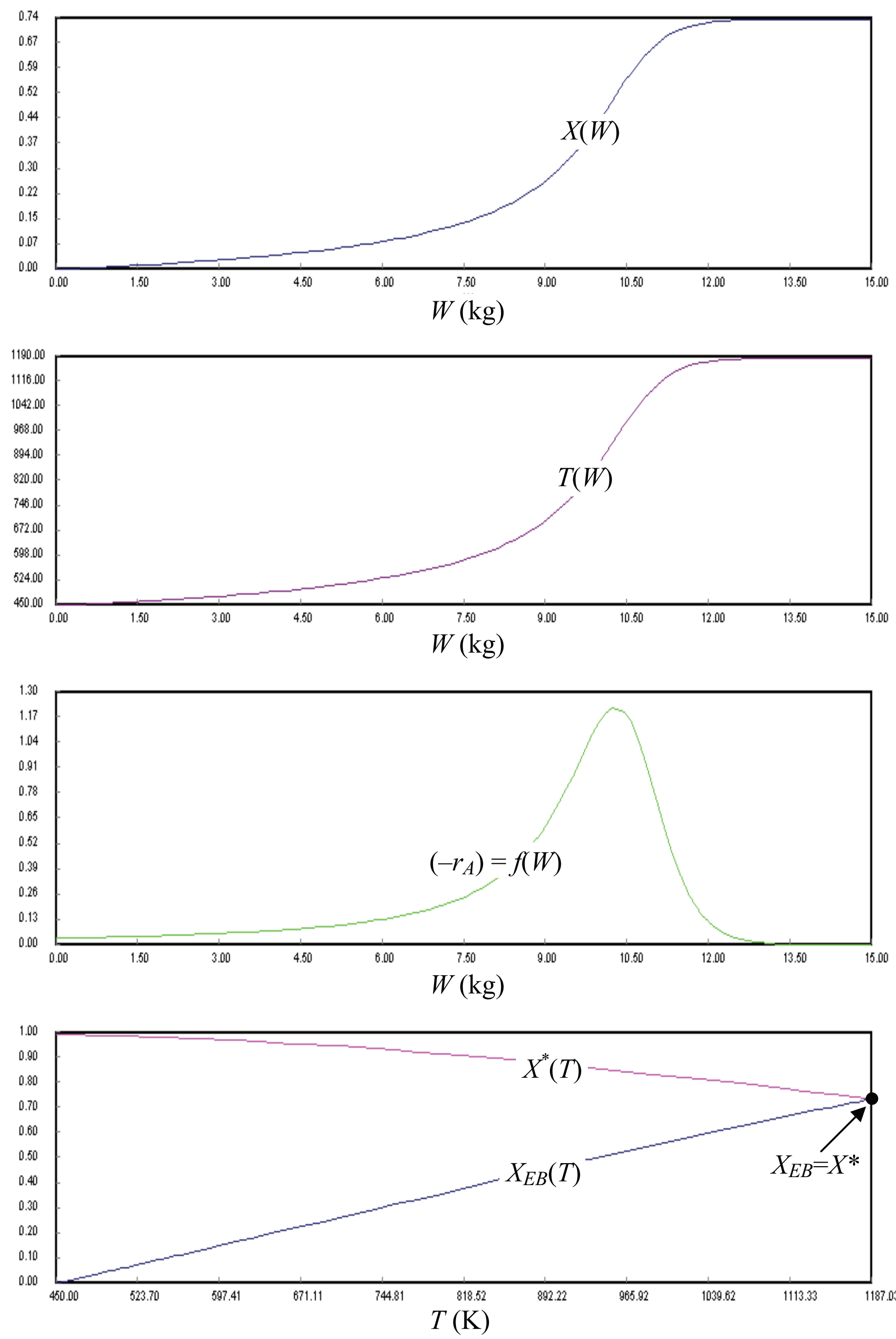
ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user

[1] d(X)/d(W) = R/FAo

Explicit equations as entered by the user

[1] CAo = 0.271
[2] FAo = 5
[3] To = 450
[4] T = To+1000*X
[5] k = 3.56*(10^4)*exp(-5027/T)
[6] K = 25000*exp(-10.69*(T-To)/T)
[7] CB = CAo*X*To/T/2/(1-0.5*X)
[8] CA = CAo*(1-X)*To/T/(1-0.5*X)
[9] R = k*((CA^2)-(CB/K))
[10] A = 2*K*To*CAo
[11] B = (2*A)+T
[12] Xe = (B-(((B^2)-(2*A*B))^0.5))/B


0.74
0.67
0.59
0.52
0.44
0.37
0.30
0.22
0.15
0.07
0.00
X(W)
0.00 1.50 3.00 4.50 6.00 7.50 9.00 10.50 12.00 13.50 15.00
W (kg)
1190.00
1116.00
1042.00
968.00
894.00
820.00
746.00
672.00
598.00
524.00
450.00
T(W)
0.00 1.50 3.00 4.50 6.00 7.50 9.00 10.50 12.00 13.50 15.00
W (kg)
1.30
1.17
1.04
0.91
0.78
0.65
0.52
0.39
0.26
0.13
0.00
(–r_A) = f(W)
0.00 1.50 3.00 4.50 6.00 7.50 9.00 10.50 12.00 13.50 15.00
W (kg)
1.00
0.90
0.80
0.70
0.60
0.50
0.40
0.30
0.20
0.10
0.00
X*(T)
X_EB(T)
X_EB=X*
450.00 523.70 597.41 671.11 744.81 818.52 892.22 965.92 1039.62 1113.33 1187.03
T (K)

Како што се гледа од добиените резултати прикажани во првите три графици, брзината на реакцијата го достигнува својот максимум на растојание од влезот во реакторот кое одговара на W = 10 kg катализатор. Конверзијата и температурата својата нагла промена ја имаат на растојание кое одговара на $W \approx 12$ kg катализатор. Тоа е положба во реакторот каде што брзината на реакцијата е речиси нула; конверзијата и температурата веќе не се менуваат, односно тие се точка од рамнотежната линија (четвртиот график): $X = X^* = 0{,}737$, $T = T^* = 1187\,\mathrm{K}$. Според тоа, со овој реактор со W =15 kg катализатор, практично се постигнува рамнотежа!

Задача 10

Реакција на дехидрогенација во адијабатски PBR

Реакцијата на дехидрогенација на A во продуктот B и водород H, $A \leftrightarrows B + H$, се изведува во цевен реактор со фиксен слој катализатор под адијабатски услови.

На влезот во реакторот се додава смеса од реактантот A и водна пареа W во молски сооднос A/W = 1/30, со температура T_o = 923 K и притисок P_o = 1 atm. Познато е дека при адијабатско изведување на процесот со дефинираната влезна струја можат да се постигнат 40% конверзија на реактанот A.

На располагање се реакторски цевки (исполнети со катализатор) со димензии D = 0,8 m, L = 1,2 m. Колку вакви цевки поврзани паралелно ќе бидат потребни за да се обезбеди *дневно производство на продуктот B од 20 тони*?

Познати се следниве други потребни податоци:

– брзински израз:

$$(-r_A) = k\left(p_A - \frac{p_B p_H}{K}\right)\ \mathrm{kmol/(kg_{кат}h)};\ p_i(\mathrm{atm});$$

$$k(T) = 2{,}2 \cdot 10^{(4{,}1-4770/T)}\ \mathrm{kmol/(kg_{кат}h \cdot atm)};\ T(\mathrm{K}),$$

– рамнотежна константа: $K(873\ \mathrm{K}) = 0{,}23$ atm,

– топлина на реакцијата: $\Delta H_r = 1{,}4 \cdot 10^5$ kJ/kmol = const.,

– специфична топлина на реакционата смеса:
$C_{P,\text{смеса}} = 0{,}7$ kJ/(kg·K),

– молекулски маси: $M_A = 106$, $M_B = 104$,

– густина на катализаторскиот слој: $\rho_{\text{слој}} = 1400$ kg/m^3.

Решение:

Пресметката започнува со определување на потребната количина катализатор за постигнување 40% конверзија на реактантот A. Оваа количина ќе зависи од зададениот капацитет на реакторот (даден е во однос на продуктот B):

$$F_B = 20\,\text{t/ден} = 20 \cdot (1000/24)/104 = 8{,}013\,\text{kmol/h}.$$

Молскиот проток на реактантот на влезот во реакторот, со кој ќе се обезбеди пресметаното дневно производство на продуктот B, е:

$$F_B = F_{Ao} X \Rightarrow X = 0{,}4 \Rightarrow F_{Ao} = 8{,}013/0{,}4 = 20{,}0325 \text{ kmol/h}.$$

Релацијата помеѓу молскиот проток на реактантот и молскиот проток на продуктот е земена од стехиометриската таблица дадена подолу.

	F_{io}	$F_i(\xi)$	$F_i(X)$	$p_i(X) = F_i(X)/F_T(X)$
A	F_{Ao}	$F_{Ao}-\xi$	$F_{Ao}(1-X)$	$p_A = \dfrac{(1-X)}{(31+X)}$
B	0	ξ	$F_{Ao}X$	$p_B = \dfrac{X}{(31+X)}$
H	0	ξ	$F_{Ao}X$	$p_H = \dfrac{X}{(31+X)}$
W	$F_W = \theta_W F_{Ao} = 30F_{Ao}$	$F_W = 30F_{Ao}$	$30F_{Ao}$	$p_W = \dfrac{30}{(31+X)}$
Σ	$F_{To} = 31F_{Ao}$		$F_T = F_{Ao}(31+X)$	$P_{\text{вк}} = \Sigma p_i = P = 1\text{atm}$

$$p_i = y_i P;\ P = 1\,\text{atm} \Rightarrow p_i = \frac{F_i(X)}{F_T(X)};$$

$$\theta_W = \frac{F_W}{F_{Ao}} = 30; \qquad X = \frac{F_{Ao} - F_A}{F_{Ao}} \Rightarrow \xi = F_{Ao} X.$$

Брзинскиот израз преку конверзија се добива со замена на изразите за парцијалните притисоци од стехиометриската таблица:

$$(-r_A) = k(T)\left(p_A - \frac{p_B p_H}{K}\right) = k\left(\frac{(1-X)}{(31+X)} - \frac{X^2}{K(31+X)^2}\right). \qquad (1)$$

Температурната зависност на брзинската константа е позната, а за комплетирање на брзинскиот израз потребно е да се изведе $K(T)$. Согласно со Van't Hoff-овата равенка,

$$\ln\frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = -\frac{\Delta H_r^o}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right), \qquad (14)$$

се добива следниов израз за $K(T)$:

$$K(T) = K(873)\exp\left[\frac{(-\Delta H_r^o)}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{873}\right)\right],$$

$$K(T) = 0{,}23\exp\left[-\frac{1{,}4\cdot 10^5}{8{,}315}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{873}\right)\right] = 0{,}23\exp\left(-\frac{16873}{T} + 19{,}286\right). \qquad (2)$$

Равенката за дизајн на цевен каталитички реактор во интегрална форма за разгледуваната кинетика е:

$$\frac{W}{F_{Ao}} = \int_0^X \frac{dX}{(-r_A)} = \int_0^{0,4} \frac{dX}{k(T)\left(\frac{(1-X)}{(31+X)} - \frac{X^2}{K(T)(31+X)^2}\right)}. \qquad (3)$$

Равенката (3) се решава со нумеричка интеграција, на пример со Simpson-овото 1/3 правило. Ако се користи некој софтвер, тогаш равенката за дизајн се применува во нејзиниот диференцијален облик:

$$\frac{dX}{dW} = \frac{(-r_A)}{F_{Ao}}\ ;\ (-r_A) = k(T)\left(\frac{(1-X)}{(31+X)} - \frac{X^2}{K(T)(31+X)^2}\right). \qquad (4)$$

Во секој случај ќе биде потребен и топлинскиот биланс. Согласно со зададените податоци равенката на топлинскиот биланс за адијабатска работа на реакторот е равенката (111)

$$\frac{dT}{dV} = \frac{(-\Delta H_r)(-r_A)}{\upsilon \cdot \rho_{\text{смеса}} \cdot C_{P,\text{смеса}}}. \tag{111}$$

Равенката (111), применета за условите во оваа задача, ќе изгледа вака:

$$\frac{dT}{dW} = \frac{(-\Delta H_r)}{\upsilon \cdot \rho_{\text{смеса}} C_{P,\text{смеса}}} F_{Ao} \frac{dX}{dW};$$

$$\upsilon \cdot \rho_{\text{смеса}} = (F_{Ao} M_A) + (F_W M_W) = F_{Ao}(M_A + 30 M_W)$$

$$= 20{,}0325(106 + 30 \cdot 18) = 12941 \,\text{kg/h};$$

$$(T - T_o) = \frac{-140000}{12941 \cdot 0{,}7} 20{,}0325 X;$$

$$T = T_o - 309{,}6\,X = 923 - 309{,}6\,X. \tag{5}$$

Ќе избереме да ја решаваме равенката (4)! Во комбинација со топлинскиот биланс (5) и 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	5500	5500
X	0	0	0.4005093	0.4005093
FAo	20.0325	20.0325	20.0325	20.0325
T	923	799.00231	923	799.00231
k	0.1881447	0.0296809	0.1881447	0.0296809
K	0.6571373	0.0387762	0.6571373	0.0387762
R	0.0060692	4.421E-04	0.0060692	4.421E-04

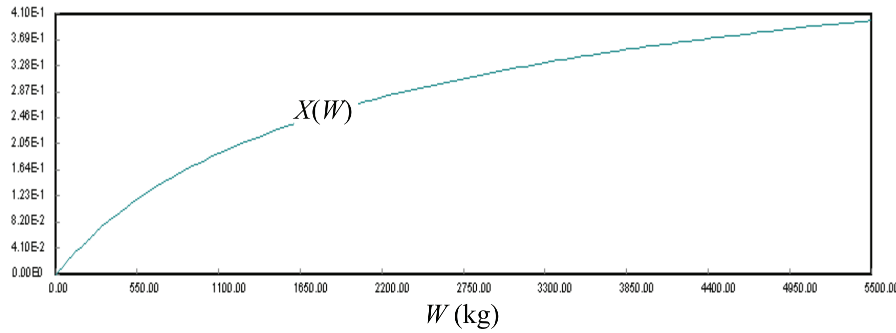
ODE Report (RKF45)

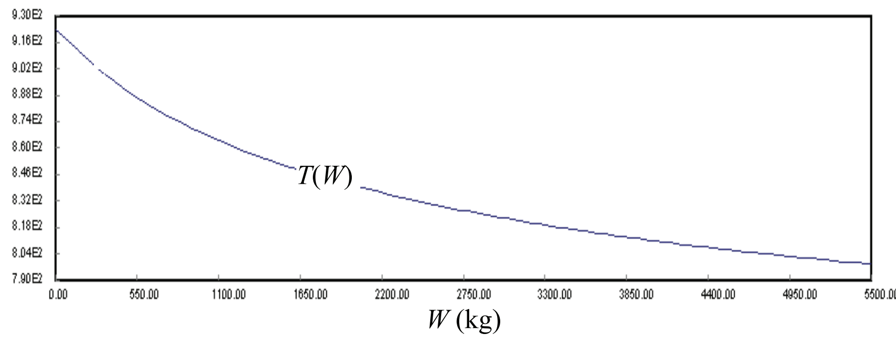
Differential equations as entered by the user

```
[1] d(X)/d(W) = R/FAo
```

Explicit equations as entered by the user

```
[1] FAo = 20.0325
[2] T = 923-309.6*X
[3] k = 2.2*(10^(4.1-4770/T))
[4] K = 0.23*exp(-(16832/T)+19.286)
[5] R = k*(((1-X)/(31+X))-((X^2)/K/((31+X)^2)))
```





Од графичкиот приказ на промената на конверзијата и температурата надолж реакторот може да се констатира дека 40% конверзија на реактантот не е блиску до рамнотежната за адијабатска работа – ниту една од кривите не покажува плато! Ако се побара оваа информација (како пресек помеѓу зависноста $X^*(T)$ од равенката (1) и $X_{EB}(T)$ од равенката (5)), ќе се добие вредноста:

$$X^*_{\text{адијабатска}} = 0{,}5033,\ T = 767{,}186\,\text{K}.$$

Што се однесува до потребниот *број реакторски цевки* за да се обезбеди зададеното *дневно производство на продуктот B од 20 тони* со *40% конверзија* на реактантот, тој ќе се пресмета од добиениот податок за потребната количина катализатор, $W = 5500$ kg. Волуменот на оваа количина катализатор е:

$$V = W / \rho_{\text{слој}} = 5500/1400 = 3{,}9286\ \text{m}^3,$$

додека волуменот на една реакторска цевка е:

$$V_{\text{цевка}} = 0{,}785 \cdot 0{,}8^2 \cdot 1{,}2 = 0{,}603\ \text{m}^3.$$

Потребниот број реакторски цевки поврзани паралелно е:

$$3{,}9286/0{,}603 = 6{,}5 \text{ цевки!}$$

Секако дека бројот на реакторски цевки мора да е цел број! Ако *паралелно се поврзат седум цевки*, тоа ќе одговара на

$$7 \cdot 0{,}603 \cdot 1400 = 5910 \text{ kg катализатор,}$$

а со оваа количина катализатор, со адијабатска работа на реакторот, се постигнува *излезна конверзија од 40,9%*, со температура на излезната струја од реакторските цевки од $T = 796$ K.

Задача 11

Хидрогенација на толуен во изотермен PBR

Да се определи потребната *количина катализатор*, како и *волуменот*, на цевен каталитички реактор со фиксен слој катализатор, во кој ќе се изведува реакција на хидрогенација на толуен до бензен и метан со *89,5% конверзија на толуенот*, со излезен проток на бензенот од $F_B = 10$ mol/min.

Реакцијата треба да се изведе *изотермно* на температура од 600 °C = 873 K и притисок од $P = 10$ atm. Влезната смеса е составена од толуен, водород и инерти во молски соодност толуен/водород/инерти = 20%/40%/40%. Густината на катализаторскиот слој е $\rho_{\text{слој}} = 2300 \text{ kg/m}^3$.

Стехиометријата и кинетиката на реакцијата се:

$$C_6H_5CH_3 + H_2 \rightarrow C_6H_6 + CH_4 \quad (T + H \rightarrow B + M)$$

$$(-r_T) = \frac{k \cdot K_T p_T p_H}{1 + K_B p_B + K_T p_T} \text{ mol/(g}_{\text{кат}}\text{s)}; \;\; p_i\,(\text{atm});$$

$$k(873\,\text{K}) = 1{,}41 \cdot 10^{-8} \text{ mol/(g}_{\text{кат}} \cdot \text{s} \cdot \text{atm});$$

$$K_T(873\,\text{K}) = 1{,}01 \text{ atm}^{-1}; \quad K_B(873\,\text{K}) = 1{,}45 \text{ atm}^{-1}.$$

Решение:

Бидејќи процесот е изотермен, потребни се само равенка за дизајн и комбинација од кинетика и стехиометрија.

Стехиометриска таблица и протоци:

	F_{io}	$F_i(\xi)$	$F_i(X)$	$p_i = y_i P = \dfrac{F_i(X)}{F_{\text{вк.}}} P$
T	F_{To}	$F_{To} - \xi$	$F_{To}(1-X)$	$p_T = (1-X)(P/5) = 2(1-X)$
H	$F_{Ho} = 2F_{To}$	$2F_{To} - \xi$	$F_{To}(2-X)$	$p_H = (2-X)(P/5) = 2(2-X)$
B	0	ξ	$F_{To}X$	$p_B = X(P/5) = 2X$
M	0	ξ	$F_{To}X$	$p_M = X(P/5) = 2X$
I	$F_{Io} = 2F_{To}$	$2F_{To}$	$2F_{To}$	$p_I = 2(P/5) = 4$
Σ	$F_{\text{вк.},o} = 5F_{To}$		$F_{\text{вк.}} = 5F_{To}$	$P_{\text{вк.}} = \Sigma p_i = 10$ atm

$$X = \frac{F_{To} - F_T}{F_{To}} \Rightarrow \xi = F_{To} X\ ;\quad F_{\text{вк.},o} = F_{\text{вк.,}} = \text{const.} = 5F_{To};\quad P = 10\ \text{atm};$$

$$F_B = F_{To} X = 10\,\text{mol/min} = F_{To} \cdot 0{,}895$$

$$F_{To} = 10 / 0{,}895 = 11{,}173\,\text{mol/min} = 0{,}1862\,\text{mol/s}.$$

Брзински израз:

Можеби за момент е добро да се позанимаваме со брзинскиот израз. Така како што е зададен потсетува на кинетиката L-H-H-W или на Eley-Ridael-овата!

Да се обидеме да го изведеме земајќи дека реакцијата во атсорбирана состојба е иреверзибилна, дека таа го контролира процесот и дека водородот и метанот реагираат од гасната фаза – станува збор за Eley-Rideal-овата кинетика. За реакцијата на површината на катализаторот, кога атсорбирана молекула на толуенот реагира со слободна молекула на водородот од гасната фаза, ја пишуваме следнава равенка:

$$T \cdot S + \text{H}_{2(\text{g})} \leftrightarrows B \cdot S + M_{(\text{g})}.$$

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

– атсорпција на толуенот T:

$$T + S \leftrightarrows T \cdot S\,;$$

$$r_{a,T} = k_T\left(p_T C_v - \frac{C_{T\cdot S}}{K_T}\right) \tag{1}$$

– реакција во атсорбирана состојба:

$$T\cdot S + \mathrm{H}_{2(\mathrm{g})} \rightarrow B\cdot S + M_{(\mathrm{g})}$$

$$r_S = k_S C_{T\cdot S}\, p_{\mathrm{H}_2} \tag{2}$$

– десорпција на бензенот B:

$$B\cdot S \leftrightarrows B + S\,;$$

$$r_{d,B} = k_B\left(C_{B\cdot S} - \frac{p_B C_v}{K_{d,B}}\right) = k_B\left(C_{B\cdot S} - K_B\, p_B C_v\right) \tag{3}$$

Под претпоставката 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:

$$\frac{r_S}{k_S} >> \frac{r_{a,T}}{k_T},\ \frac{r_{d,B}}{k_B}\ \Rightarrow\ \frac{r_{a,T}}{k_T}\rightarrow 0;\ \frac{r_{d,B}}{k_B}\rightarrow 0\,. \tag{4}$$

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

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

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

– биланс на активни центри: $$C_t = C_v + C_{T\cdot S} + C_{B\cdot S}\,, \tag{7}$$

– концентрација на слободни активни центри:

$$C_v = \frac{C_t}{1 + K_T\, p_T + K_B\, p_B}\,. \tag{8}$$

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

$$r_S = k_S C_{T\cdot S}\, p_{\mathrm{H}_2} \tag{2}$$

$$r_S = \frac{k_S K_T C_t p_T p_{\mathrm{H}_2}}{\left(1 + K_T p_T + K_B p_B\right)}. \tag{9}$$

Со замената $k = k_S C_t$, за брзинскиот израз се добива форма како што е зададената:

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

Сега се враќаме на брзинскиот израз: го комбинираме со изразите за парцијалните притисоци од стехиометриската таблица за да ја добиеме формата преку конверзијата на толуенот,

$$(-r_T) = \frac{k \cdot K_T\left[2(1-X)\right]\left[2(2-X)\right]}{1 + K_B(2X) + K_T\left[2(1-X)\right]}\ \mathrm{mol/(g_{кат}s)}. \tag{11}$$

Равенката за дизајн на реакторот во интегрална

$$\frac{W}{F_{To}} = \int_0^{0{,}895} \frac{dX}{(-r_T)} \quad \left(\frac{\mathrm{g_{кат}}}{\mathrm{mol/s}}\right) \tag{12}$$

или во диференцијална форма

$$\frac{dX}{dW} = \frac{(-r_T)}{F_{To}}\left(\frac{1}{\mathrm{g_{кат}}}\right), \tag{13}$$

се решава заедно со изразот (11).

Сеедно со кој метод ќе се решава равенката (13), упатно е да се применат следниве единици: за времето часови, а за количината катализатор килограми. Во таа смисла треба да се променат нумеричките ведности само на брзинската константа и на влезниот молски проток на толуенот:

$$k = 1{,}41 \cdot 10^{-8}\ \mathrm{mol/(g_{кат.} \cdot s \cdot atm)} \cdot 3600 \cdot 1000 =$$
$$= 0{,}05076\ \mathrm{mol/(kg_{kat.} \cdot h \cdot atm)} \quad \Rightarrow (-r_T)\ \text{во}\ \mathrm{mol/(kg_{кат}h)};$$
$$F_{To} = 0{,}1862 \cdot 3600 = 670{,}32\ \mathrm{mol/h}.$$

Еве ги резултатите од примена на солверот за диференцијални равенки од POLYMATH:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
W	0	0	1.946E+04	1.946E+04
X	0	0	0.8949867	0.8949867
FTo	670.32	670.32	670.32	670.32
Kb	1.45	1.45	1.45	1.45
Kt	1.01	1.01	1.01	1.01
k	0.05076	0.05076	0.05076	0.05076
R	0.1358082	0.0062498	0.1358082	0.0062498

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] FTo = 0.1862*3600
[2] Kb = 1.45
[3] Kt = 1.01
[4] k = 1.41*(10^(-8))*3600*(10^3)
[5] R = (k*Kt*2*(2-X)*2*(1-X))/(1+(Kb*2*X)+(Kt*2*(1-X)))

Резултат:

Конверзија на толуенот од 89,5% и излезен проток на бензенот од F_B =10 mol/min = 600 mol/h, се постигнуваат со W = 19460 kg катализатор сместен во реактор со волумен:

$$V = W / \rho_{\text{слој}} = 19460/2300 = 8{,}46\ \text{m}^3.$$

Задача 12

Хидрогенација на јаглероддиоксид во метан

Со кинетички испитувања на реакцијата на формирање метан од водород и јаглероддиоксид, $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$, е најдено дека брзината на реакцијата зависи од парцијалните притисоци на CO_2 и H_2 на следниов начин:

$$(-r_{CO_2}) = \frac{k\, p_{CO_2}\, p_{H_2}^4}{(1 + K_1 p_{H_2} + K_2 p_{CO_2})^5}\ \text{kmol/(kg}_{\text{кат}}\text{h)};\quad p_i\,(\text{atm}).$$

На притисок P = 30 atm и температура T = 314 °C = 587 K вредностите на константите во брзинскиот израз се:

$$k = 7{,}0\ \text{kmol/(kg}_{\text{кат}} \cdot \text{h} \cdot \text{atm}^5);$$

$$K_1 = 1{,}73\,\text{atm}^{-1};\ K_2 = 0{,}3\,\text{atm}^{-1}.$$

Оваа реакција се изведува во цевен реактор со фиксен слој катализатор под услови за кои е добиен брзинскиот израз. Влезната смеса во реакторот е со стехиометриски однос на реактантите, со молски проток на јаглероддиоксидот F_{Ao} = 100 kmol/h.

Да се пресмета потребната количина катализатор за *20% конверзија на реактантите.*

Решение:

Најнапред изразот за брзината на реакцијата даден преку парцијалните притисоци ќе го трансформираме преку конверзијата. Го избираме јаглероддиоксидот како база за пресметки. Стехиометриската равенка ја пишуваме вака:

$$A + 4B \rightarrow C + 2D$$

и ја составуваме следнава стехиометриска таблица:

	F_{io}	$F_i(\xi)$	$F_i(X)$	$p_i = y_i P = \dfrac{F_i(X)}{F_T(X)} P$
A (CO_2)	F_{Ao}	$F_A = F_{Ao} - \xi$	$F_{Ao}(1-X)$	$p_A = y_A P = \dfrac{(1-X)}{(5-2X)} P$
B (H_2)	$F_{Bo} = 4F_{Ao}$	$F_B = 4F_{Ao} - 4\xi$	$4F_{Ao}(1-X)$	$p_B = y_B P = \dfrac{4(1-X)}{(5-2X)} P$
C (CH_4)	0	$F_C = \xi$	$F_C = F_{Ao}X$	$p_C = y_C P = \dfrac{X}{(5-2X)} P$
D (H_2O)	0	$F_D = 2\xi$	$F_D = 2F_{Ao}X$	$p_D = y_D P = \dfrac{2X}{(5-2X)} P$
Σ	$F_{To} = 5F_{Ao}$		$F_T = F_{Ao}(5 - 2X)$	$P_{\text{вк}} = \Sigma p_i = P$
$\theta_B = F_{Bo} / F_{Ao} = 4/1 = 4;\ X_A = X = \dfrac{F_{Ao} - F_A}{F_{Ao}};\ F_{Ao}X = \xi;\ P = 30$ atm.				

За брзински израз преку конверзија се добива:

$$(-r_{CO_2}) = \frac{k\, p_{CO_2}\, p_{H_2}^4}{(1 + K_1 p_{H_2} + K_2 p_{CO_2})^5} \text{ kmol/(kg}_{\text{кат}}\text{h)}; \; p_i\,\text{(atm)};$$

$$(-r_A) = \frac{k\left(\dfrac{(1-X)}{(5-2X)}P\right)\left(\dfrac{4(1-X)}{(5-2X)}P\right)^4}{\left[1 + K_1\left(\dfrac{4(1-X)}{(5-2X)}P\right) + K_2\left(\dfrac{(1-X)}{(5-2X)}P\right)\right]^5} \;. \qquad (1)$$

Изразот (1) може да се развие и среди! По таа процедура и со внесување на нумеричките вредности за константите се добива следнава форма:

$$(-r_A) = \frac{4{,}35456 \cdot 10^{10} (1-X)^5}{(221{,}6 - 218{,}6X)^5} \text{ kmol/(kg}_{\text{кат}}\text{h)}. \qquad (2)$$

Равенката за дизајн на PBR,

$$\frac{W}{F_{Ao}} = \int_0^{X=0,2} \frac{dX}{(-r_A)}\,, \qquad (3)$$

ја комбинираме со брзинскиот израз (1) и ја решаваме за 20% конверзија на јаглероддиоксидот, односно водородот.

Се избира метод за решавање на равенката (3): Simpson-овото еднотретинско правило или друга интеграциона формула, или солвер за диференцијални равенки.

Ако се избере солверот за диференцијални равенки од POLYMATH, тогаш се решава диференцијалната форма на равенката (3),

$$\frac{dX}{dW} = \frac{(-r_A)}{F_{Ao}}. \qquad (4)$$

За зададениот влезен молски проток на јаглероддиоксидот F_{Ao}=100 kmol/h и 20% конверзија на реактантите се добиваат следниве резултати:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
W	0	0	250	250
X	0	0	0.2021113	0.2021113
Fao	100	100	100	100
K1	1.73	1.73	1.73	1.73
K2	0.3	0.3	0.3	0.3
P	30	30	30	30
pa	6	5.2084032	6	5.2084032
pb	24	20.833613	24	20.833613
k	7	7	7	7
A	44.32	38.604671	44.32	38.604671
r	0.0814883	0.0801054	0.0814883	0.0801054

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]  Fao = 100
[2]  K1 = 1.73
[3]  K2 = 0.3
[4]  P = 30
[5]  pa = (1-X)*P/(5-2*X)
[6]  pb = 4*(1-X)*P/(5-2*X)
[7]  k = 7
[8]  A = (1+(K1*pb)+(K2*pa))
[9]  r = k*pa*(pb^4)/(A^5)
```

Значи, потребната количина катализатор е $W_{PBR} = 250$ kg.

Ако во извештајот од POLYMATH се погледаат резултатите за промената на брзината на реакција со промената на конверзијата, ќе се констатира дека е незначителна! Оттука примената на Simpson-овото еднотретинско правило за решавање на равенката (3) би била оправдана. Да провериме:

$$\frac{W}{F_{Ao}} = \int_0^{0,2} \frac{dX}{(-r_A)} = \int_0^{0,2} f(X)dX;$$

$$f(X) = \frac{1}{(-r_A)} = \frac{(221{,}6 - 218{,}6X)^5}{4{,}35456 \cdot 10^{10}(1-X)^5};$$

$$\int_0^{0,2} f(X)dX = \frac{h}{3}\left[f(X_o) + 4\cdot f(X_1) + f(X_2)\right];$$

$$h = \frac{0,2-0}{2} = 0,1;\; X_o = 0;\; X_1 = 0,1;\; X_2 = 0,2;$$

$$f(X_o) = 12,27;\quad f(X_1) = 12,36;\quad f(X_2) = 12,47;$$

$$\int_0^{0,2} f(X)dX = \frac{0,1}{3}\left[12,27 + 4\cdot 12,36 + 12,47\right] = 2,473;$$

$$W_{PBR} = F_{Ao}\int_0^{0,2} f(X)dX = 100\cdot 2,473 = 247,3\text{ kg}.$$

Како што се гледа, резултатот е речиси ист без разлика на применетиот метод!

Задача 13

Реакција со кинетика L-H-H-W во PBR и CSTR

Брзинскиот израз за иреверзибилна каталитичка реакција со стехиометрија $A_2 \rightarrow 2B$ ја следи кинетиката L-H-H-W. Ограничувачки брзински степен е реакцијата во атсорбирана состојба, иреверзибилна и со линеарна кинетика.

а) Согласно со вака претпоставен механизам на реакцијата да се изведе брзинскиот израз и да се докаже дека ја има следнава форма:

$$(-r_A) = \frac{0,001\sqrt{10\cdot p_A}}{(1+\sqrt{10\cdot p_A}+p_B)}\ \text{kmol/(kg}_{\text{кат}}\text{h)};\ \ p_i\,\text{(atm)}.$$

Исто така, да се даде толкување на нумеричките вредности на константите во брзинскиот израз.

Под претпоставка дека катализаторот бавно се деактивира да се анализира:

б) изотермно изведување на реакцијата во цевен реактор со фиксен слој катализатор за 50% конверзија на реактантот,

в) изотермно изведување на реакцијата во CSTR моделиран како реактор со флуидизиран слој катализатор, исто така за 50% конверзија на реактантот.

Во влезната смеса, покрај реактантот, се присутни и продуктот и инертите. Молскиот процентен соднос е $A/B/I$ = 40/40/20.

Со анализата всушност треба да се определи зависноста $(W/F_{Ao}) = f(P_{вк})$ *за 50% конверзија на реактантот* A.

Решение:

а) ***Изведба на брзинскиот израз***:

За да се докаже формата на брзинскиот израз согласно со предложениот механизам, секој елементарен степен се прикажува како што следи:

– атсорпција на реактантот A:

$$A_2 + 2S \leftrightarrows 2A \cdot S$$

$$r_{a,A} = k_A(p_{A_2} C_v^2 - \frac{C_{A \cdot S}^2}{K_A}); \quad p_{A_2} \equiv p_A; \qquad (1)$$

$$r_{a,A} = 0 \quad \Rightarrow \quad C_{A \cdot S} = C_v \sqrt{K_A p_A}$$

– реакција во атсорбирана состојба:

$$2A \cdot S \rightarrow 2B \cdot S \qquad (2)$$

$$r_S = k_S C_{A \cdot S}$$

– десорпција на продуктот B:

$$2B \cdot S \leftrightarrows 2B + 2S$$

$$r_{d,B} = k_B(C_{B \cdot S}^2 - \frac{p_B^2 C_v^2}{K_{d,B}}); \qquad (3)$$

$$r_{d,B} = 0 \Rightarrow C_{B \cdot S} = \frac{1}{\sqrt{K_{d,B}}} p_B C_v .$$

За елементарните степени (1) и (3) е применет зададениот услов за ограничувачки брзински степен.

Сега го пишуваме билансот на активни центри:

$$C_t = C_v + C_{A\cdot S} + C_{B\cdot S} = C_v + C_v\sqrt{K_A p_A} + \frac{1}{\sqrt{K_{d,B}}} p_B C_v$$

$$C_v = \frac{C_t}{(1 + \sqrt{K_A p_A} + \frac{p_B}{\sqrt{K_{d,B}}})} \tag{4}$$

и равенката (2) ја комбинираме со изразите (1) и (4):

$$r_S = k_S C_{A\cdot S} = \frac{k_S C_t \sqrt{K_A p_A}}{(1 + \sqrt{K_A p_A} + \frac{p_B}{\sqrt{K_{d,B}}})}. \tag{5}$$

Споредувајќи го изведениот брзински израз (5) со зададениот, се констатира следново:

$$(-r_A) = \frac{0{,}001\sqrt{10 \cdot p_A}}{(1 + \sqrt{10 \cdot p_A} + p_B)}\ \text{kmol/(kg}_{\text{кат}}\text{h)};\ \ p_i\,(\text{atm});$$

$$(-r_A) \equiv r_S;$$

$$0{,}001 \equiv k_S C_t \left[\frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{кат}} \cdot \text{h} \cdot \text{atm}^{0,5}}\right];$$

$$10 \equiv K_A (\text{atm}^{-1});$$

$$1 \equiv \frac{1}{\sqrt{K_{d,B}}} \ \Rightarrow\ K_{d,B} = 1\ \text{atm}^2.$$

б) За анализа на ***изотермниот процес во PBR*** до излезен степен на конверзија на реактантот од 50% ќе биде потребна само равенката за дизајн:

$$\frac{W}{F_{Ao}} = \int_0^{0,5} \frac{dX}{(-r_A)}. \tag{6}$$

Бидејќи вредноста на влезниот молски проток на реактантот не е позната, а во брзинскиот израз се појавува притисокот, оваа анализа значи дека ќе се определува и коментира зависноста $(W/F_{Ao}) = f(P_{\text{вк}})$, која произлегува од равенката за дизајн.

Односно, оваа анализа значи дека се пресметува колкава е потребната количина катализатор за 1 kmol/h процесиран реактант A, за различни вредности на притисокот, за излезна конверзија на реактантот од 50%.

За овие пресметки, покрај равенката за дизајн, е потребна и стехиометриска таблица поради изразување на брзината преку конверзијата и вкупниот притисок.

Стехиометриска таблица:

	F_{io}	$F_i(\xi)$	$F_i(X)$	$p_i = y_i P = \dfrac{F_i(X)}{F_T(X)} P$
A	F_{Ao}	$F_A = F_{Ao} - \xi$	$F_{Ao}(1-X)$	$p_A = y_A P = \dfrac{(1-X)}{(2{,}5+X)} P$
B	$F_{Bo} = F_{Ao}$	$F_B = F_{Ao} + 2\xi$	$F_{Ao}(1+2X)$	$p_B = y_B P = \dfrac{(1+2X)}{(2{,}5+X)} P$
I	$F_I = 0{,}5F_{Ao}$	$F_I = 0{,}5F_{Ao}$	$F_I = 0{,}5F_{Ao}$	$p_I = y_i P = \dfrac{0{,}5}{(2{,}5+X)} P$
Σ	$F_{To} = 2{,}5F_{Ao}$		$F_T = F_{Ao}(2{,}5+X)$	$P_{вк} = \Sigma p_i = P$
$\theta_B = F_{Bo}/F_{Ao} = 40/40 = 1;\ \theta_I = F_I/F_{Ao} = 20/40 = 0{,}5;$ $X = \dfrac{F_{Ao} - F_A}{F_{Ao}};\ F_{Ao}X = \xi.$				

Брзински израз преку конверзијата и притисокот:

$$(-r_A) = \frac{0{,}001\sqrt{10 \cdot p_A}}{(1+\sqrt{10 \cdot p_A} + p_B)}\ \text{kmol/(kg}_{\text{кат}}\text{h)};\ \ p_i\,(\text{atm});$$

$$(-r_A) = \frac{0{,}001\sqrt{10\dfrac{(1-X)}{(2{,}5+X)}P}}{\left(1+\sqrt{10\dfrac{(1-X)}{(2{,}5+X)}P} + \dfrac{(1+2X)}{(2{,}5+X)}P\right)} = f(X,P). \qquad (7)$$

$$(-r_A)\ \text{во kmol/(kg}_{\text{кат}}\text{h)};\ \ P(\text{atm}).$$

Брзинскиот израз (7) се заменува во равенката за дизајн:

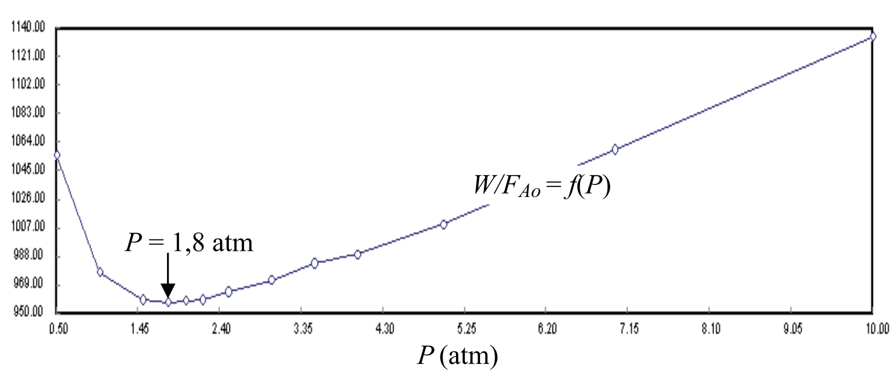
$$\frac{W}{F_{Ao}} = \int_0^{0{,}5} \frac{dX}{(-r_A)} = \int_0^{0{,}5} \frac{dX}{f(X,P)} \left(\frac{\text{kg}_{\text{кат}}}{\text{kmol/h}}\right). \qquad (8)$$

Решавање на равенката (8) значи пресметка на вредноста на интегралот, односно на количникот W/F_{Ao}. Без разлика на избраниот метод, вредноста на интегралот ќе се пресметува за различни вредности на притисокот. Секоја пресметка значи интегрирањето да се изведува до $X = 0{,}5$!

Примена на солвер за диференцијални равенки секако е упатна, бидејќи многу решенија се добиваат за кусо време, а за секоја промена на притисокот програмата е иста!

Анализата за различни вредности на притисокот во интервалот од P = 0,5 atm до P = 10 atm ги даде следниве резултати (табеларно и графички):

P (atm)	X	W/F_{Ao} (kg$_{кат}$/(kmol/h))
0,5	0,5	1056
1,0	0,5	978
1,5	0,5	960
1,8	0,5	958
2,0	0,5	959
2,2	0,5	960
2,5	0,5	965
3,0	0,5	973
3,5	0,5	984
4,0	0,5	990
5,0	0,5	1010
7,0	0,5	1060
10,0	0,5	1135



Како што се гледа од прикажаните резултати, за излезната конверзија од 50% количникот W/F_{Ao} *е минимален*, односно количината на катализаторот се минимизира кога притисокот е P = 1,8 atm. Ова значи дека операциониот притисок има значајна улога во дизајнот на реакторот.

в) *CSTR моделиран како реактор со флуидизиран слој катализатор* подразбира идеално мешање на двофазниот систем флуид (реакциона смеса)–цврсти катализаторски честици. Според тоа, за анализа на изотермен процес до 50% конверзија на реактантот во овој тип реактор ќе биде потребна само равенката за дизајн. Таа е со ист облик како за процес во хомоген систем, односно аналогна на равенката (73). Приспособена за условите во оваа задача ќе изгледа вака:

$$\frac{W}{F_{Ao}} = \frac{X_{\text{излез}}}{(-r_A)_{\text{излез}}} = \frac{0{,}5}{(-r_A)_{X=0{,}5}}. \tag{9}$$

Брзината на реакцијата во равенката (9) е нумеричка вредност која се пресметува со изразот (7), во кој за конверзијата се заменува вредноста X = 0,5, и зададена вредност за притисокот. Бидејќи притисокот ќе се заменува со различни вредности, од изразот (7) се добива следнава зависност на брзината на реакцијата од притисокот:

$$(-r_A) = \frac{0{,}001\sqrt{10\,\dfrac{(1-0{,}5)}{(2{,}5+0{,}5)}\,P}}{\left(1+\sqrt{10\,\dfrac{(1-0{,}5)}{(2{,}5+0{,}5)}\,P}+\dfrac{(1+2\cdot 0{,}5)}{(2{,}5+0{,}5)}\,P\right)} = f(P),$$

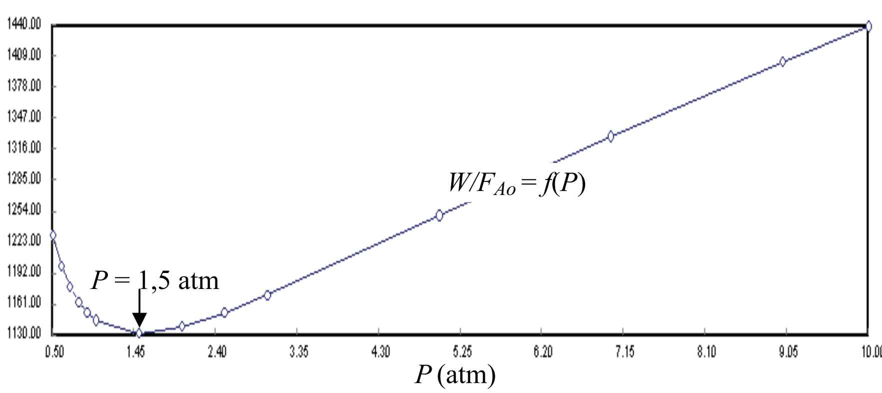
$$(-r_A) = \frac{0{,}00129\sqrt{P}}{\left(1+1{,}29\sqrt{P}+0{,}6667\cdot P\right)} = f(P). \tag{10}$$

Сега се комбинираат равенката (9) и изразот (10) и се добива релацијата за пресметување на зависноста $(W/F_{Ao}) = f(P)$ за 50% конверзија на реактантот A во CSTR:

$$\frac{W}{F_{Ao}} = \frac{0{,}5\left(1+1{,}29\sqrt{P}+0{,}6667\cdot P\right)}{0{,}00129\sqrt{P}}\left(\frac{\text{kg}_{\text{кат}}}{\text{kmol/h}}\right). \tag{11}$$

Анализата за различни вредности на притисокот во интервалот од P = 0,5 atm до P = 10 atm ги даде следниве резултати (табеларно и графички):

P (atm)	X	W/F_{Ao} ($kg_{кат}$/(kmol/h))
0,5	0,5	1230,87
0,6	0,5	1200,55
0,7	0,5	1179,47
0,8	0,5	1164,48
0,9	0,5	1153,71
1,0	0,5	1146,01
1,5	0,5	1132,96
2,0	0,5	1139,52
2,5	0,5	1153,72
3,0	0,5	1171,36
5,0	0,5	1251,16
7,0	0,5	1330,19
9,0	0,5	1404,43
10,0	0,5	1439,74



Како што се гледа од добиените резултати за каталитичкиот CSTR, за излезната конверзија од 50% количникот W/F_{Ao} *е минимален*, односно количината на катализатор се минимизира кога притисокот е P = 1,5 atm. И за овој тип реактор се покажува дека операциониот притисок има значајна улога во дизајнот на реакторот.

Задача 14

Хидрогенација на изо-октен

Хидрогенацијата на *изо*-октен (*O*) со водород (H_2) до *изо*-октан (*P*), $O + H_2 \leftrightarrows P$, 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. Со обработка на експериментални кинетички податоци за каталитичката хидрогенација на *изо*-октен до *изо*-октан добиени на температура од 200°C е изведен следниов израз:

$$(-r_O) = \frac{0{,}1150\,(p_O p_{H_2})}{\left(1 + 0{,}4926\,p_O + 0{,}3174\,p_{H_2} + 0{,}4263\,p_P\right)^2}\ (\mathrm{mol}_O/(\mathrm{g}_{\text{кат}}\mathrm{h}))\,.$$

Во брзинскиот израз парцијалните притисоци на учесниците во реакцијата се заменуваат во atm.

Во оваа задача треба да се анализира изотермна работа на $T = 200^\circ$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 $F_{T,o} = 1$ kmol/min,

– температурата и притисокот се: $T_o = 200^\circ\mathrm{C}$; $P_o = 3$ 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 cm и должина L = 5 m, да се пресмета дали со овој реактор, со земање 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 m,
– густина на цврстиот порозен катализатор,
$\rho_{\text{честици}}$=2600 kg/m^3,
– порозност на катализаторскиот слој, ϕ = 40%.

Решение:

1) Равенката за дизајн на изотермен PBR со занемарлив пад на притисокот, во изрази на конверзијата и во диференцијалниот облик, е како равенката (54). Применета на *изо*-октенот изгледа вака:

$$F_{Oo}\frac{dX}{dW} = (-r_O)\,. \qquad (1)$$

Пред да ја решиме равенката (1) ги усогласуваме единиците на молските протоци и брзинскиот израз:

$$F_{T,o} = F_{Oo} + F_{\mathrm{H}_2o} = 1 \text{ kmol/min}$$

$$F_{Oo} = F_{\mathrm{H}_2o} = 0{,}5 \text{ kmol/min} = 0{,}00833 \text{ kmol/s}$$

$$(-r_O) = \frac{(0{,}1150/3600)(p_O p_{\mathrm{H}_2})}{\left(1 + 0{,}4926 p_O + 0{,}3174 p_{\mathrm{H}_2} + 0{,}4263 p_P\right)^2} \ (\mathrm{kmol}_O/(\mathrm{kg}_{\text{кат}}\mathrm{s}))$$

$$(-r_O) = \frac{3{,}194\cdot 10^{-5}(p_O p_{\mathrm{H}_2})}{\left(1 + 0{,}4926 p_O + 0{,}3174 p_{\mathrm{H}_2} + 0{,}4263 p_P\right)^2} (\mathrm{kmol}_O/(\mathrm{kg}_{\text{кат}}\mathrm{s})) \qquad (2)$$

Следниот чекор е да се состави стехиометриска таблица за парцијалните притисоци да се изразат преку конверзија.

	F_{io}	$F_i(\xi)$	$F_i(X)$	$p_i = y_i P = \frac{F_i(X)}{F_T(X)} P$ (atm)
O	F_{Oo}	$F_{Oo} - \xi$	$F_{Oo}(1-X)$	$p_O = \frac{(1-X)}{(2-X)}P$
H_2	$F_{\mathrm{H}_2,o}$	$F_{\mathrm{H}_2,o} - \xi = F_{O_o} - \xi$	$F_{Oo}(1-X)$	$p_{\mathrm{H}_2} = \frac{(1-X)}{(2-X)}P$
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 atm диференцијалната равенка ќе изгледа вака:

$$\frac{dX}{dW}=\frac{1}{F_{Oo}}(-r_O)=\frac{1}{0{,}00833}\frac{3{,}194\cdot10^{-5}(p_O p_{\mathrm{H}_2})}{\left(1+0{,}4926p_O+0{,}3174p_{\mathrm{H}_2}+0{,}4263p_P\right)^2}\ (1/\mathrm{kg}_{\text{кат}})\cdot \tag{3}$$

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

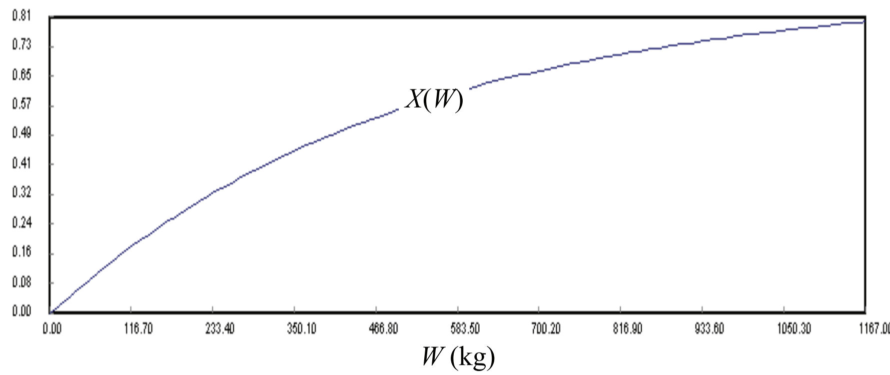
Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
W	0	0	1167	1167
X	0	0	0.8001247	0.8001247
FOo	0.00833	0.00833	0.00833	0.00833
P	3	3	3	3
k	3.194E-05	3.194E-05	3.194E-05	3.194E-05
Ko	0.4926	0.4926	0.4926	0.4926
Kh	0.3174	0.3174	0.3174	0.3174
Kp	0.4263	0.4263	0.4263	0.4263
Pp	0	0	2.0005198	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

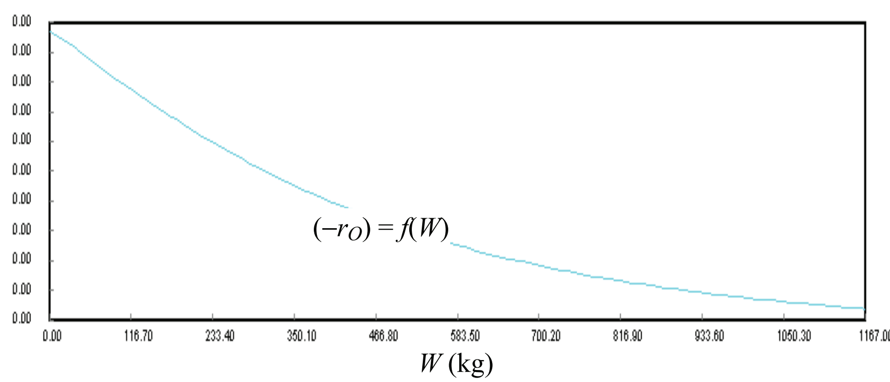
ODE Report (RKF45)

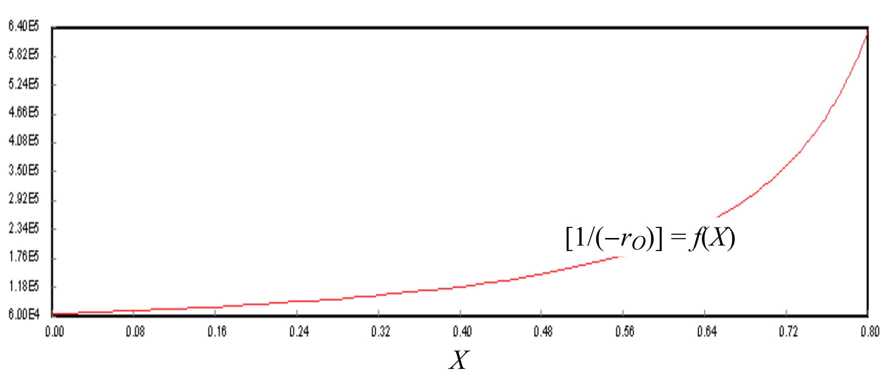
Differential equations as entered by the user
[1] d(X)/d(W) = R/FOo

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*P/(2-X)

```
Po = (1-X)*P/(2-X)
Ph = (1-X)*P/(2-X)
R = k*Po*Ph/((1+Ko*Po+Kh*Ph+Kp*Pp)^2)
D = 1/R
```







Согласно со добиените резултати, за 80% конверзија и со занемарен пад на притисокот, *PBR треба да биде исполнет со W = 1167 kg катализатор*, 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 $\rho_{\text{слој}} = \rho_{\text{честици}}(1-\phi)$.

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 равенка како равенката за дизајн (73) применета на *изо*-октенот,

$$W = F_{Oo}\frac{X}{(-r_O)} . \qquad (4)$$

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:

$$(-r_O)\big|_{X=0{,}8} = 1{,}209\cdot 10^{-6}\ \text{kmol}_O/(\text{kg}_{\text{кат}}\text{s}) .$$

Со замена во равенката (4) *за количината на катализаторот и за волуменот на CSTR* се пресметуваат следниве вредности:

$$W_{CSTR} = F_{Oo}\frac{X}{(-r_O)} = 0{,}00833\frac{0{,}8}{1{,}209\cdot 10^{-6}} = 5512\ \text{kg}$$

$$V_{CSTR} = W/\rho_{\text{слој}} = 5512/1560 = 3{,}53\ \text{m}^3 .$$

Секако, за очекување беше дека за CSTR, за иста конверзија, ќе се пресмета поголем волумен, односно поголема количина катализатор! Особено ако се анализираат зависностите

$$(-r_O) = f(W) \text{ или } D \equiv \frac{1}{(-r_O)} = f(X),$$

прикажани на графиците 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!

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

$$F_{Oo}\frac{dX}{dW} = (-r_O) \tag{1}$$

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 равенката (63) или пак равенката (64).

2.1) *Решение со линеарна зависност на промената на притисокот надолж катализаторскиот слој*

За ова решение, за вклучување на промената на притисокот надолж реакторот, ќе ја користиме линеарната зависност дадена со равенката (63),

$$-\Delta P = -(P - P_o) = (P_o - P) = f\,\frac{4 \cdot w^2 \rho_{\text{смеса}}}{\pi \cdot D^2 \rho_{\text{слој}} D_P} W\,. \tag{63}$$

Во оваа равенка треба да се заменат нумерички 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 (63) 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 Ergun-овата равенка,

$$f = \frac{(1-\phi)}{\phi^3}\left(1{,}75 + 150\frac{(1-\phi)}{\mathrm{Re}'}\right); \quad \mathrm{Re}' = \frac{D_P G}{\mu_{\text{смеса}}};$$

$$f = \frac{(1-\phi)}{\phi^3}\left(1{,}75 + 150\frac{(1-\phi)}{D_P G}\mu_{\text{смеса}}\right). \qquad \text{(I)}$$

За пресметки со равенката (I) 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 atm и T = 200 + 273 = 473 K:

$$\rho_{\text{смеса}} = \frac{P\,M_{\text{смеса}}}{R\,T}$$

$$M_{\text{смеса}} = \Sigma y_{i,o} M_i = y_{O,o} M_O + y_{\mathrm{H_2},o} M_{\mathrm{H_2}} = 0{,}5\cdot 112 + 0{,}5\cdot 2 = 57$$

$$\rho_{\text{смеса}} = \frac{3\ \text{atm}\cdot 57\,\text{kg/kmol}}{0{,}08206\,(\text{m}^3\text{atm})/(\text{kmol}\cdot\text{K})\cdot 473\,\text{K}} = 4{,}406\ \text{kg/m}^3$$

Масената брзина има вредност:

$$G = \frac{\dot m}{A_c}\left(= \frac{\upsilon\rho_{\text{смеса}}}{A_c} = w\rho_{\text{смеса}}\right) \qquad \text{(II)}$$

$$\dot m = F_{Oo} M_O + F_{\mathrm{H_2}o} M_{\mathrm{H_2}} = 0{,}00833\ (112+2) = 0{,}94962\ \ \text{kg/s}$$

$$A_c = 0{,}785\,D^2 = 0{,}785\cdot 0{,}5^2 = 0{,}19625\ \text{m}^2$$

$$G = \frac{0{,}94962}{0{,}19625} = 4{,}8388\ \ \text{kg/(m}^2\text{s)}$$

За вискозитетот на смесата, на зададените температура и притисок, вредноста би била од редот 10^{-5}(kg/(m·s)). Овој податок ќе го примениме за процена на членовите во равенката (I).

Со замена на веќе пресметаните нумерички вредности, и другите, во изразот (I), за фрикциониот фактор се добива вредноста:

$$f = \frac{(1-0{,}4)}{0{,}4^3}\left(1{,}75 + 150\frac{(1-0{,}4)}{0{,}00318\,\text{m}\cdot 4{,}8388\,\text{kg/(m}^2\text{s)}}(?\cdot 10^{-5})(\text{kg/(m}\cdot\text{s))}\right)$$

$$f \;=\; 9{,}375\,(1{,}75 + 0{,}0585 \cdot ?) \;\approx\; 9{,}375\,(1{,}75 + 0) = 16{,}4\,.$$

Густината на слојот од каталитичките честици или густината на фиксниот слој катализатор се пресметува од густината на катализаторот (честиците):

$$\phi = 1 - \frac{\rho_{\text{слој}}}{\rho_{\text{честички}}} \Rightarrow \;\rho_{\text{слој}} \;=\; \rho_{\text{честички}}\,(1-\phi) = 2600(1-0{,}4) = 1560\ \text{kg/m}^3$$

Сега се враќаме во равенката (63), ја комбинираме со изразот (II) 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:

$$P - P_o \;=\; -16{,}4\,\frac{4{,}8388^2\ \text{kg}^2/(\text{m}^4\text{s}^2)}{0{,}19625\ \text{m}^2\ 4{,}406\ \text{kg/m}^3\ 1560\ \text{kg/m}^3\ 0{,}00318\ \text{m}}\,W\ (\text{kg})\,;$$

$$P - P_o \;=\; -\,89{,}5186\ W\ \ (\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s}^2))\,;$$

$$P - P_o \;=\; -\,\frac{89{,}5186}{1{,}0133\cdot 10^5}\ W \;=\; -\,88{,}34\cdot 10^{-5}\ W\ \ (\text{atm})\,;$$

$$P \;=\; P_o \;-\; 88{,}34\cdot 10^{-5}\,W\ \ (\text{atm})\,. \qquad (6)$$

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

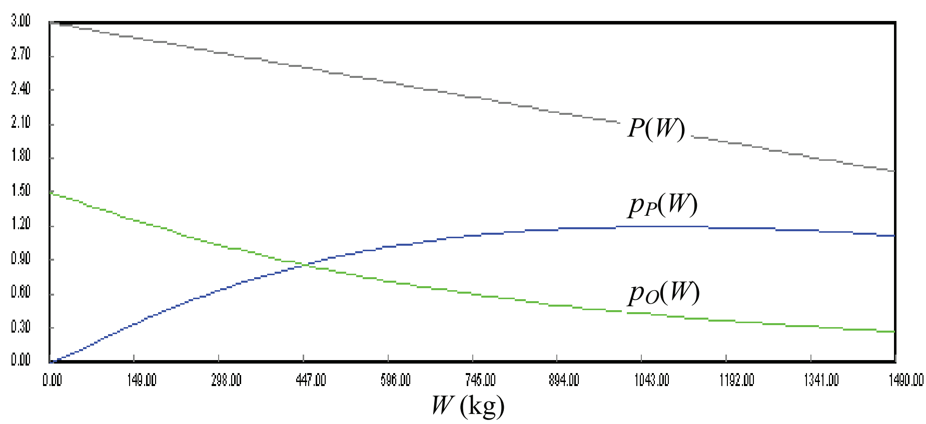
Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
W	0	0	1490	1490
X	0	0	0.800669	0.800669
FOo	0.00833	0.00833	0.00833	0.00833
P0	3	3	3	3
k	3.194E-05	3.194E-05	3.194E-05	3.194E-05
Ko	0.4926	0.4926	0.4926	0.4926
Kh	0.3174	0.3174	0.3174	0.3174
Kp	0.4263	0.4263	0.4263	0.4263
P	3	1.683734	3	1.683734

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 (RKF45)

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*W
[8] Pp = X*P/(2-X)
[9] Po = (1-X)*P/(2-X)
[10] Ph = (1-X)*P/(2-X)
[11] R = k*Po*Ph/((1+Ko*Po+Kh*Ph+Kp*Pp)^2)
[12] D = 1/R



Согласно со добиените резултати, со вклучување на линеарната зависност за падот на притисокот надолж реакторот, 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 на промената на притисокот надолж катализаторскиот слој*

За ова решение ќе ја користиме равенката (64),

$$\frac{dP}{dW} = -f\,\frac{1}{0{,}785\,D^2\,\rho_{\text{слој}}}\,\frac{w^2\,\rho_{\text{смеса}}}{D_P}\,. \qquad (64)/(7)$$

Равенката (7) 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 (7) се заменува со изразот (I),

$$f = \frac{(1-\phi)}{\phi^3}\left(1{,}75 + 150\frac{(1-\phi)}{D_P G}\mu_{\text{смеса}}\right). \qquad \text{(I)}$$

Пред да се направи комбинацијата на равенките (7) и (I), во равенката (7) се внесува замена за масената брзина (II):

$$G = \rho_{\text{смеса}} w = \rho_{\text{смеса}}\frac{\upsilon}{A_c} = \frac{\dot{m}}{A_c} = \text{const.} = 4{,}8388\ \text{kg/(m}^2\text{s)}. \qquad \text{(II)}$$

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 (II) се комбинира со равенката (7):

$$\frac{dP}{dW} = -f\frac{1}{0{,}785\,D^2\rho_{\text{слој}}}\frac{G^2}{\rho_{\text{смеса}}D_P}. \qquad (8)$$

Од комбинацијата пак на равенките (8) и (I) се добива следново:

$$\frac{dP}{dW} = -\frac{1}{0{,}785\,D^2\rho_{\text{слој}}}\frac{G^2}{\rho_{\text{смеса}}D_P}\frac{(1-\phi)}{\phi^3}\left(1{,}75 + 150\frac{(1-\phi)}{D_P G}\mu_{\text{смеса}}\right);$$

$$\frac{dP}{dW} = -\frac{1}{0{,}785\,D^2\rho_{\text{слој}}}\frac{G}{\rho_{\text{смеса}}D_P}\frac{(1-\phi)}{\phi^3}\left(1{,}75G + 150\frac{(1-\phi)}{D_P}\mu_{\text{смеса}}\right). \qquad (9)$$

Во равенката (9), 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 масен проток, равенката на состојба и со користење на стехиометријата:

$$\dot{m} = \upsilon \cdot \rho_{\text{смеса}} = \upsilon_o \rho_{\text{смеса},o} \quad \Rightarrow \quad \rho_{\text{смеса}} = \rho_{\text{смеса},o} \frac{\upsilon_o}{\upsilon};$$

$$\frac{\upsilon}{\upsilon_o} = \frac{F_T}{F_{To}} \frac{T}{T_o} \frac{P_o}{P} = (1+\varepsilon X) \frac{T}{T_o} \frac{P_o}{P};$$

$$\rho_{\text{смеса}} = \rho_{\text{смеса},o} \frac{1}{(1+\varepsilon X)} \frac{T_o}{T} \frac{P}{P_o} = f(T,P,X). \qquad \text{(III)}$$

Изразот (III) се заменува во равенката (9),

$$\frac{dP}{dW} =$$

$$= -\frac{1}{0{,}785\, D^2 \rho_{\text{слој}}} \frac{G}{\rho_{\text{смеса},o} D_P} \frac{(1-\phi)}{\phi^3} \left(1{,}75\, G + 150 \frac{(1-\phi)}{D_P} \mu_{\text{смеса}} \right) (1+\varepsilon X) \frac{T}{T_o} \frac{P_o}{P},$$

потоа сите константни величини се комбинираат во следниов израз:

$$Y = \frac{1}{0{,}785\, D^2 \rho_{\text{слој}}} \frac{G}{\rho_{\text{смеса},o} D_P} \frac{(1-\phi)}{\phi^3} \left(1{,}75\, G + 150 \frac{(1-\phi)}{D_P} \mu_{\text{смеса}} \right) \left(\frac{1}{\text{m s}^2} \right) \qquad \text{(IV)}$$

и се добива конечна компактна форма на диференцијалната равенка за падот на притисокот надолж катализаторскиот слој:

$$\frac{dP}{dW} = -Y \, (1+\varepsilon X) \frac{T}{T_o} \frac{P_o}{P} \left(\frac{\text{kg}}{\text{m s}^2} \right) / \, \text{kg}_{\text{катализатор}}. \qquad \text{(V)}$$

Примената на равенката (V) 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 (V) во овие единици се добива со внесување на конверзиониот фактор:

$$\frac{dP}{dW} = -\frac{Y}{1{,}0133 \cdot 10^5} \, (1+\varepsilon X) \frac{T}{T_o} \frac{P_o}{P} \left(\frac{\text{atm}}{\text{kg}_{\text{катализатор}}} \right). \qquad \text{(VI)}$$

Равенките (V) и (VI) се применуваат за секој цевен реактор со фиксен слој катализатор (PBR) моделиран со базичниот псевдохомоген еднодимензионален модел (клипно течење на реакционата смеса низ катализаторскиот слој и средни вредности на сите својства на ниво на каталитичка честица), во кој се одигрува каталитичка реакција која се опишува со еден брзински израз (преку конверзија). Овие равенки ја даваат ***третата 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:

$$Y = \frac{1}{0{,}785 \cdot 0{,}5^2 1560} \frac{4{,}8388}{4{,}406 \cdot 0{,}00318} \frac{(1-0{,}4)}{0{,}4^3}\left(1{,}75 \cdot 4{,}8388 + \approx 0\right)(1/(\mathrm{ms}^2))$$

$$Y = 89{,}52 \;\; 1/(\mathrm{ms}^2)\,;$$

$$Y = \frac{89{,}52}{1{,}0133 \cdot 10^5} = 88{,}34 \cdot 10^{-5} \;\; \mathrm{atm/kg}_{\text{катализатор}}\,.$$

Диференцијалната равенка (VI) применета на изотермни услови се комбинира со добиената вредност за Y и со вредноста за ε:

$$\varepsilon = y_{Oo} \frac{\Sigma \nu_i}{(-\nu_O)} = 0{,}5 \frac{1-1-1}{1} = -0{,}5$$

$$\frac{dP}{dW} = -88{,}34 \cdot 10^{-5} \left(1 - 0{,}5X\right) \frac{P_o}{P} \;\; (\mathrm{atm/kg}_{\text{катализатор}})\,. \qquad (10)$$

Решението на системот од двете диференцијални равенки, (1) и (10), 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
FOo	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
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	0.316316	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

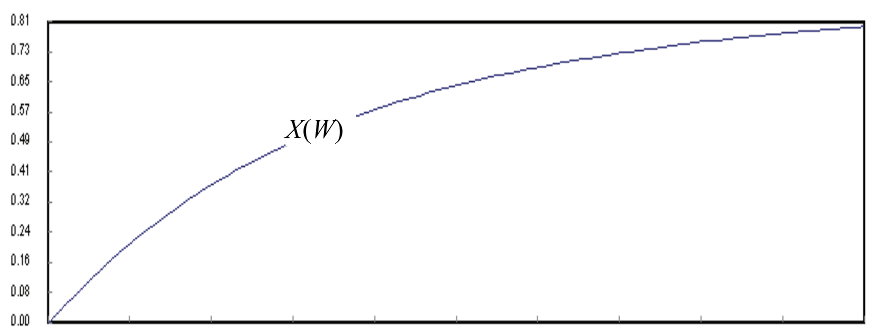
ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user

[1] d(X)/d(W) = R/FOo
[2] d(P)/d(W) = -0.0008834*(1-0.5*X)*(P0/P)

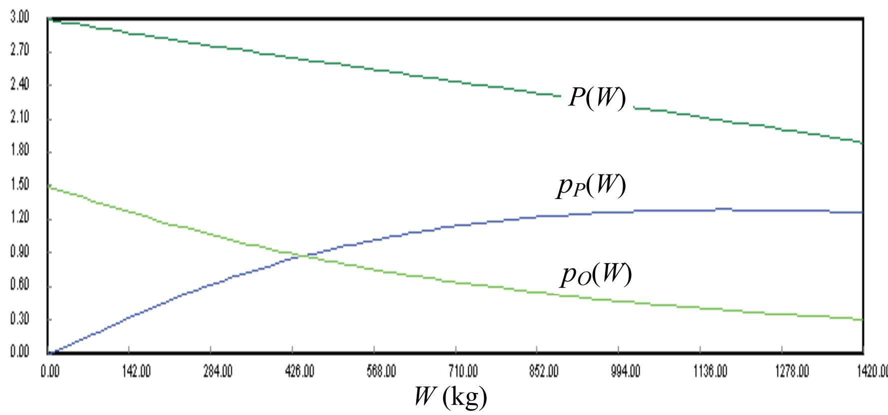
Explicit equations as entered by the user

[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



Од резултатите добиени со примена на равенката (VI)/(10) (целосна зависност за падот на притисокот), 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 ($V = 0{,}98125\ \mathrm{m}^3; W = 1530{,}75\ \mathrm{kg}$) е доволен за наменетата задача. Падот на притисокот е од $P_o = 3$ до $P_L = 1{,}9$ atm! Ако ова решение се спореди со решението добиено со линеарната зависност на падот на притисокот, ќе се констатира дека, барем во оваа задача, не е толку битно дали ќе се примени равенката (63) (равенката (6) во оваа задача) или (64) (равенката (VI), односно (10) во оваа задача)! Во графикот во кој се прикажани кривите на 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.

Заклучок: Кога се дизајнира или анализира цевен реактор со фиксен слој катализатор, за реакции во гасна/парна фаза, со или без промена на вкупниот број молови поради случување на реакцијата, занемарувањето на падот на притисокот надолж реакторот или земањето симплифицирани форми на равенката (64) може да даде несигурни резултати. Затоа е препорачливо секогаш да се поаѓа од целосната равенка за падот на притисокот (64), односно (V) или (VI), а потоа да се прават процените за нејзино симплифицирање. И, секако, падот на притисокот треба да се минимизира, бидејќи на тој начин ќе се зголеми продуктивноста на реакторот со иста количина катализатор (спореди ги решенијата под 1) и 2)).

Шести дел

Индустриски реактори

Задача 1

Крекување на ацетон во PFR

Првиот степен во производството на ацетанхидрид е крекување на ацетон до кетен. Ацетанхидрид потоа се добива со апсорпција на кетенот во оцетна киселина.

Главната реакција при крекувањето на ацетон во парна фаза се одвива иреверзибилно со формирање метан и кетен:

$$(CH_3)_2CO \rightarrow CH_4 + CH_2{:}CO$$

Споредни реакции при крекување на ацетон се разложувањето на кетен до етилен и јаглеродмоноксид и дехидрогенацијата на ацетон.

Претпоставувајќи дека главната реакција е со досег кој е неспоредливо поголем од досегот на споредните реакции, да се пресмета каква производност се постигнува со *реактор со волумен од 0,283 м*^{3}, и тоа:

а) за изотермен процес на T = 650–750°C (923–1023 K),

б) за адијабатски процес со влезна температура T_o во наведениот интервал како за изотермен процес,

в) за процес со размена на топлина со влезна температура во реакторот како за изотермна, односно адијабатска работа.

Реакторот, во кој се воведува претходно испарен ацетон, претставува извиткана цевка поставена во печка во која струјат гасови на температура од 780 °C. Притисокот е атрмосферски.

Потребните податоци земени од литературата се:

– за реакторот:

$$V = 0{,}283\,\mathrm{m}^3;\ D = 0{,}1\,\mathrm{m};\ L = 36\,\mathrm{m};$$

– кинетика:

$$(-r_A) = k(T)\,C_A\ (\mathrm{kmol/(m^3 s)});$$

$$k(T) = \exp(34{,}34 - \frac{34219}{T})\ (\mathrm{s}^{-1});\ T\,(\mathrm{K});$$

– влез во реакторот:

$$T_o = 650^o\,\mathrm{C} = 923\,\mathrm{K};\; P = 1\ \mathrm{atm};$$

$$C_{Ao} = 0{,}0207\ \mathrm{kmol/m^3};\; \upsilon_o = 0{,}428\ \mathrm{m^3/s};$$

– топлина на реакција и специфична топлина:

$$\Delta H_r = 79544\ \mathrm{kJ/kmol};\; \widetilde{C}_{P,\text{смеса}} = 2{,}9\,\mathrm{kJ/(m^3K)};$$

– коефициент на пренос на топлина,

$$U = 1186\ \mathrm{kJ/(m^2h\,K)} = 0{,}3293\,\mathrm{kJ/(m^2s\,K)}.$$

Решение:

а) *Изотермна работа:*

За да се пресмета излезниот ефект од реакторот, а врз база на тоа и неговата производност, под претпоставка дека крекувањето се случува изотермно, потребна е само равенката за дизајн на цевен реактор. За пресметка преку конверзија равенката ќе ја примениме или во интегрален облик:

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \int_0^X \frac{dX}{(-r_A)} \qquad (1)$$

или, заради користење на солверите за диференцијални равенки, во диференцијален облик:

$$\frac{dX}{dV} = \frac{(-r_A)}{F_{Ao}}. \qquad (2)$$

За да се решат равенките (1) или (2), сè што е потребно се нумеричката вредност за влезниот молски проток на ацетонот, реактантот A:

$$F_{Ao} = \upsilon_o C_{Ao} = 0{,}428 \cdot 0{,}0207 = 0{,}00886\,\mathrm{kmol/s}$$

и брзинскиот израз преку конверзија. Всушност, потребна е стехиометриска таблица за концентрацијата на реактантот да се изрази преку конверзија. Бидејќи во реакторот се воведува чист реактант, нема потреба од целата стехиометриска таблица. Доволна е табелата 6, нејзината десна страна:

$$C_A = C_{Ao}\frac{(1-X)}{(1+\varepsilon X)};$$

$$\varepsilon = y_{Ao}\frac{\Sigma\nu_i}{(-\nu_A)} = 1\frac{1+1-1}{1} = 1;$$

$$C_A = C_{Ao}\frac{(1-X)}{(1+X)}.$$

За брзински израз преку конверзија се добива:

$$(-r_A) = k\,C_A = k\,C_{Ao}\frac{(1-X)}{(1+X)}. \qquad (3)$$

Изразот (3) се комбинира со равенката (1) или (2).

За пресметка на производноста на реакторот е потребен израз за излезниот молски проток на кетенот преку конверзија:

$$F_{\text{кетен}} = F_{Ao}X = 0{,}00886X\ \text{(kmol/s)},$$

$$F_{\text{кетен}} = 0{,}00886\cdot 42\cdot 3600\cdot 24\cdot X = 32151{,}17\cdot X\ \text{(kg/ден)},$$

$$F_{\text{кетен}} = 32151{,}17\cdot X\ \text{(kg/ден)} = 32{,}151\cdot X\ \text{(t/ден)}.$$

Ако се решава равенката (1), тогаш се избира аналитичко решение (таблични интеграли) или некое правило за нумеричко интегрирање. Тоа што се пресметува е горната граница на интегралот. Се задаваат вредности за температурата во интервалот 650–750 ^{o}C (923–1023 K), се пресметува брзинската константа и на крајот се пресметува вредност на излезната конверзија која, за секоја избрана температура, го задоволува решението на равенката (1).

Ако пак се користи солвер за диференцијални равенки, на пример од софтверскиот пакет POLYMATH, тогаш во програмата се внесуваат: диференцијалната равенка (2), брзинскиот израз (3), нумеричките вредности за F_{Ao} и C_{Ao}, температурната зависност за брзинската константа и избраната температура за изотермна работа. Решенијата за секоја избрана температура се добиваат многу брзо (во оваа задача волуменот на реакторот е дефиниран!).

Изведени се пресметки за следниве температури:

$T = T_o$ = 923; 973; 983; 993; 1003; 1013; 1023 и 1053 K.

Излезната конверзија нормално расте со порастот на температурата избрана за изотермна работа. Во анализираниот температурен интервал се добиени следниве резултати:

– за конверзијата:

$$X_{\text{излез}} = 0{,}041 \text{ до } 0{,}921,$$

– за производноста на реакторот:

$$32{,}151 \cdot 0{,}041 \div 32{,}151 \cdot 0{,}921 = 1{,}318 \div 29{,}611 (\text{t}_{\text{кетен}}/\text{ден}) \,.$$

Операционите линии за изотермна работа на реакторот на избраните температури (1 – 923 K; 2 – 973 K; 3 – 983 K; 4 – 993 K; 5 – 1003 K; 6 – 1013 K; 7 – 1023 K; 8 – 1053 K) се прикажани на графикот 1.

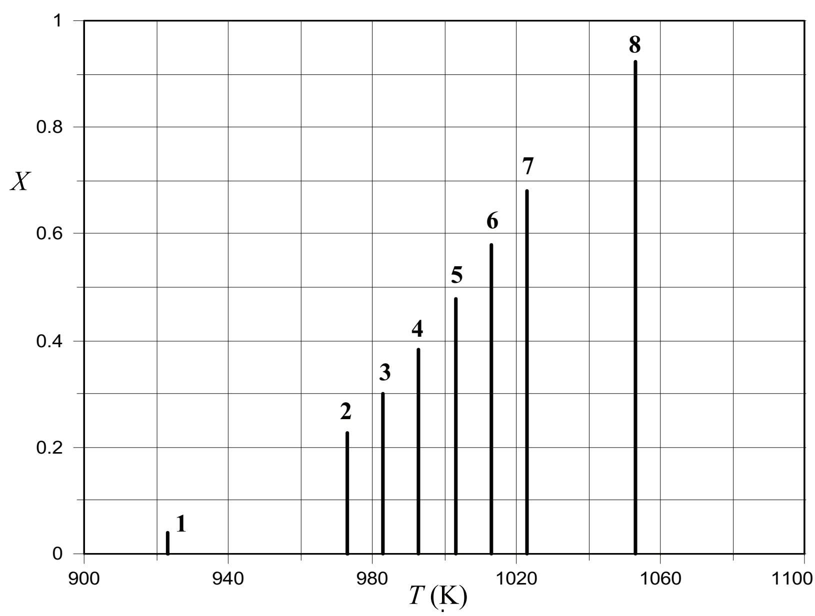


График 1. *Операциони линии за изотермна работа*

б) *Адијабатска работа:*

Иако, согласно со топлинскиот ефект на реакцијата, адијабатска работа не би била избирана, сепак да видиме што би се случувало со ваков начин на работа на реакторот.

За да се пресмета излезниот ефект, и во овој случај ќе се користи равенката за дизајн на PFR, (1) или (2). Но покрај конверзијата ќе се менува и температурата, па затоа ќе биде потребен и топлински биланс, како и корекција на изразот за молската концентрација на реактантот.

Топлинскиот биланс за адијабатски PFR, за услови со средна и константна вредност на топлината на реакцијата и за средна вредност на специфичната топлина дадена во однос на единица волумен реакциона смеса, е равенката:

$$\frac{d}{dV}(\upsilon \widetilde{C}_{P,\text{смеса}} T) = (-\Delta H_r)(-r_A). \tag{4}$$

Ако се занемари влијанието од променливиот волуменски проток врз промената на температурата, тогаш равенката на топлинскиот биланс (4) се упростува и може да се доведе во алгебарска форма

$$\frac{dT}{dV} = \frac{(-r_A)(-\Delta H_r)}{\upsilon_o \widetilde{C}_{P,\text{смеса}}} = \frac{-79544}{0{,}428 \cdot 2{,}9}(-r_A) \tag{5}$$

$$\frac{dT}{dV} = -64086(-r_A) = -64086 F_{Ao}\frac{dX}{dV}$$

$$T - T_o = -64086 \cdot 0{,}008868\, X$$

$$T = T_o - 567{,}8\, X\,. \tag{5$_1$}$$

Следното е да се реши системот од диференцијални равенки (2) и (5) или пак системот од равенките (1) и (5_1). И во двата случаја молската концентрација на реактанот во брзинскиот израз треба да се замени така да ја вклучи и промената на волуменскиот проток со температурата:

$$\begin{aligned} C_A &= \frac{F_{Ao}(1-X)}{\upsilon_o(1+\varepsilon X)(T/T_o)} = C_{Ao}\frac{(1-X)}{(1+X)}\frac{T_o}{T} \\ (-r_A) &= k(T)\,C_A = k(T)\,C_{Ao}\frac{(1-X)}{(1+X)}\frac{T_o}{T}. \end{aligned} \tag{6}$$

Кога се решава системот од две диференцијални равенки, (2) и (5), се користи солвер за диференцијални равенки. Во програмата се внесуваат овие две равенки заедно со брзинскиот израз (6) и нумерички вредности како што бара програмата. За секоја избрана вредност на влезната температура се добива пар вредности за излезните конверзија и температура.

Кога пак се решава системот равенки (1) и (5_1) заедно со брзинскиот израз (6), се користи некое правило за нумеричка интеграција. Во равенката (5_1) се задаваат вредности за конверзијата, се пресметува температурата и брзинската константа. Потоа, зависно од применетиот метод, се определува горна граница на интегралот, која ќе го задоволи решението на равенката (1). Пресметките се изведуваат за различни вредности на влезната температура.

Изведени се пресметки во температурниот интервал 650–750 ^{o}C (923–1023 K) за следниве влезни температури:

T_o = 923; 973; 983; 993; 1003; 1013; 1023 и 1053 (K).

За парот вредности излезна конверзија–излезна температура се добиени следниве резултати:

– за конверзијата:

$$X_{\text{излез}} = 0{,}03 \text{ до } 0{,}2156,$$

– за температурата:

$$T_{\text{излез}} = 906{,}4 \text{ до } 931{,}34 \text{ K},$$

– за производноста на реакторот:

$$32{,}151 \cdot 0{,}03 \div 32{,}151 \cdot 0{,}2156 = 0{,}9645 \div 6{,}9317\,(\text{t}_{\text{кетен}}/\text{ден})\,.$$

Јасно е дека со адијабатска работа температурата надолж реакторот ќе опаѓа поради ендотермниот ефект на реакцијата. Затоа и излезните конверзии се значително пониски отколку за изотермна работа. Како последица на тоа и производноста на реакторот е пониска во однос на изотермната работа!

Операционите линии за адијабатска работа на реакторот со избраните влезни температури (1 – 923 K; 2 – 973 K; 3 – 983 K; 4 – 993 K; 5 – 1003 K; 6 – 1013 K; 7 – 1023 K; 8 – 1053 K) се прикажани на графикот 2.

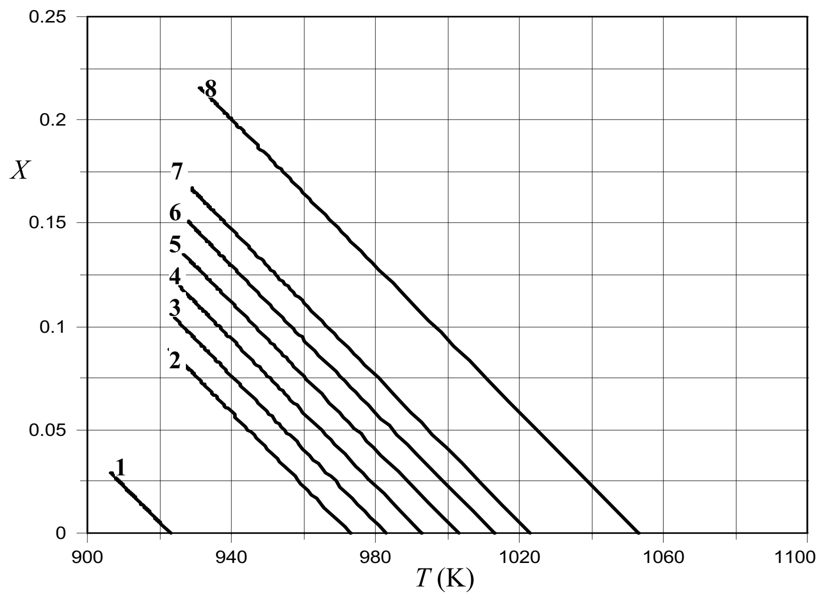


График 2. *Оӣерациони линии за адијабаѿска рабоѿа*

в) *Рабоѿа со размена на ѿоӣлина со медиум со консѿанѿа ѿемӣераѿура* (T_a = 780 °C = 1053 K):

Во поставувањето на задачата беше кажано дека крекувањето на ацетонот се одвива во реактор поставен во печка во која струјат гасови (медиум за загревање) со температура T_a = 780 °C (1053 K). Секако, ова е реален процес. Но дали влезната температура има и какво е тоа влијание врз излезната конверзија, ќе провериме со неколку решенија земајќи за влезната температура вредности во истиот интервал како за изотермна и адијабатска работа.

За пресметување на излезниот ефект од реакторот кој работи со размена на топлина, неизотермно (значи дека не се разменува топлина на начин кој би обезбедувал изотермна работа на реакторот), ќе бидат потребни равенката за дизајн на реакторот, во диференцијална или интегрална форма зависно од методот за решавање, и топлинскиот биланс.

Топлинскиот биланс во овој случај ќе мора да ја вклучува и топлината која гасовите ја предаваат на реакционата смеса во реакторот. Водејќи сметка за истите претпоставки направени при составувањето на топлинскиот биланс за адијабатска работа (равенките (4) и (5)), сега билансот ќе изгледа вака:

$$\frac{dT}{dV}=\frac{U\,a_V\,(T_a-T)+(-r_A)(-\Delta H_r)}{\upsilon_o\widetilde{C}_{P,\text{смеса}}}$$

$$U=0{,}3293\,\text{kJ/(m}^2\cdot\text{K}\cdot\text{s)}$$

$$a_V=\frac{\pi DL}{\pi(D^2/4)L}=\frac{4}{D}=\frac{4}{0{,}1}=40\,(\text{m}^2/\text{m}^3)$$

$$\Delta H_r=79544\ \text{kJ/kmol}$$

$$\upsilon_o\widetilde{C}_{P,\text{смеса}}=0{,}428\cdot 2{,}9=1{,}2412\ \text{kJ/(s}\cdot\text{K)}$$

$$\frac{dT}{dV}=10{,}6123\,(1053-T)-64086\,(-r_A)\,. \tag{7}$$

За да се пресмета излезниот ефект од реакторот со зададениот волумен и со работа која вклучува размена на топлина, се решава систем од две диференцијалени равенки, равенките (2) и (7). Го користиме солверот за диференцијални равенки од софтверскиот пакет POLYMATH. Резултатите за случајот со влезна температура $T_o = 993$ K се следните:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
V	0	0	0.283	0.283
X	0	0	0.3429558	0.3429558
T	993	984.1367	993.52015	993.52015
Fao	0.00886	0.00886	0.00886	0.00886
Ca	0.0207	0.0101222	0.0207	0.0101222
k	0.886724	0.6501795	0.9028668	0.9028668
R	0.0183552	0.009139	0.0183552	0.009139

ODE Report (RKF45)

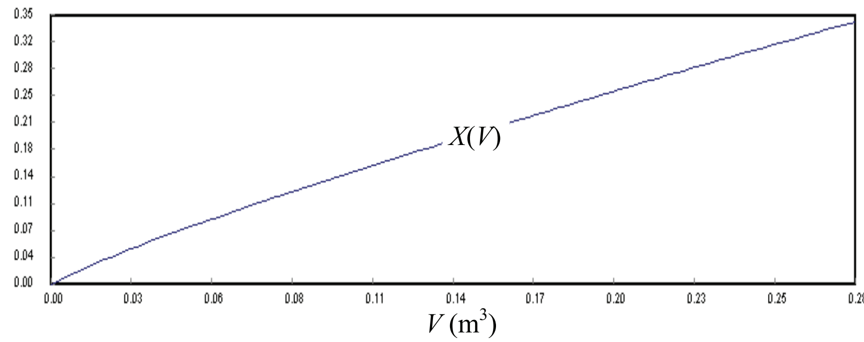
Differential equations as entered by the user

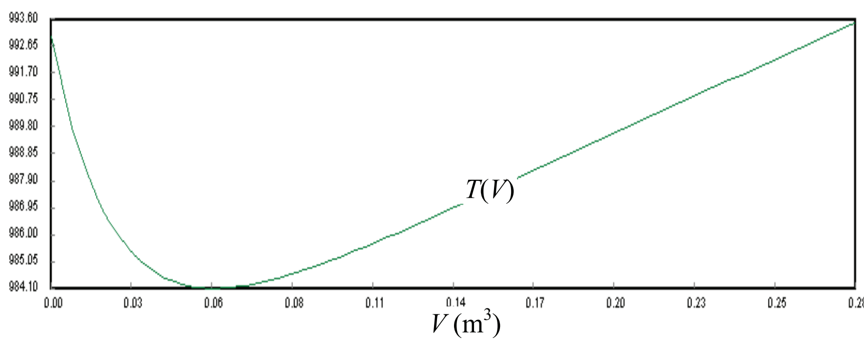
[1] d(X)/d(V) = R/Fao

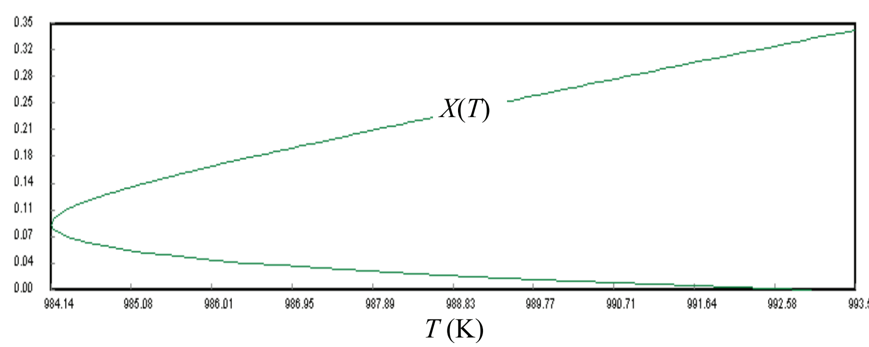
[2] d(T)/d(V) = 10.6123*(1053-T)-R*64086

Explicit equations as entered by the user

```
[1]  Fao = 0.00886
[2]  Ca = 0.0207*(1-X)*993/(1+X)/T
[3]  k = exp(34.34-(34219/T))
[4]  R = k*Ca
```







Операционите линии за работа со размена на топлина со влезни температури (1 – 923 K; 2 – 973 K; 3 – 983 K; 4 – 993 K; 5 – 1003 K; 6 – 1013 K; 7 – 1023 K; 8 – 1053 K) се прикажани на графикот 3.

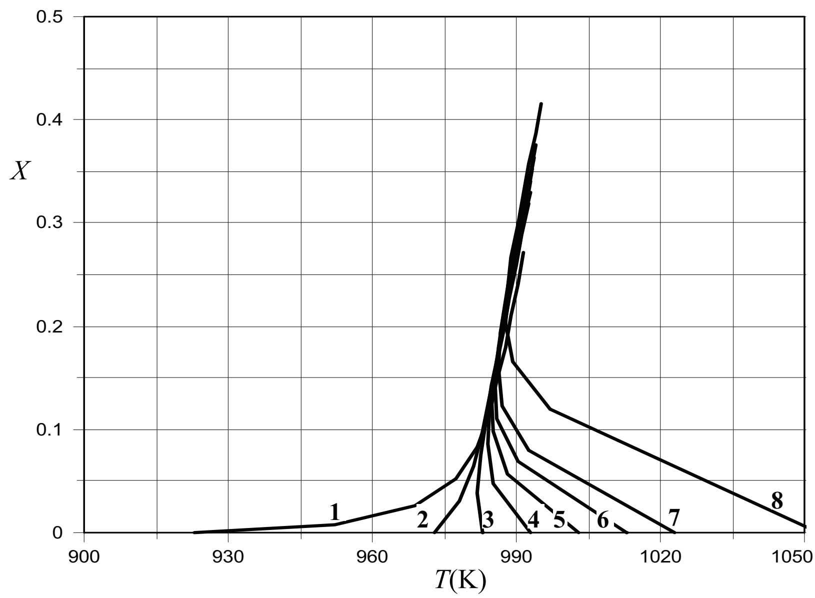


График 3. *Оперaциони линии за адијабатска работа*

Од изведените пресметки за влезна температура во интервалот 650–750 °C (923–1023 K), за следниве влезни температури:

T_o = 923, 973, 983, 993, 1003, 1013, 1023 и 1053 (K),

за парот вредности излезна конверзија–излезна температура се добиени следниве резултати:

– за конверзијата:

$$X_{\text{излез}} = 0{,}271 \text{ до } 0{,}415,$$

– за температурата:

$$T_{\text{излез}} = 991 \text{ до } 995 \text{ K},$$

– за производноста на реакторот:

$$32{,}151 \cdot 0{,}271 \div 32{,}151 \cdot 0{,}415 = 8{,}713 \div 13{,}342 \ (\mathrm{t}_{\text{кетен}}/\text{ден}).$$

Јасно е дека кога реакторот работи со размена на топлина, температурата по неговата должина ќе се менува, и тоа така што, зависно од влезната температура, ќе расте (ова се случува со ниски влезни температури, до ~980 K) или ќе опаѓа, па ќе расте (повисоки и високи влезни температури, над 980 K, како што е случајот со прикажаните резултати од POLYMATH).

Споредба на резултатите:

Резултатите најлесно се споредуваат ако се прикажат заедно (табеларно и/или графички) за сите начини на работа на реакторот. Покрај табелата со споредбени резултати, на графиците 4 и 5 е прикажана промената на конверзијата и температурата надолж реакторот, додека на графикот 6 се прикажани сите операциони линии (× – изотермна работа; • – адијабатска работа; линии без ознака – работа со размена на топлина).

T (K)	*Изотермна работа*		*Адијабатска работа*		*Работа со размена на топлина*		
	$X_{излез}$	$T_{излез}$	$X_{излез}$	$T_{излез}$	$X_{излез}$	T_{min}	$T_{излез}$
923	0,041	923	0,03	906,4	0,271	-	991,56
973	0,2276	973	0,089	922,67	0,318	-	992,56
983	0,2999	983	0,104	924,33	0,329	~982	992,86
993	0,385	993	0,119	925,71	0,343	~984	993,52
1003	0,4798	1003	0,135	926,88	0,351	~985	993,44
1013	0,581	1013	0,151	927,92	0,365	~985,5	993,78
1023	0,682	1023	0,167	928,89	0,376	~986	994,14
1053	0,921	1053	0,2156	931,338	0,415	~987,7	995,33

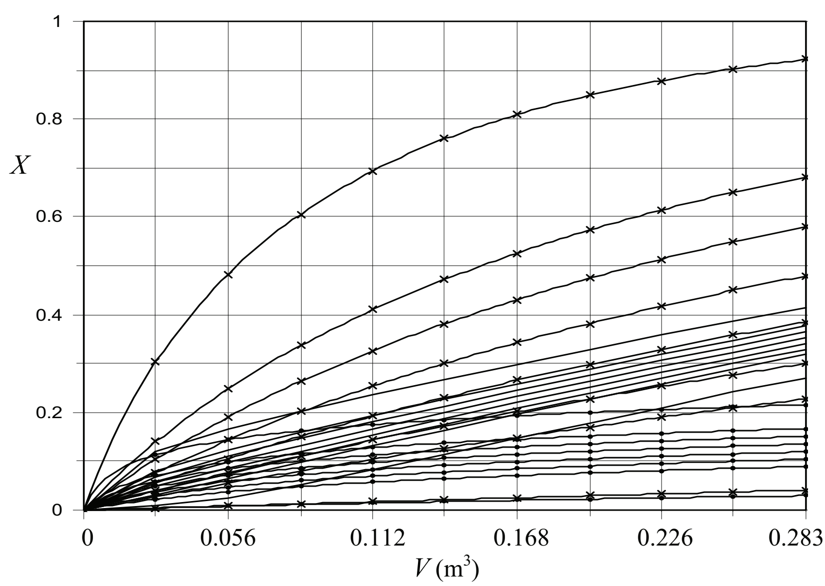


График 4. *Промена на конверзијата надолж реакторот*

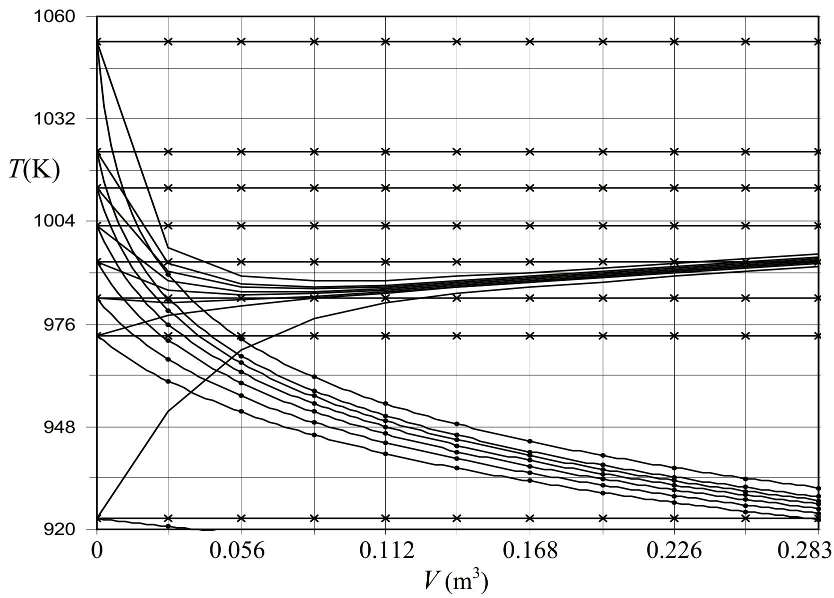


График 5. *Промена на температурата надолж реакторот*

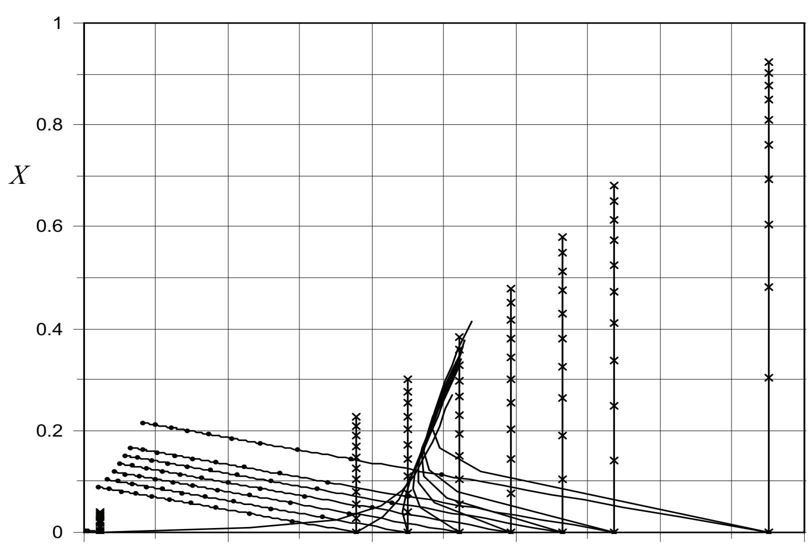


График 6. *Операциони линии за изотермна и адијабатска работа на реакторот и за работа со размена на топлина*

Очигледно е дека со влезната температура од T_o = 720 °C = 993 K и со работа на реакторот со размена на топлина, промената на температурата низ реакторот е минимална, додека излезната температура е иста како влезната! Реакторот речиси ја следи изотермната работа на температура T = const. = 993 K (види ги графиците 5 и 6). И излезните конверзии не се многу различни: X = 0,385 за изотермната работа, наспроти X = 0,343 за работата со размена на топлина (види ја табелата и графиците 4 и 6). Со адијабатска работа, со истата влезна температура, конверзијата е само X = 0,119, додека излезната температура паѓа на 925,71 K (графиците 5 и 6).

Графикот 6, каде што се претставени операционите линии на реакторот за сите три начини на работа, особено е податлив за избор и на начинот на работа на реакторот и на влезната температура. Која и да е влезната температура, кога реакторот работи со размена на топлина, излезната температура е околу 993 K! Кога реакторот работи адијабатски, ниту највисоката влезна температура (колку што е температурата на медиумот за загревање) не може да даде задоволителна конверзија! Изотермната работа е пожелна, но таа тешко се обезбедува!

На крајот, кусото време на задржување на реакционата смеса во реакторот,

$$\tau = \frac{V}{\upsilon_o} = \frac{V\,C_{Ao}}{F_{Ao}} = \frac{0{,}283 \cdot 0{,}0207}{0{,}00886} = 0{,}66\,\mathrm{s}\,,$$

веројатно е можност влезната температура во реакторот да се оптимизира така излезната температура да не се разликува многу од влезната и истовремено минимумот на температурата да не биде изразен!

Ако врз ваква основа се побара најповолно решение (не се прави оптимизација, туку само процена), тогаш изборот би бил:

Работа на реакторот со размена на топлина со медиум со константна температура од 780°C и со влезна струја од чист реактант – ацетон, во парна фаза, претходно загреан на 720 °C = 993 K.

Задача 2

Пиролиза на етан до етилен во неизотермен PFR

Термичкото крекување, или пиролиза, на етан во етилен се изведува во цевни реактори во облик на змиевник поставени хоризонтално или вертикално во печки во кои согорува гасно гориво. Тоа се ендотермни процеси кои се изведуваат на високи температури (950–1500 K) со неопходно доведување топлина.

Реакциониот механизам на пиролизата на етан е прилично комплексен. Вклучува повеќе реакции, но главна е реакцијата на крекување, односно дехидрогенацијата на етан. Оваа реакција е иреверзибилна и се одвива во парна фаза согласно со следнава стехиометрија

$$C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$$

$$(A \rightarrow B + H)$$

и кинетика:

$$(-r_A) = k(T)\,C_A$$

$$k(T) = 4{,}65 \cdot 10^{13} \exp(-32815/T)\ (\mathrm{s}^{-1});\quad T(\mathrm{K}).$$

Реакторскиот систем претставува две долги цевки во облик на змиевник, поставени хоризонтално во печката за крекување. Тоа се всушност два паралелни реактора. Дијаметарот и должината на цевките реактори се: D = 0,108 m, L = 95 m.

На влезот во реакторот се додава смеса од етан (A) и водна пареа (W) во сооднос W/A = 0,67 kmol/kmol. Протокот на етанот на влезот е F_{Ao} = 0,021 kmol/s. Еден избор на температура и притисок на влезот во реакторот се: T_o = 780 °C = 1053 K; P_o = 2,99 atm.

Под претпоставка дека споредните реакции се со незначителни ефекти, да се пресмета производноста на реакторите цевки, секоја со волумен $V = 0{,}785 \times 0{,}108^2 \times 95 = 0{,}87\ \mathrm{m}^3$, ако процесот се одвива:

а) изотермно на температура во интервалот

T = const. = 900–1150 K,

б) адијабатски со влезна температура T_o = 780 °C = 1053 K,

в) со загревање со константен топлински флукс (кон цевките) од 20 kcal/(m^2·s).

Други потребни податоци се:

– топлина на реакцијата: $\Delta H_r = 43300$ kcal/kmol,

– специфични топлини: $C_{P,A} = 23{,}9$ kcal/(kmol·K),

$C_{P,W} = 9{,}56$ kcal/(kmol·K),

$C_{P,B} = 21{,}51$ kcal/(kmol·K),

$C_{P,H} = 7{,}17$ kcal/(kmol·K),

– вискозитет на реакционата смеса: $\mu = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$ kg/(m · s).

Решение:

а) *Изотермна работа*

За пресметка на излезниот ефект од реакторот за изотермна работа е потребна само равенка за дизајн. Преку конверзија, тоа е равенката:

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \int_0^X \frac{dX}{(-r_A)} \quad \text{или} \quad \frac{dX}{dV} = \frac{(-r_A)}{F_{Ao}}. \tag{1}$$

Оваа равенка се решава за секоја цевка реактор одделно. Решенијата се исти и за двете цевки. Всушност, производноста на системот ќе претставува збир на етиленот од двете реакторски цевки.

За решавање на равенката (1) е потребно да се подготви брзински израз преку конверзија. За тоа е всушност потребен изразот за молската концентрација на реактантот A. Можеме да составиме стехиометриска таблица или да ја користиме табелата 6 од прилогот, нејзината десна страна (волуменскиот проток е променлив бидејќи вкупниот број молови со реакцијата на крекување се зголемува). Се добива следниов брзински израз:

$$C_A = C_{Ao}\frac{(1-X)}{(1+\varepsilon X)}; \quad \varepsilon = y_{Ao}\frac{\Sigma \nu_i}{(-\nu_A)};$$

$$y_{Ao} = \frac{1}{1+0{,}67} = 0{,}599 \approx 0{,}6; \quad \varepsilon = 0{,}6\frac{1+1-1}{1} = 0{,}6;$$

$$C_A = C_{Ao}\,\frac{(1-X)}{(1+0{,}6X)};$$

$$(-r_A) = k\,C_A = k\,C_{Ao}\,\frac{(1-X)}{(1+0{,}6\,X)}\,. \qquad (2)$$

Равенката (1), нејзиниот интегрален облик, комбинирана со брзинскиот израз (2) може да има аналитичко решение (таблични интеграли) или пак за нејзино решавање да се користи некоја интеграциона формула. Тоа што се пресметува е горната граница на интегралот, за која се исполнува равенството,

$$\frac{V}{F_{Ao}}\,k\,C_{Ao} = \int_0^X \frac{(1+0{,}6\,X)}{(1-X)}\,dX\,. \qquad (3)$$

На пример, за изотермна работа на температура од 780 ^{o}C (1053 K) најнапред ги пресметуваме вредностите на брзинската константа и влезната концентрација на реактантот:

$$k = 4{,}65\cdot 10^{13}\,\exp(-32815/1053) = 1{,}36\,\mathrm{s}^{-1};$$

$$C_{Ao} = \frac{p_{Ao}}{RT} = \frac{y_{Ao}P}{RT} = \frac{0{,}6\cdot 2{,}99}{0{,}082\cdot 1053} = 0{,}0208\ \mathrm{kmol/m^3};$$

потоа ги заменуваме во равенката (3),

$$\frac{V}{F_{Ao}}\,k\,C_{Ao} = \frac{0{,}87}{0{,}021}\,1{,}36\cdot 0{,}0208 = 1{,}172 = \int_0^X \frac{(1+0{,}6\,X)}{(1-X)}\,dX;$$

го извршуваме интегрирањето (таблични интеграли):

$$I = \int_0^X \frac{(1+0{,}6X)}{(1-X)}\,dX = (1+0{,}6)\ln\left(\frac{1}{1-X}\right) - 0{,}6X$$

и за излезната конверзија ја добиваме вредноста $X = 0{,}618$.

Бидејќи се бараат решенија за повеќе температури во интервалот T = const.= 900–1150 K, упатно е да се користи солвер за диференцијални равенки. Се решава диференцијалниот облик од равенката (1) заедно со брзинскиот израз (2), експлицитната форма за влезната концентрација и изразот за температурната зависност на брзинската константа. Решението за изотермна работа на температура од 780 ^{o}C (1053 K) е следното:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
V	0	0	0.87	0.87
X	0	0	0.6183561	0.6183561
T	1053	1053	1053	1053
CAo	0.0207769	0.0207769	0.0207769	0.0207769
FAo	0.021	0.021	0.021	0.021
k	1.3595185	1.3595185	1.3595185	1.3595185
CA	0.0207769	0.0058064	0.0207769	0.0058064
R	0.0282465	0.0078939	0.0282465	0.0078939

ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user

```
[1]  d(X)/d(V) = R/FAo
```

Explicit equations as entered by the user

```
[1]  T = 1053
[2]  CAo = 0.6*2.99/0.082/T
[3]  FAo = 0.021
[4]  k = 4.65*(10^13)*exp(-32815/T)
[5]  CA = CAo*(1-X)/(1+0.6*X)
[6]  R = k*CA
```

Резултатите добиени за поединечни избрани температури во анализираниот температурен интервал се сумирани во табелата и во графикот 1 (операциони линии $X(T)$) дадени подолу.

Нормално е кај ендотермните реакции, иреверзибилни и реверзибилни, излезната конверзија од ист реактор да се зголемува со зголемување на температурата на која процесот се изведува изотермно! Ова е особено изразено кај високите температури кога се добиваат значително високи конверзии. Но дали може во печката да се обезбеди изотермна работа на реакторот?

Забелешки: 1) Резултатите добиени за изотермна работа на реакторот не го вклучуваат падот на притисокот надолж реакторите цевки. 2) Согласно со податоците од табелата, за адијабатска и за работа на реакторот со размена на топлина се избира влезната температура $T_o = 780\ ^{o}C = 1053$ K.

T (K)	900	949	955	980	1000	1053	1100	1150
X	0,007	0,041	0,051	0,112	0,199	0,618	0,951	0,999

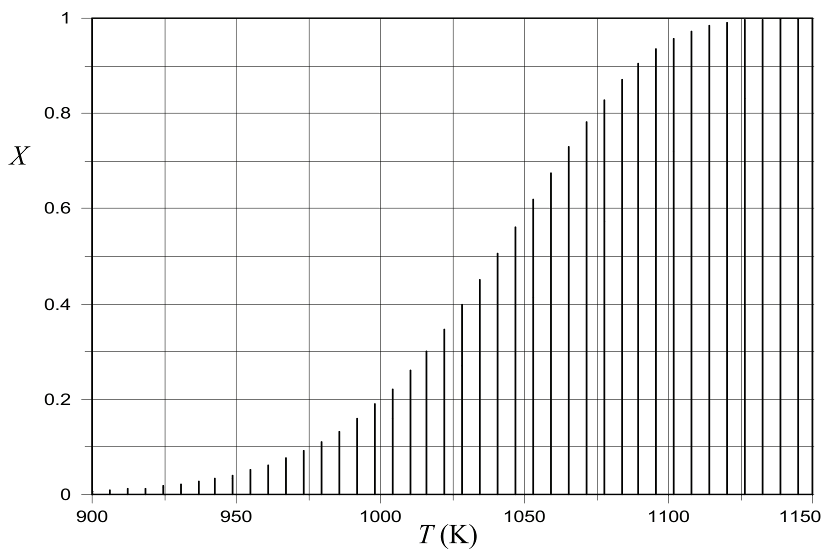


График 1. *Операциони линии за изотермна работа на реакторите цевки (пресметка на секои 6 K пораст на температурата)*

б) *Адијабатска работа*

При адијабатска работа температурата по должината на реакторот ќе се менува, и тоа така што ќе опаѓа почнувајќи од влезната температура T_o = 1053 K до излезна температура чија вредност ќе зависи, во овој конкретен случај, од големината на реакторот. За решавање на овој дел од задачата, покрај равенката за дизајн, потребен е и топлинскиот биланс. Претходно го бараме изразот за молската концентрација на реактантот и брзинскиот израз во услови на неизотермна работа:

$$\upsilon = \upsilon_o (1+\varepsilon X)\frac{T}{T_o};\ C_A = \frac{F_A}{\upsilon} = C_{Ao}\frac{(1-X)}{(1+\varepsilon X)}\frac{T_o}{T};$$

$$C_A = C_{Ao}\frac{(1-X)}{(1+0{,}6X)}\frac{T_o}{T}, \qquad (4)$$

$$(-r_A) = k(T)C_A = k\,C_{Ao}\frac{(1-X)}{(1+0{,}6X)}\frac{T_o}{T}. \qquad (5)$$

Топлинскиот биланс за адијабатска работа на реакторот, со оглед на зададените податоци е равенката

$$\frac{dT}{dV}=\frac{(-\Delta H_r)(-r_A)}{\Sigma F_i C_{P,i}}. \tag{6}$$

Равенката (6) се комбинира со равенката на молскиот биланс на реактантот, односно со диференцијалниот облик на равенката (1); молските протоци F_i се заменуваат преку конверзија ($F_i = F_{Ao}[\theta_i + (\nu_i/(-\nu_A))X]$); се извршува интегрирањето и се добива следнава равенка на топлинскиот биланс:

$$(T-T_o)=\frac{(-\Delta H_r)}{(\Sigma\theta_i C_{P,i}+\Delta C_P X)}X\,. \tag{7}$$

Потребните податоци за топлинскиот биланс (7) се:

$$\Sigma\theta_i C_{P,i} = C_{P,A}+\theta_W C_{P,W} = 23{,}9+0{,}67\cdot 9{,}56 = 30{,}3\ \text{kcal/(kmol}\cdot\text{K)},$$

$$\Delta C_P = C_{P,B}+C_{P,H}-C_{P,A} = 21{,}61+7{,}17-23{,}9 = 4{,}78\ \text{kcal/(kmol}\cdot\text{K)}.$$

Овие податоци се заменуваат во равенката (7):

$$(T-T_o)=\frac{-43300}{(30{,}3+4{,}78X)}X\,. \tag{8}$$

Бидејќи адијабатската работа се анализира тука повеќе за споредба отколку за реален процес, решението ќе го побараме со упростена форма на равенката (8). Имено, со занемарување на учеството на делот $4{,}78X(\approx 0)$ се добива равенката:

$$T = T_o - 1429X;\ T_o = 1053\,\text{K}. \tag{9}$$

Со примена на солверот за диференцијални равенки од софтверскиот пакет POLYMATH симултано се решаваат диференцијалната форма од равенката (1) и топлинскиот биланс (9), заедно со равенката (5). Се добива следново решение:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
V	0	0	0.87	0.87
X	0	0	0.0856198	0.0856198
To	1053	1053	1053	1053

T	1053	930.72495	1053	930.72495
FAo	0.021	0.021	0.021	0.021
CAo	0.0207769	0.0207769	0.0235065	0.0235065
k	1.3595185	0.0226637	1.3595185	0.0226637
CA	0.0207769	0.0204454	0.0207769	0.0204454
R	0.0282465	4.634E-04	0.0282465	4.634E-04

ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user

```
[1]  d(X)/d(V) = R/FAo
```

Explicit equations as entered by the user

```
[1]  To = 1053
[2]  T = To-1429*X
[3]  FAo = 0.021
[4]  CAo = 0.6*2.99/0.082/T
[5]  k = 4.65*(10^13)*exp(-32815/T)
[6]  CA = CAo*(1-X)/(1+0.6*X)
[7]  R = k*CA
```

Како што се гледа од добиениот резултат, со адијабатска работа на реакторот излезната конверзија достигнува вредност $X = 0{,}0856$, а температура опаѓа од $T_o = 1053$ K до $T_{излез} = 930{,}72$ K. Ако овој резултат се спореди со изотермна работа на реакторот на температура колку што е влезната температура, $T_o = 1053$ K, резултатот е поразителен: $X \sim 0{,}0856$ наспроти $X = 0{,}618$! Но и адијабатска работа со влезна температура колку што е највисоката од анализираниот температурен интервал за изотермна работа, $T = 1150\ \text{K} = T_o$, нема да даде значително повисок резултат: $X_{излез} = 0{,}151$ и $T_{излез} = 930{,}72$ K. Впрочем, адијабатската работа за процеси на термичко крекување и не се практикува! Тука беше поместена само поради анализа на различните процеси и нивна споредба.

в) *Рабоӣа со размена на ӣоӣлина*

За пресметка на излезниот ефект од реакторот кој работи со размена на топлина се решаваат равенката за дизајн (1) и топлинскиот биланс кој го вклучува членот што ја опишува размената на топлина. Согласно со зададените услови во оваа задача, тој член е едноставен, $Ua_V(T_a - T) = \text{const.}$ Решенијата за изотермна и адијабатска работа беа изведени со занемарување на падот на притисокот надолж реакторите цевки. Во ова решение ќе го вклучиме и тој ефект. Според тоа, покрај равенката за дизајн и равенката на топлинскиот биланс, потребна е и равенка која ја опишува промената на притисокот надолж реакторот. Сите три равенки се посебни функции од конверзијата, температурата и притисокот.

Равенката за дизајн на неизотермен и неизобарен PFR, преку конверзија, е равенката (1) применета на вакви услови:

$$\frac{dX}{dV} = \frac{(-r_A)}{F_{Ao}} = F_1(X,T,P)\,. \tag{10}$$

Во равенката (10) температурата и притисокот се вклучени преку молската концентрација на реактантот (во брзинскиот израз).

Кон равенката за дизајн (10) се додава равенката на топлинскиот биланс:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{Ua_V(T_a - T) + (-\Delta H_r)(-r_A)}{F_{Ao}\left(\sum_{i=1}^{N}\theta_i C_{P,i} + \Delta C_P X\right)} = F_2(X,T,P)\,. \tag{11}$$

И во равенката (11) притисокот и температурата се вклучени во молската концентрација на реактантот.

За падот на притисокот надолж реакторот ја избираме Darcy-евата равенка (слична на равенката (64)), и тоа нејзината форма во однос на волуменот како просторна координата:

$$\frac{dP}{dV} = -\frac{2}{A}\frac{f}{D}\frac{G^2}{\rho} = F_3(X,T,P)\;. \tag{12}$$

Во равенката (12) A и D се напречен пресек и дијаметар на цевката реактор. Густината и волуменскиот проток се изразуваат преку конверзија, температура и притисок:

$$\rho = \rho_o \frac{\upsilon_o}{\upsilon}; \;\; \upsilon = \upsilon_o(1+\varepsilon X)\frac{T}{T_o}\frac{P_o}{P}\,. \tag{13}$$

За да се реши системот од трите диференцијални равенки, (10), (11) и (12), треба претходно брзината на реакцијата да се изрази како зависност од конверзијата, температурата и притисокот, потоа податокот за константен топлински проток да се вклопи во равенката (11) и да се среди равенката (12). Да одиме по ред:

Молската концентрација на реактантот, етанот, за неизотермен процес е изведена во анализата на адијабатска работа на реакторот. Тоа е изразот (4). Но таа анализа е направена со занемарување на падот на притисокот надолж реакторот. Затоа за решението во овој дел од задачава ќе ја примениме комплетната дефиниција за молска концентрација во гасни реакциони системи:

$$C_A = \frac{F_A}{\upsilon};\ \upsilon = \upsilon_o (1+\varepsilon X)\frac{T}{T_o}\frac{P_o}{P};\ C_A = \frac{F_{Ao}(1-X)}{\upsilon_o(1+\varepsilon X)}\frac{T_o}{T}\frac{P}{P_o};$$

$$C_A = C_{Ao}\frac{(1-X)}{(1+0{,}6X)}\frac{T_o}{T}\frac{P}{P_o}; \qquad (14)$$

$$C_{Ao} = \frac{p_{Ao}}{RT} = \frac{y_{Ao}P}{RT} = \frac{0{,}6\cdot 2{,}99}{0{,}082\cdot 1053} = 0{,}0208 \text{ kmol/m}^3.$$

Изразот за брзината на реакција (2), односно (5), се дополнува согласно со изразот (14):

$$(-r_A) = k(T)C_A = k(T)C_{Ao}\frac{(1-X)}{(1+0{,}6X)}\frac{T_o}{T}\frac{P}{P_o}. \qquad (15)$$

Во топлинскиот биланс (11) е вклучена и топлината што се разменува помеѓу реакционата смеса и гасовите во печката. За константен топлински флукс, за вредност на специфичната површина на топлинска размена (a_V) што може да се пресмета и со користење на податоците од анализата на адијабатска работа, се добива следнава конечна форма:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{Ua_V(T_a - T) + (-\Delta H_r)(-r_A)}{F_{Ao}\left(\sum_{i=1}^{N}\theta_i C_{P,i} + \Delta C_P X\right)} = F_2(X,T,P); \qquad (11)$$

$$Ua_V(T_a - T) = 20\ \ (\text{kcal/(m}^2\cdot\text{s)})\cdot a_V\,(\text{m}^2/\text{m}^3);$$

$$a_V = \frac{\pi D L}{\pi(D^2/4)L} = \frac{4}{D} = \frac{4}{0{,}108} = 37\ \text{m}^2/\text{m}^3;$$

$$\Sigma\theta_i C_{P,i} = C_{P,A} + \theta_W C_{P,W} = 23{,}9 + 0{,}67 \cdot 9{,}56 = 30{,}3 \text{ kcal/(kmol}\cdot\text{K)};$$

$$\Delta C_P = C_{P,B} + C_{P,H} - C_{P,A} = 21{,}61 + 7{,}17 - 23{,}9 = 4{,}78 \text{ kcal/(kmol}\cdot\text{K)};$$

$$\Delta H_r = 43300 \text{ kcal/kmol}; F_{Ao} = 0{,}021 \text{ kmol/s};$$

$$\frac{dT}{dV} = \frac{20 \cdot 37 + (-r_A)(-43300)}{0{,}021(30{,}3 + 4{,}78X)}. \qquad (16)$$

Упростена форма на равенката (16) се добива со занемарување на учеството на делот $4{,}78X(\approx 0)$:

$$\frac{dT}{dV} = 1163 - 68050(-r_A) = F_2(X, T, P). \qquad (17)$$

За средување на равенката (12) ќе го примениме изразот за масената брзина, потоа изразите за променливиот волуменски проток и за густината (13), и ќе треба да се пресмета фрикциониот фактор:

$$G = \rho w = \rho \frac{\upsilon}{A}; \quad \rho = \rho_o \frac{\upsilon_o}{\upsilon}; \quad \upsilon = \upsilon_o (1 + \varepsilon X) \frac{T}{T_o} \frac{P_o}{P};$$

$$\frac{dP}{dV} = -\frac{2}{A} \frac{f}{D} \frac{G^2}{\rho} = -\frac{2}{A} \frac{f}{D} \frac{1}{\rho} \left(\frac{\rho \upsilon}{A} \right)^2 = -\frac{2}{A^3} \frac{f}{D} \rho \upsilon^2;$$

$$\frac{dP}{dV} = -\frac{2}{(0{,}785 \cdot D^2)^3} \frac{f}{D} \left(\rho_o \frac{\upsilon_o}{\upsilon} \right) \upsilon^2 = -\frac{2}{0{,}785^3} \frac{f}{D^7} (\rho_o \upsilon_o) \upsilon. \qquad (18)$$

Фрикциониот фактор се пресметува со примена на емпириски равенки кои претставуваат зависности $f(\mathrm{Re})$. За примена на овие равенки претходно треба да се пресмета Re-бројот:

$$\mathrm{Re} = \frac{wD\rho}{\mu} = \frac{GD}{\mu} = \frac{\rho \upsilon}{A} \frac{D}{\mu}; \ \rho \upsilon = \rho_o \upsilon_o; \ A = 0{,}785 D^2;$$

$$\rho_o = \frac{P_o M_{\text{см},o}}{RT_o} = \frac{2{,}99 \cdot 25{,}2}{0{,}082 \cdot 1053} = 0{,}872 \text{ kg/m}^3;$$

$$M_{\text{см},o} = y_{Ao} M_A + y_W M_W = 0{,}6 \cdot 30 + 0{,}4 \cdot 18 = 25{,}2;$$

$$\upsilon_o = F_{Ao} / C_{Ao} = 0{,}021 / 0{,}0208 = 1{,}0096 \text{ m}^3\text{/s};$$

$$\mathrm{Re} = \frac{\rho_o \upsilon_o}{0{,}785 \cdot D^2} \frac{D}{\mu} = \frac{0{,}872 \cdot 1{,}0096}{0{,}785 \cdot 0{,}108} \cdot \frac{1}{2{,}5 \cdot 10^{-5}} = 415367.$$

За вредности на Re-бројот помеѓу $3000 < \mathrm{Re} < 3000000$ од литературата се избира равенката:

$$f = 0{,}0014 + (0{,}125/(\mathrm{Re}^{0,32}));$$

$$f = 0{,}0014 + (0{,}125/(415367^{0,32})) = 0{,}0034 .$$

Добиената вредност за фрикциониот фактор, како и вредностите за ρ_o, υ_o и D, ги заменуваме во диференцијалната равенка (18):

$$\frac{dP}{dV} = -\frac{2}{0{,}785^3}\frac{0{,}0034}{(0{,}108)^7}(0{,}872 \cdot 1{,}0096)\upsilon = -72210{,}355\,\upsilon;$$

$$\frac{dP}{dV} = -72210{,}355\,\upsilon_o(1+0{,}6X)\frac{T}{T_o}\frac{P_o}{P};$$

$$\frac{dP}{dV} = -72900(1+0{,}6X)\frac{P_o}{P}\frac{T}{T_o} = F_3(X,T,P). \qquad (19)$$

Примената на равенката за падот на притисокот (19) подразбира единици за притисокот во kg/(m·s^2), односно во паскали (Pa). Ова значи дека P_o треба да се замени со:

$$P_o = 2{,}99\ \mathrm{atm} = 3{,}03 \cdot 10^5\ \mathrm{Pa} .$$

Конечно системот на диференцијални равенки што треба да се реши, заедно со влезните услови, ќе изгледа вака:

$$\frac{dX}{dV} = \frac{(-r_A)}{F_{Ao}}; \quad V = 0: \ X = X_o = 0; \qquad (10)$$

$$\frac{dT}{dV} = 1163 - 68050(-r_A); \quad V = 0: \ T = T_o = 1053\,\mathrm{K}; \qquad (17)$$

$$\frac{dP}{dV} = -72900(1+0{,}6X)\frac{P_o}{P}\frac{T}{T_o}; \quad V = 0: \ P = P_o = 303000\,\mathrm{Pa}. \qquad (19)$$

Равенките (10), (17) и (19) ќе се решаваат до волумен колку што е волуменот на цевките реактори:

$$V_{\text{цевка}} = V = 0{,}785\,D^2L = 0{,}785 \cdot 0{,}108^2 \cdot 95 = 0{,}87\,\mathrm{m}^3 .$$

За решавање на системот од трите диференцијални равенки го користиме солверот за диференцијални равенки од софтверскиот пакет POLYMATH и ги добиваме следниве резултати за секој реактор цевка (извештај со резултати, графиците $X(V)$, $T(V)$ и $P(V)$, како и операционата линија $X(T)$):

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
V	0	0	0.87	0.87
X	0	0	0.6769531	0.6769531
T	1053	1039.8087	1097.4102	1097.4102
P	3.03E+05	2.119E+05	3.03E+05	2.119E+05
To	1053	1053	1053	1053
k	1.3595185	0.9153683	4.7529746	4.7529746
FAo	0.021	0.021	0.021	0.021
Po	3.03E+05	3.03E+05	3.03E+05	3.03E+05
CAo	0.0207769	0.0207769	0.0207769	0.0207769
CA	0.0207769	0.0032348	0.0207769	0.0032348
R	0.0282465	0.0153748	0.0282465	0.0153748

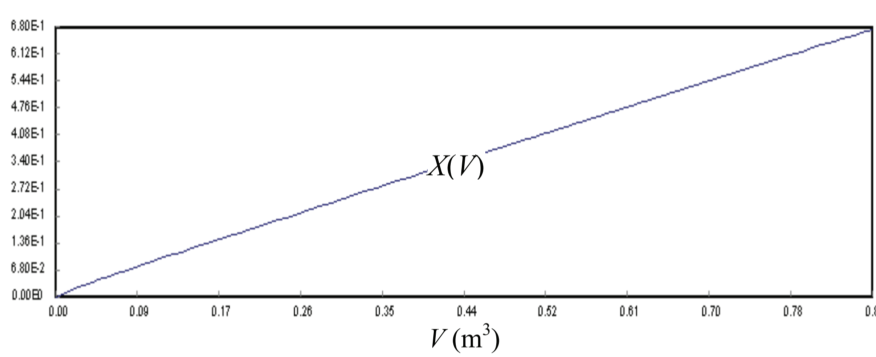
ODE Report (RKF45)

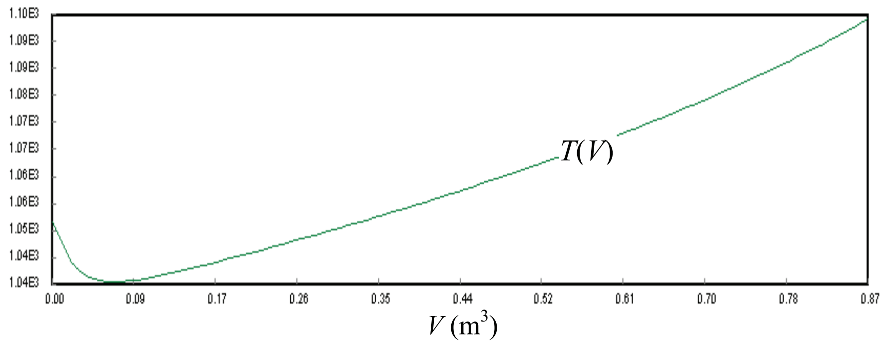
Differential equations as entered by the user

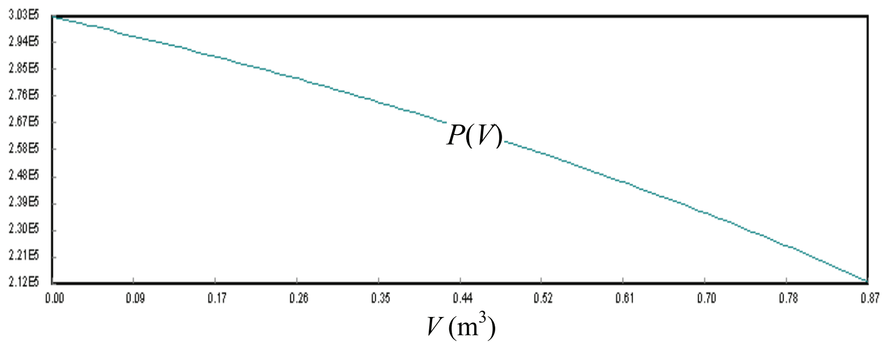
[1] d(X)/d(V) = R/FAo
[2] d(T)/d(V) = 1163-68050*R
[3] d(P)/d(V) = -72900*(1+0.6*X)*Po*T/P/To

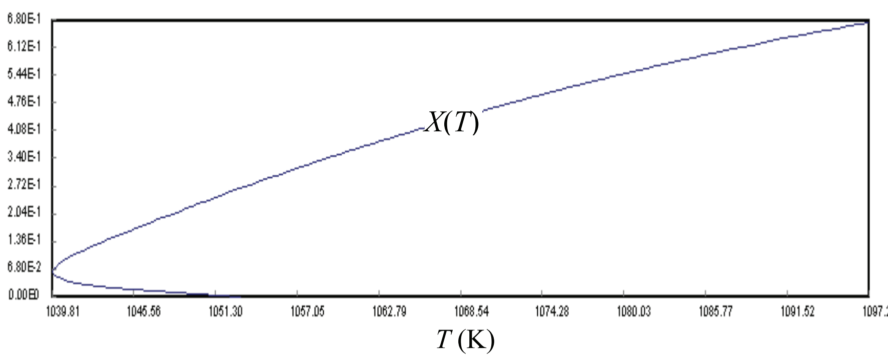
Explicit equations as entered by the user

[1] To = 1053
[2] k = 4.65*(10^13)*exp(-32815/T)
[3] FAo = 0.021
[4] Po = 303000
[5] CAo = 0.6*2.99/0.082/To
[6] CA = CAo*(1-X)*To*P/T/Po/(1+0.6*X)
[7] R = k*CA









Сумарно за добиените резултати по една цевка реактор:

- волумен на цевката реактор: $V_{\text{цевка}} = V = 0,87\ \text{m}^3$
- температура на влезот: $T_o = 1053$ K
- притисок на влезот: $P_o = 303000$ Pa = 2,99 atm
- излезна конверзија: $X = 0,677$
- излезна температура: $T = 1097,41$ K

– минимална температура: $T_{\min} \approx 1040$ K на $X \approx 0{,}07$
– притисок на излезот: $P = 211900$ Pa = 2,1 atm ($\Delta P = 29{,}7\%$)

Од добиените резултати се гледа дека со додавањето на топлина кон реакционата смеса со константен топлински флукс од 20 kcal/($m^2 \cdot s$) работата на реакторот е со мали промени на температурата: на почетокот на реакцијата, односно на влезот во реакторот, таа опаѓа и потоа расте сѐ до излезот од реакторот со флуктуации од –13 K до +44 K.

Што се однесува до падот на притисокот, очигледно не е занемарлив! Ако се направи пресметка со $\Delta P = 0$, ќе се добие нешто повисока вредност на конверзијата ($X = 0{,}685$), со сосема малку пониска излезна температура. Но овој резултат би бил погрешен иако навидум е поповолен. Повисоката пресметана вредност за излезната конверзија се должи на константно повисок притисок во реакторот, што за реакции со променлив вкупен број молови во позитивна смисла има позитивен ефект.

Изборот на влезна температура од $T_o = 1053$ K дозволува споредба на овие резултати со резултатите добиени за изотермна работа (решението под а)): $X = 0{,}677$ наспроти $X = 0{,}618$!

Ако ја повториме пресметката за работа на реакторот со размена на топлина со константен топлински флукс, но со влезна температура од $T_o = 953$ K, ќе се добијат следниве резултати:

– излезна конверзија: $X = 0{,}6115$,
– излезна температура: $T = 1090{,}96$ K,
– притисок на излезот: $P = 205000$ Pa = 2,023 atm ($\Delta P = 32{,}3\%$).

Во овој случај температурата постојано расте и ја поминува вредноста $T = 1053$ K; излезната конверзија е споредлива со конверзијата добиена со изотермна работа на T = const. = 1053 K; падот на притисокот е приближно ист како во случајот со влезната температура од 1053 K.

На графикот 2 се прикажани операционите линии $X(T)$ за споредливите според излезната конверзија и температура начини на работа на реакторот: изотермна работа на $T = T_o = 1053$ K (правата 1); работа со размена на топлина со влезна температура $T_o = 1053$ K (кривата 2) и $T_o = 953$ K (кривата 3). Овој график е особено јасен во смисла на изборот на начинот на работа на реакторот: дали тоа ќе биде изотермна работа која тешко се обезбедува, дали работа со размена на топлина со пониска температура на влезната смеса од етилен и водна пареа, дали пак работа со размена на топлина со загреана реакциона смеса со која се постигнува само за 5% повисока конверзија?

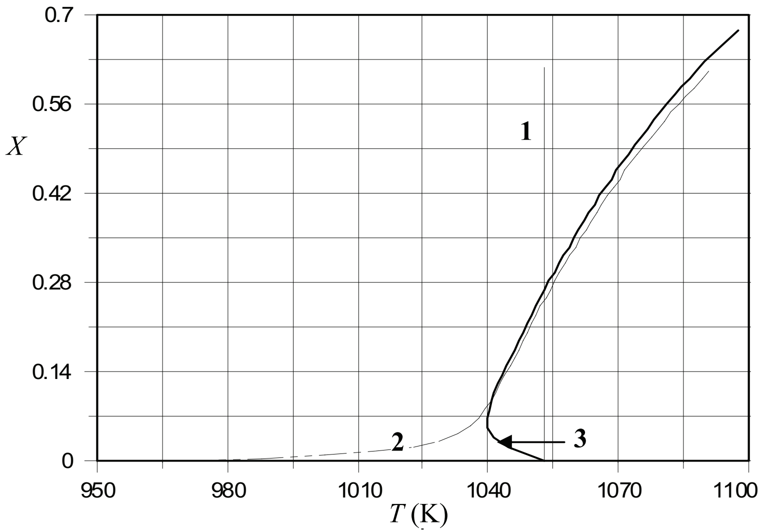


График 2. *Операциони линии за изотермна работа и работа на реакторот со размена на топлина со константен топлински флукс од 20 kcal/(m^2·s)*

Согласно со следниве нецелосни литературни податоци за пиролизата на етан разгледувана со сложен реакционен механизам и за работа на реакторот со размена на топлина со пониска влезна температура,

– температура на влезот: T_o = 680 °C = 953 K
– притисок на влезот: P_o = 2,99 atm
– излезна конверзија: X = 0,6
– излезна температура: T = 1100 K
– притисок на излезот: P = 1,3 atm (ΔP = 56,5%)

може да се заклучи дека резултатите добиени во оваа задача се споредливи со литературните.

Бараната производност на двете реакторски цевки, односно протокот на создаваниот продукт етилен, ќе ја пресметаме на следниов начин (со резултатите од случајот со размена на топлина со T_o = 1053 K):

$$F_{\text{етилен}} \equiv F_B = F_{Ao} X_{\text{излез}} = 0{,}021 \cdot 0{,}677 = 0{,}014217 \ \text{kmol/s}.$$

Вкупната производност со двете реакторски цевки е:

$$F_{\text{етилен,вк}} = 2 \cdot 0{,}014217 = 0{,}028434 \ \text{kmol/s}.$$

Производноста на годишно ниво би била:

$$Pr = 0{,}028434 \cdot (3600 \cdot 24 \cdot 365) \cdot 28 \cdot 10^{-3} = 25107 \ \text{t}_{\text{етилен}}/\text{год}.$$

Задача 3

Каталитичка дехидрогенација на етилбензен до стирен

Оваа каталитичка реакција се одвива во цевен реактор со фиксен слој катализатор. Катализаторот е во форма на порозни честици во кои е распределена активната компонента. На влезот во реакторот се додава смеса од етилбензен и водна пареа (како инерт и донор на топлина). Односот етилбензен/водна пареа е различен и зависи од начинот на работа на реакторот и влезната температура. Реакцијата се одвива во парна фаза, на високи температури и ниски притисоци. Механизамот на реакцијата е сложен и главно се претставува преку три реакции кои се одвиваат истовремено. За процена, односно првична пресметка, се работи само со главната реакција со која се добива стиренот како сакан продукт. Покажано е дека оваа реакција е со највисок досег.

Дехидрогенацијата на етилбензен до стирен е ендотермен процес, но и покрај тоа главно се изведува адијабатски. Затоа присуството на водна пареа е неопходно.

1) Ако реакциониот систем се разгледува како прост (се разгледува само главната реакција која се опишува со една стехиометриска равенка и еден брзински израз), да се пресметаат и анализираат излезните ефекти од реактор со волумен V = 10 m^3, кој ќе работи *адијабатски* и со влезна смеса во која етилбензенот секогаш ќе биде додаван со проток F_{Eo} = 0,00344 kmol/s.

2) Да се повтори решението под 1), но за систем со сложен реакционен механизам кој, покрај главната реакција, вклучува уште две реакции во кои етилбензенот се конвертира во толуен, бензен, етилен и метан. Реактор со ист волумен (V = 10 m^3) работи адијабатски под услови кои треба да се изберат од анализата направена со решението под 1) и со ист влезен молски проток на етилбензенот (F_{Eo} = 0,00344 kmol/s).

Потребните податоци за решавање на задачата се:

а) *Стехиометрија и кинетика*

– главна реакција:

$$C_6H_5C_2H_5 \leftrightarrows C_6H_5CH{=}CH_2 + H_2 \qquad (E \leftrightarrows S + H)$$

$$(-r_E)_1 = k_1(T)\left(p_E - \frac{p_S\,p_H}{K_P}\right)\ \text{kmol/(m}^3_{\text{слој}}\text{s)};\ p_i\,(\text{atm}) \qquad (1)$$

$$(-r_E)_1 = r_{S,1} = r_{H,1} \equiv r_1$$

Зависности на брзинската и рамнотежната константа од температурата:

$$k_1(T) = 1282{,}2\ \exp\left(-0{,}08539 - \frac{10925}{T}\right)\ \text{kmol/(m}^3_{\text{слој}}\cdot\text{s}\cdot\text{atm)};\ T(\text{K});$$

$$K_P = \frac{p_S\,p_H}{p_E}\ (\text{atm})$$

$$K_P(T) = \exp(B_1 + B_2 + B_3 + B_4 + B_5 + B_6)$$

$$B_1 = -17{,}34;\ B_2 = -13020/T;\ B_3 = 5{,}051\cdot\ln T;$$

$$B_4 = -2{,}314\cdot T^3\cdot 10^{-10};\ B_5 = 1{,}302\cdot T^2\cdot 10^{-6};\ B_6 = -4{,}931\cdot T\cdot 10^{-3}.$$

– споредни реакции:

$$C_6H_5C_2H_5 \rightarrow C_6H_6 + C_2H_4 \qquad (E \rightarrow B + Et)$$

$$r_{B,2} = k_2(T)\,p_E\ \text{kmol/(m}^3_{\text{слој}}\text{s)};\ p_E\,(\text{atm}) \qquad (2)$$

$$(-r_E)_2 = r_{B,2} = r_{Et,2} \equiv r_2$$

$$k_2(T) = 1282{,}2\exp\left(13{,}2392 - \frac{25000}{T}\right)\ \text{kmol/(m}^3_{\text{слој}}\cdot\text{s}\cdot\text{atm)};\ T(\text{K})$$

$$C_6H_5C_2H_5 + H_2 \rightarrow C_6H_5CH_3 + CH_4 \quad (E + H \rightarrow T + M)$$

$$r_{T,3} = k_3(T)\, p_E\, p_H \ \text{kmol/(m}^3_{\text{слој}}\text{s)};\ p_E, p_H\ \text{(atm)} \qquad (3)$$

$$(-r_E)_3 = (-r_H)_3 = r_{T,3} = r_{M,3} \equiv r_3$$

$$k_3(T) = 1282{,}2\exp\left(0{,}2961 - \frac{11000}{T}\right)\ \text{kmol/(m}^3_{\text{слој}} \cdot \text{s} \cdot \text{atm}^2\text{)};\ T(\text{K})$$

б) *Податоци за влезната смеса*:

– температура: $T_o = 800;\ 900;\ 930;\ 1100$ K
– притисок: $P_o = 2{,}4$ atm
– однос водна пареа/етилбензен:
$W/E = F_W/F_{Eo} = \theta_W = 8{,}72;\ 14{,}5;\ 20;\ 58{,}82$ kmol/kmol.

в) *Топлина на реакција и специфични топлини*:

$$\Delta H^o_{R,1} = 118000\ \text{kJ/kmol}_E$$

$$\Delta H^o_{R,2} = 105200\ \text{kJ/kmol}_E$$

$$\Delta H^o_{R.3} = -53900\ \text{kJ/kmol}_E$$

$$C_{P,E} = 299\ \text{kJ/(kmol}_E\text{K)};\quad C_{P,S} = 273\,\text{kJ/(kmol}_S\text{K)};$$

$$C_{P,H} = 30\ \text{kJ/(kmol}_H\text{K)};\quad C_{P,W} = 40\ \text{kJ/(kmol}_W\text{K)};$$

$$C_{P,Et} = 90\ \text{kJ/(kmol}_{Et}\text{K)};\quad C_{P,B} = 201\,\text{kJ/(kmol}_B\text{K)};$$

$$C_{P,T} = 249\ \text{kJ/(kmol}_T\text{K)};\quad C_{P,M} = 68\ \text{kJ/(kmol}_M\text{K)}.$$

г) *Податоци за катализаторскиот слој*:

$$\rho_{\text{цврсто}} = 2137\ \text{kg/m}^3;\quad \phi = 0{,}4.$$

Решение:

1) ***Адијабатски PBR***

Кога дехидрогенацијата на етилбензен во стирен се разгледува како *прост реакционен систем*, тогаш нејзината целосност се прикажува со една стехиометриска равенка и еден брзински израз, равенката (1), заедно со температурните зависности за брзинската и рамнотежната константа. Ова сугерира за решавање на задачата да се користи приодот преку степенот на конверзија на единствениот реактант. Методологијата на овој приод е позната: една равенка на молски биланс, една равенка на топлински биланс и стехиометрија! Но, бидејќи сакаме решение и за случајот кога реакциониот механизам е сложен (со сите три реакции), задачата ќе ја решаваме со приодот со сите молски биланси, за сите учесници во реакцијата, заедно со топлинскиот биланс.

Равенка за дизајн – молски биланси:

Обично равенката за дизајн на каталитички реактор се изразува преку масата на катализаторот. Во оваа задача ќе користиме равенка за дизајн на PBR преку волуменот на реакторот (во кој е сместен катализаторот), односно преку волуменот на фиксниот слој катализатор, бидејќи брзинскиот израз е даден во таква единица за реакционен простор, kmol/($m^3_{\text{слој}}$s).

Равенката за дизајн, односно молскиот биланс на учесникот i во PBR:

$$-\frac{dF_i}{dV} + r_i = 0\,, \tag{4}$$

ќе ја примениме на сите учесници во реакцијата (1):

– етилбензен, E: $$-\frac{dF_E}{dV} = (-r_E) \;\Rightarrow\; \frac{dF_E}{dV} = -r_1 \tag{5}$$

– стирен, S: $$\frac{dF_S}{dV} = r_S \;\Rightarrow\; \frac{dF_S}{dV} = r_1 \tag{6}$$

– водород, H: $$\frac{dF_H}{dV} = r_H \;\Rightarrow\; \frac{dF_H}{dV} = r_1 \tag{7}$$

За овој систем од три диференцијални равенки да се реши, потребно е: 1) да се замени брзинскиот израз (1); 2) бидејќи во брзинскиот израз се присутни парцијалните притисоци на сите учесници во реакцијата, треба да се најде врската помеѓу нив и молските протоци; 3) бидејќи работата на реакторот е адијабатска, температурата ќе се менува надолж реакторот, па ќе биде потребна дополнителна равенка. Тоа е топлинскиот биланс; 4) бидејќи диференцијалните равенки се обични од прв ред, ќе треба да се дефинира само еден граничен услов. Во оваа задача тоа е влезен услов: молските протоци на сите учесници на влезот во реакторот, на $V = 0$, се познати; 5) откако ќе се задоволат претходните барања, ако е потребна уште некоја дополнителна равенка или израз, тие исто така ќе треба да бидат изведени или преземени.

1) Брзинскиот израз е зададен со равенката (1) и претставува зависност на брзината на реакцијата од температурата (преку брзинската и рамнотежната константа) и од парцијалните притисоци на етилбензенот, стиренот и водородот.

2) Парцијалните притисоци се изразуваат преку молските протоци и вкупниот притисок:

$$p_i = y_i P = \frac{F_i}{F_{\text{вк}}} P \,. \tag{8}$$

Вкупниот молски проток во изразот (8) се однесува на влезот во реакторот, но и на која било позиција и на неговиот излез, и претставува збир од молските протоци на сите учесници во реакцијата и инертите (водната пареа во овој случај):

$$\begin{aligned} &F_{\text{вк}} = F_E + F_S + F_H + F_W \\ &F_W = F_{Eo}\theta_W \,;\; \theta_W = 8{,}72;\, 14{,}5;\, 20;\, 58{,}82 \\ &F_{\text{вк}} = F_E + F_S + F_H + F_{Eo}\theta_W \end{aligned} \tag{9}$$

Изразите за парцијалните притисоци на учесниците кои се појавуваат во брзинскиот израз се следните:

$$\begin{aligned} p_E &= y_E P = \frac{F_E}{F_{\text{вк}}} P = 2{,}4 \frac{F_E}{F_{\text{вк}}} \\ p_S &= y_S P = \frac{F_S}{F_{\text{вк}}} P = 2{,}4 \frac{F_S}{F_{\text{вк}}} \\ p_H &= y_H P = \frac{F_H}{F_{\text{вк}}} P = 2{,}4 \frac{F_H}{F_{\text{вк}}} \end{aligned} \tag{10}$$

Изразите за парцијалните притисоци (10) се заменуваат во брзинскиот израз и потоа таков брзински израз се внесува во диференцијалните равенки. На овој начин во трите диференцијални равенки, (5), (6) и (7), зависно променливи се трите молски протоци, додека независно променлива е положбата во реакторот изразена преку волуменот. Но во овие равенки и температурата се јавува како зависно променлива! Дополнителната равенка е топлинскиот биланс.

3) Топлинскиот биланс за адијабатски PBR е равенката:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{(-\Delta H_{r,1})(-r_E)_1}{\sum_{i=1}^{N} F_i C_{P,i}}, \tag{11}$$

$$\Sigma F_i C_{P,i} = F_E C_{P,E} + F_S C_{P,S} + F_H C_{P,H} + F_W C_{P,W}$$

$$\Delta C_P = \frac{1}{-\nu_E} \Sigma \nu_i C_{P,i} = \frac{1}{1}(1 \cdot C_{P,S} + 1 \cdot C_{P,H} - 1 \cdot C_{P,E})$$

$$= (273 + 30 - 299) = 4 \approx 0 \;\Rightarrow\; \Delta H_{r,1} \neq f(T)!$$

Во равенката (11) се заменува брзинскиот израз, во него парцијалните притисоци и, за средни вредности на специфичните топлини и топлината на реакцијата ($\Delta C_P \approx 0$), равенката ќе ја опишува промената на температурата со положбата во реакторот (преку волуменот) и ќе ги содржи температурата и молските протоци како зависно променливи. Ја добивме четвртата диференцијална равенка!

Системот од 4 диференцијални равенки е следниов:

$$\frac{dF_E}{dV} = -r_1 \tag{5}$$

$$\frac{dF_S}{dV} = r_1 \tag{6}$$

$$\frac{dF_H}{dV} = r_1 \tag{7}$$

$$\frac{dT}{dV} = \frac{(-\Delta H_{r,1})}{\sum_{i=1}^{N} F_i C_{P,i}} r_1 \tag{11}$$

За решавање на овој систем равенки се определуваме за солверот за диференцијални равенки од софтверскиот пакет POLYMATH. Потребните дополнителни податоци за примена на солверот се:

– граничниот услов, односно влезните молски протоци и температурата:

$$V = 0: \quad \begin{aligned} F_{Eo} &= 0{,}00344\,\text{kmol/s} \\ F_{So} &= 0 \\ F_{Ho} &= 0 \\ F_W &= F_{Eo}\theta_W \\ T &= T_o \end{aligned}$$

– брзинскиот израз за првата реакција, изразот (1),

– температурните зависности на брзинската и рамнотежната константа,

– изразите за парцијалните притисоци вклучени во брзинскиот израз (1), односно изразите (10),

– равенката за вкупен молски проток (9),

– нумеричките вредности за специфичните топлини и за топлината на реакцијата,

– нумеричките вредности за избраната влезна температура и односот (W/E). За секој од нив се анализираат по четири вредности (како што е зададено). Или се одржува константен однос (W/E), па се менува влезната температура или обратно,

– ако сакаме да знаеме каков е степенот на конверзија на етилбензенот, се додава и изразот:

$$X_E \equiv X = \frac{F_{Eo} - F_E}{F_{Eo}}, \tag{12}$$

– се задава волуменот на реакторот како граница до која треба да се изврши интегрирањето на равенките, $V = 10$ (m^3).

Решенијата на диференцијалните равенки, за сите комбинации со влезната температура и односот (W/E), 1) ќе бидат дадени во облик на извештај и резултати од POLYMATH за една комбинација (W/E) и T_o, и 2) збирните резултати ќе бидат дадени во табелата 2. Претходно треба да се позанимаваме со рамнотежата на оваа реверзибилна ендотермна реакција!

Рамнотежа:

За да се комплетира сликата за разгледуваната реакција, добро би било да се види колку излезниот степен на конверзија од реакторот со волумен $V = 10\ \mathrm{m}^3$, за секоја комбинација на влезната температура и односот (W/E), е далеку од рамнотежниот адијабатски под тие услови! За таа цел треба да се еволуираат кривите $X^*(T)$ за сите варијанти на дадените односи (W/E), бидејќи рамнотежната состојба зависи од составот и вкупниот притисок (за реакциите во гасна фаза). Во оваа задача вкупниот притисок е дефиниран, па затоа ќе ги анализираме само ефектите врз рамнотежата од односот водна пареа/етилбензен во влезната смеса.

За да се опише рамнотежната состојба, може да се тргне од брзинскиот израз и да се користи условот за рамнотежа или да се користи изразот за рамнотежната константа! Се определуваме за брзинскиот израз:

$$(-r_E)_1 = k_1(T)\left(p_E - \frac{p_S p_H}{K_P}\right); \tag{1}$$

$$(-r_E)_1 = 0 \quad \Rightarrow \quad K_P p_E = p_S p_H \,. \tag{13}$$

За рамнотежната константа се заменува нејзината зависност од температурата, додека за парцијалните притисоци се заменуваат релациите со молските протоци (10) и равенката за вкупниот молски проток (9). Со сите овие замени се добива:

$$K_P = K_P(T) = \frac{2{,}4\ F_S^* F_H^*}{F_E^* F_{\text{вк}}^*} . \tag{14}$$

Што се случи? Трите непознати парцијални притисоци во изразот (13) ги заменивме со три непознати молски протоци, а равенката е една! Следното е молските протоци на стиренот и водородот да ги изразиме преку етилбензенот. Малку стехиометрија е неопходна:

$$\begin{aligned} F_E &= F_{Eo} - \xi_1 \;\Rightarrow\; \xi_1 = F_{Eo} - F_E \\ F_S &= F_{So} + \xi_1 \;\Rightarrow\; F_S = \xi_1 = (F_{Eo} - F_E) \\ F_H &= F_{Ho} + \xi_1 \;\Rightarrow\; F_H = \xi_1 = (F_{Eo} - F_E) \end{aligned} \tag{15}$$

Изразите (15) ги комбинираме со изразот (14),

$$K_P = K_P(T) = \frac{2{,}4\,(F_{Eo} - F_E^*)^2}{F_E^* F_{\text{вк}}^*} \tag{16}$$
$$F_{\text{вк}}^* = 2F_{Eo} - F_E^* + F_{Eo}\theta_W$$

Како што се гледа, за позната вредност на рамнотежната константа на некоја температура, единствена непозната во изразот (16) е молскиот проток на етилбензенот во рамнотежа. Со овој податок потоа можат да се пресметаат рамнотежниот степен на конверзијата,

$$X_E \equiv X^* = \frac{F_{Eo} - F_E^*}{F_{Eo}}, \tag{12)^*$$

и составот во однос на секој учесник на различен начин: како парцијални притисоци, молски удели итн.

Кривите $X^*(T)$ за сите односи водна пареа/етилбензен ќе ги добиеме со примена на солверот за нелинеарни равенки од POLYMATH. Всушност, со овој солвер се пресметува една точка од кривата $X^*(T)$. Потоа се сумираат сите резултати. Резултатот за случајот $W/E = 14{,}5$ и температура $T = 900$ K е даден подолу.

POLYMATH Results

NLE Solution

Variable	Value	f(x)	Ini Guess
Fe	8.077E-04	-9.833E-11	0.00172
Feo	0.00344		
X*	0.7652057		
P	2.4		
T	900		
B1	-17.34		
B6	-4.4379		
B2	-14.466667		
B3	34.358896		
B4	-0.1686906		
B5	1.05462		
K	0.3679746		
W/E	14.5		
Fvk	0.0559523		

NLE Report (safenewt)

Nonlinear equations

[1] f(Fe) = (K*Fe*Fvk)-P*((Feo-Fe)^2) = 0

Explicit equations

```
[1]  Feo = 0.00344
[2]  X = (Feo-Fe)/Feo
[3]  P = 2.4
[4]  T = 900
[5]  B1 = -17.34
[6]  B6 = -4.931*T*(10^(-3))
[7]  B2 = -13020/T
[8]  B3 = 5.051*ln(T)
[9]  B4 = -2.314*(T^3)*(10^(-10))
[10]  B5 = 1.302*(T^2)*(10^(-6))
[11]  K = exp(B1+B2+B3+B4+B5+B6)
[12]  odnos = 14.5
[13]  Fvk = (2*Feo)-Fe+(Feo*odnos)
```

Сумираните резултати се дадени во табелата 1 и графикот 1.

Табела 1

W/E	T(K)	K_P(atm)	X^*	W/E	T(K)	K_P(atm)	X^*
8,72	500	$7{,}09 \cdot 10^{-7}$	0,00299	20	500	$7{,}09 \cdot 10^{-7}$	0,003
	600	$9{,}43 \cdot 10^{-5}$	0,0194		600	$9{,}43 \cdot 10^{-5}$	0,0284
	700	0,0032	0,1082		700	0,0032	0,1545
	750	0,0132	0,208		750	0,0132	0,2888
	800	0,046	0,3531		800	0,046	0,4676
	900	0,368	0,6963		900	0,368	0,8058
	930	0,630	0,7796		930	0,630	0,8686
	1000	1,9555	0,9053		1000	1,9555	0,9496
	1100	7,686	0,9724		1100	7,686	0,9862
	1200	24,042	0,9908		1200	24,042	0,9955
14,5	500	$7{,}09 \cdot 10^{-7}$	0,003	58,82	500	$7{,}09 \cdot 10^{-7}$	0,003
	600	$9{,}43 \cdot 10^{-5}$	0,0245		600	$9{,}43 \cdot 10^{-5}$	0,0474
	700	0,0032	0,1344		700	0,0032	0,2459
	750	0,0132	0,254		750	0,0132	0,4337
	800	0,046	0,4202		800	0,046	0,6428
	900	0,368	0,765		900	0,368	0,9109
	930	0,630	0,837		930	0,630	0,9441
	1000	1,9555	0,9347		1000	1,9555	0,9806
	1100	7,686	0,9817		1100	7,686	0,9949
	1200	24,042	0,994		1200	24,042	0,9984

Како што може да се види од податоците во табелата и појасно од кривите $X^*(T)$ на графикот, односот (W/E), односно влезниот состав, има влијание врз рамнотежата. Тоа особено е изразено во температурниот интервал во кој наклоните на кривите $X^*(T)$ се најголеми: помеѓу $T = 600$ K и $T = 1000$ K.

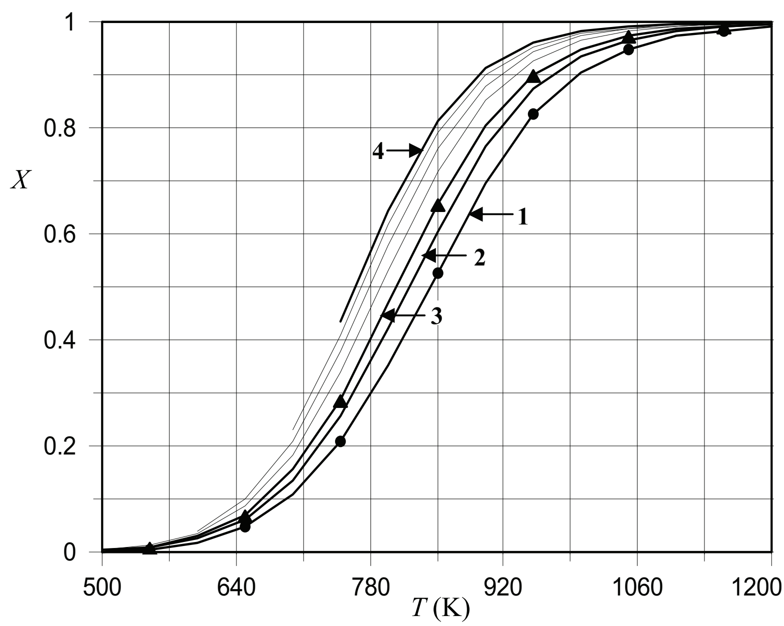


График 1. *Рамнотежни криви* $X^*(T)$

1 – W/E = 8,72; 2 – W/E = 14,5; 3 – W/E = 20,0; 4 – W/E = 58,82

Резултати за адијабатска работа на реакторот:

Сега се враќаме на системот диференцијални равенки (5), (6), (7) и (11)! Со примена на солверот за диференцијални равенки од POLYMATH се изведени решенија со сите зададени влезни температури и односи водна пареа/етилбензен.

Извештајот заедно со резултатите и графичката презентација (графици $F_i(V)$, $T(V)$, $X(V)$ и операциона линија $X(T)$) за случајот со влезна температура T_o = 900 K и однос водна пареа/ етилбензен = W/E = 14,5 се дадени подолу, додека сите резултати заедно се сумирани во табелата 2.

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
V	0	0	10	10
Fe	0.00344	0.0016469	0.00344	0.0016469
Fs	0	0	0.0017931	0.0017931
Fh	0	0	0.0017931	0.0017931
T	900	830.56731	900	830.56731
deltaH1	1.18E+05	1.18E+05	1.18E+05	1.18E+05
Feo	0.00344	0.00344	0.00344	0.00344
odnos	14.5	14.5	14.5	14.5
Fw	0.04988	0.04988	0.04988	0.04988
suma	3.043712	3.043712	3.0508843	3.0508843
B5	1.05462	0.8981744	1.05462	0.8981744
Fvk	0.05332	0.05332	0.0551131	0.0551131
pe	0.1548387	0.0717187	0.1548387	0.0717187
ps	0	0	0.0780824	0.0780824
ph	0	0	0.0780824	0.0780824
k1	0.0062953	0.002282	0.0062953	0.002282
B6	-4.4379	-4.4379	-4.0955274	-4.0955274
B1	-17.34	-17.34	-17.34	-17.34
B2	-14.466667	-15.676032	-14.466667	-15.676032
B3	34.358896	33.953372	34.358896	33.953372
B4	-0.1686906	-0.1686906	-0.132583	-0.132583
Kp	0.3679746	0.0913921	0.3679746	0.0913921
r1	9.748E-04	1.143E-05	9.748E-04	1.143E-05
X	0	0	0.5212406	0.5212406

ODE Report (RKF45)

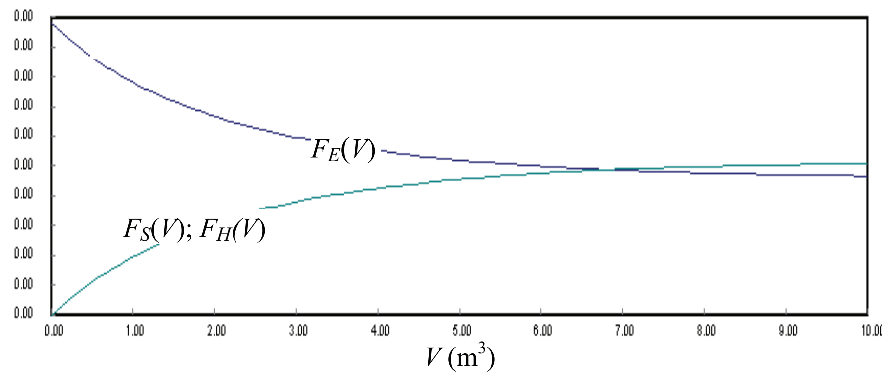
Differential equations as entered by the user

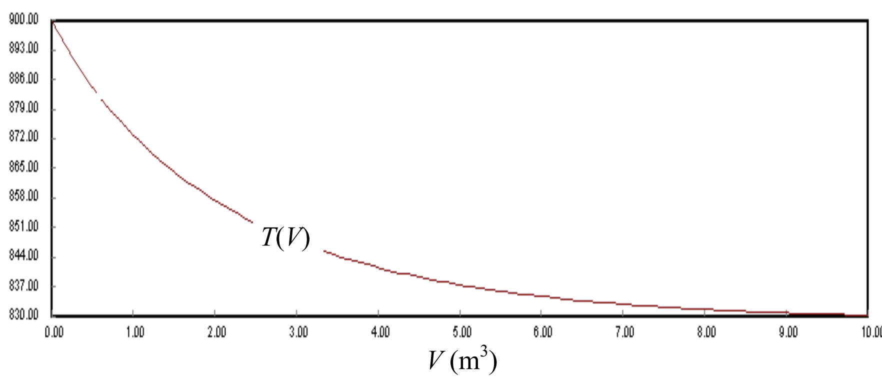
[1] d(Fe)/d(V) = -r1
[2] d(Fs)/d(V) = r1
[3] d(Fh)/d(V) = r1
[4] d(T)/d(V) = (-deltaH1*r1)/suma

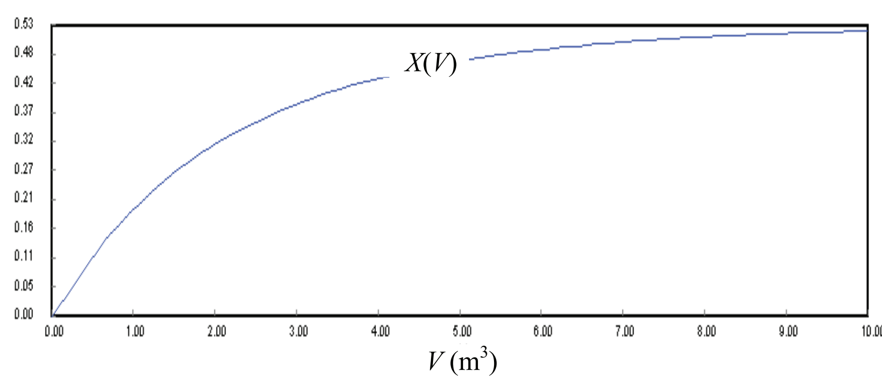
Explicit equations as entered by the user

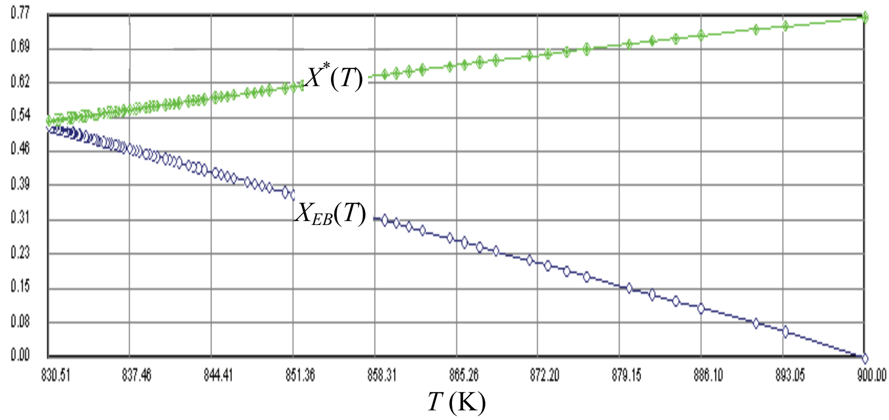
[1] deltaH1 = 118000
[2] Feo = 0.00344
[3] odnos = 14.5
[4] Fw = Feo*odnos
[5] suma = (299*Fe)+(273*Fs)+(30*Fh)+(40.4*Fw)
[6] B5 = 1.302*(T^2)*(10^(-6))
[7] Fvk = Fe+Fs+Fh+Fw
[8] pe = 2.4*Fe/Fvk
[9] ps = 2.4*Fs/Fvk
[10] ph = 2.4*Fh/Fvk
[11] k1 = 1282.2*exp(-0.08539-(10925/T))
[12] B6 = -4.931*T*(10^(-3))
[13] B1 = -17.34

```
B2 = -13020/T
B3 = 5.051*ln(T)
B4 = -2.314*(T^3)*(10^(-10))
Kp = exp(B1+B2+B3+B4+B5+B6)
r1 = k1*(pe-(ps*ph/Kp))
X = (Feo-Fe)/Feo
```









Пресек на рамнотежна и адијабатска оперaциона линија за случајот T_o = 900 K и *W/E* = 14,5

Табела 2. *Сумирани резултати за адијабатска работа на реакторот. Рамнотежни адијабатски конверзии.*

($V = 10$ m^3; $P = 2{,}4$ atm; F_{Eo} = 0,00344 kmol/s)

W/E	T_o (K)	$T_{\text{излез}}$ (K)	$F_{E,\ \text{излез}}$ (kmol/s)	$F_{S,\ \text{излез}} = F_{H,\ \text{излез}}$ (kmol/s)	$X_{\text{излез}}$ (%)	$X^*_{\text{ад.}}$ (%)
8,72	800	758,74	0,002656	0,000784	22,786	~23
	900	822,36	0,001964	0,001476	42,907	~43
	930	840,62	0,001740	0,001699	49,404	~50
	1100	950,64	0,000597	0,002843	82,644	~83
14,5	800	765,233	0,00254	0,000897	26,085	~30
	900	830,56	0,001647	0,001793	52,124	~54
	930	850,30	0,001381	0,002058	59,839	~61
	1100	978,47	0,000299	0,003141	91,315	~92
20,0	800	772,707	0,002559	0,000881	25,616	~32
	900	839,91	0,001499	0,001941	56,426	~60
	930	860,458	0,001193	0,0022469	65,316	~67
	1100	999,04	0,000176	0,003264	94,874	~95
58,82	800	793,82	0,002958	0,000482	14,02	~50
	900	879,79	0,001864	0,001576	45,817	~83
	930	904,44	0,001445	0,001995	57,978	~88
	1100	1056,7	0,0000578	0,003382	98,319	~99

Анализа на резултатите:

Во овој дел од задачата е анализиран ефектот од влезната температура и односот водна пареа/етилбензен врз адијабатската работа на реакторот. Од резултатите прикажани во табелите и графиците се констатира дека:

– односот водна пареа/етилбензен има влијание и врз рамнотежата (таб. 1 и график 1) и врз излезниот ефект од реакторот (таб. 2),

– за сите односи (*W/E*), излезниот степен на конверзија расте со порастот на влезната температура,

– за температурите 800, 900 и 930 K степенот на конверзија со порастот на односот (*W/E*) расте па опаѓа, додека за температурата $T = 1100$ K постојано расте,

– со односите W/E = 8,72 и 14,5 излезниот степен на конверзија е речиси колку и рамнотежниот степен за адијабатска работа ($X_{излез} = X^{*}_{ад}$), додека овој ефект за односите 20 и 58,8 се случува со највисоките влезни температури.

Можен избор на услови за адијабатска работа на реакторот со волумен од 10 m^3 во кој се сместени

$$W = \rho_{слој} \cdot V;$$

$$\rho_{слој} = \rho_{цврсто}(1-\phi) = 2137 \cdot (1-0,4) = 1282,2 \text{ kg/m}^3;$$

$$W = \rho_{слој} \cdot V = 1282,2 \cdot 10 = 12822 \text{ kg}_{катализатор},$$

за влезни услови $P = 2,4\,\text{atm}; F_{Eo} = 0,00344$ kmol/s, би бил:

$$W/E = 20,0;\ T_o = 930\,\text{K};\ X_{излез} = 65,316\%;\ X^{*}_{излез} \approx 67\%.$$

Забелешка: Сложениот реакционен систем (со трите реакции) ќе биде разгледуван за избраните услови за влезна температура и количина на водна пареа.

2) *Адијабатски PBR со сложен реакционен механизам*

Анализата на адијабатската дехидрогенација на етилбензен до стирен само преку главната реакција овозможи да се создаде слика за влијанието на влезната температура и односот водна пареа/етилбензен врз излезниот ефект од реакторот. Сега решението под 1) ќе го повториме, но за систем со сложен реакционен механизам кој, покрај главната реакција, вклучува уште две реакции во кои етилбензенот се конвертира во толуен, бензен, етилен и метан. Адијабатската работа на реакторот со волумен V = 10 m^3, со ист влезен молски проток на етилбензенот F_{Eo} = 0,00344 kmol/s, ќе ја прикажеме за влезна температура T_o = 930 K и однос на водна пареа/етилбензен W/E = 20,0.

Реакциона стехиометрија:

1. $C_6H_5C_2H_5 \leftrightarrows C_6H_5CH{=}CH_2 + H_2$ $\quad (E \leftrightarrows S + H)$
2. $C_6H_5C_2H_5 \rightarrow C_6H_6 + C_2H_4$ $\quad (E \rightarrow B + Et)$ (17)
3. $C_6H_5C_2H_5 + H_2 \rightarrow C_6H_5CH_3 + CH_4$ $\quad (E + H \rightarrow T + M)$

Како што се гледа, *бројот на реакции е 3*, додека *бројот на учесници во реакциите е 7*. Согласно со методологијата за простите реакциони системи, сега ќе бидат потребни 7 диференцијални равенки – молски биланси во PBR (за сите учесници во реакциите). Исто така ќе биде потребна стехиометриската корелација на брзини за секоја реакција, а потоа и изразите за нето-брзините на сите учесници. Брзинските изрази за секоја реакција се дадени во поставувањето на задачата, тоа се изразите (1), (2) и (3) заедно со температурните зависности на брзинските константи и температурната зависност за рамнотежната константа за главната реакција.

Стехиометриски релации на брзините и нето-брзини:

Во поставувањето на задачата, за секоја реакција брзинскиот израз е даден во однос на клучен учесник. Дадени се и релациите на брзините во однос на поединечен учесник, исто така за секоја реакција. Тоа е направено со користење на релацијата на брзини (39) односно (40). Тука ќе ги повториме брзинските изрази за секоја реакција заедно со релациите на брзини:

Реакција 1: $$(-r_E)_1 = k_1(T)\left(p_E - \frac{p_S p_H}{K_P}\right) \text{ kmol/(m}^3_{\text{слој}}\text{s)};\ p_i\text{(atm)} \quad (1)$$

$$(-r_E)_1 = r_{S,1} = r_{H,1} \equiv r_1$$

$$k_1(T) = 1282{,}2\ \exp\left(-0{,}08539 - \frac{10925}{T}\right) \text{ kmol/(m}^3_{\text{слој}} \cdot \text{s} \cdot \text{atm)};\ T\text{(K)}$$

$$K_P = \frac{p_S p_H}{p_E} \text{ (atm)}$$

$$K_P(T) = \exp(B_1 + B_2 + B_3 + B_4 + B_5 + B_6)$$

$$B_1 = -17{,}34;\ B_2 = -13020/T;\ B_3 = 5{,}051 \cdot \ln T;$$

$$B_4 = -2{,}314 \cdot T^3 \cdot 10^{-10};\ B_5 = 1{,}302 \cdot T^2 \cdot 10^{-6};\ B_6 = -4{,}931 \cdot T \cdot 10^{-3}.$$

Реакција 2: $r_{B,2} = k_2(T)\, p_E$ $\text{kmol/(m}^3_{\text{слој}}\text{s)};\ p_E \text{ (atm)}$ (2)

$$(-r_E)_2 = r_{B,2} = r_{Et,2} \equiv r_2$$

$$k_2(T) = 1282{,}2 \exp\left(13{,}2392 - \frac{25000}{T}\right) \text{kmol/(m}^3_{\text{слој}} \cdot \text{s} \cdot \text{atm)};\ T\text{(K)}$$

Реакција 3: $r_{T,3} = k_3(T)\, p_E p_H$ $\text{kmol/(m}^3_{\text{слој}}\text{s)};\ p_E, p_H \text{ (atm)}$ (3)

$$(-r_E)_3 = (-r_H)_3 = r_{T,3} = r_{M,3} \equiv r_3$$

$$k_3(T) = 1282{,}2 \exp\left(0{,}2961 - \frac{11000}{T}\right) \text{kmol/(m}^3_{\text{слој}} \cdot \text{s} \cdot \text{atm}^2\text{)};\ T\text{(K)}$$

Изразите за *нето-брзините* на сите учесници во реакциите се добиваат со користење на равенката (38),

$$r_i = \sum_{j=1}^{R} r_{i,j}\ , \tag{38}$$

во која r_i е нето-брзина на учесникот i, додека $r_{i,j}$ е брзина во однос на тој учесник во реакцијата j. За сите седум учесници во разгледуваната реакциона шема се добиваат следниве изрази:

– *етилбензен, E:*

$$r_E = \sum_1^3 r_{E,j} = r_{E,1} + r_{E,2} + r_{E,3} = -r_1 - r_2 - r_3 \tag{18$_E$}$$

– *стирен, S*:

$$r_S = \sum_1^3 r_{S,j} = r_{S,1} + 0 + 0 = r_1 \tag{18$_S$}$$

– *водород, H*:

$$r_H = \sum_1^3 r_{H,j} = r_{H,1} + 0 + r_{H,3} = r_1 - r_3 \qquad (18_H)$$

– *бензен, B*:

$$r_B = \sum_1^3 r_{B,j} = 0 + r_{B,2} + 0 = r_2 \qquad (18_B)$$

– *етилен, Et*:

$$r_{Et} = \sum_1^3 r_{Et,j} = 0 + r_{Et,2} + 0 = r_2 \qquad (18_{Et})$$

– *толуен, T*:

$$r_T = \sum_1^3 r_{T,j} = 0 + 0 + r_{T,3} = r_3 \qquad (18_T)$$

– *метан, M*:

$$r_M = \sum_1^3 r_{M,j} = 0 + 0 + r_{M,3} = r_3 \qquad (18_M)$$

Равенки за дизајн – молски биланси:

Равенката за дизајн, односно молскиот биланс на учесникот i во PBR:

$$-\frac{dF_i}{dV} + r_i = 0, \qquad (4)$$

ќе ја примениме на сите учесници во сите реакции, при што за нето-брзината r_i ќе се користат изразите (18):

– *етилбензен, E*: $$-\frac{dF_E}{dV} = (-r_E) \Rightarrow \frac{dF_E}{dV} = -(r_1 + r_2 + r_3) \qquad (19_E)$$

– *стирен, S*: $$\frac{dF_S}{dV} = r_S \Rightarrow \frac{dF_S}{dV} = r_1 \qquad (19_S)$$

– *водород, H*: $$\frac{dF_H}{dV} = r_H \Rightarrow \frac{dF_H}{dV} = r_1 - r_3 \qquad (19_H)$$

– *бензен, B*: $$\frac{dF_B}{dV} = r_B \Rightarrow \frac{dF_B}{dV} = r_2 \qquad (19_B)$$

– *етилен, Et*: $$\frac{dF_{Et}}{dV} = r_{Et} \;\Rightarrow\; \frac{dF_{Et}}{dV} = r_2 \qquad (19_{Et})$$

– *толуен, T*: $$\frac{dF_T}{dV} = r_T \;\Rightarrow\; \frac{dF_T}{dV} = r_3 \qquad (19_T)$$

– *метан, M*: $$\frac{dF_M}{dV} = r_M \;\Rightarrow\; \frac{dF_M}{dV} = r_3 \qquad (19_M)$$

Во нето-бзините во молските биланси (19) се заменуваат изразите (1) до (3) заедно со температурните зависности за брзинските константи и за рамнотежната константа. За парцијалните притисоци вклучени во брзинските изрази се заменуваат изразите (10). Вкупниот молски проток се добива со сумирање на молските протоци на сите 7 учесници во реакциите, плус молскиот проток на водната пареа:

$$\begin{aligned} &F_{вк} = F_E + F_S + F_H + F_B + F_{Et} + F_T + F_M + F_W \\ &F_W = F_{Eo}\theta_W\,;\; \theta_W = 20{,}0. \end{aligned} \qquad (20)$$

Топлински биланс:

Топлинскиот биланс за адијабатска работа на реакторот со сложен, односно мултиреакционен систем, ќе се разликува од равенката (11) главно во топлината на реакцијата:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{\sum_{j=1}^{3}(-\Delta H_{R,j})(-r_{i,j})}{\sum_{i=1}^{N} F_i C_{P,i}}\,;\;\; (-r_{i,j}) = (-r_{E,j})\,; \qquad (21)$$

$$\begin{aligned} \sum_{1}^{3}(-\Delta H_{R,j})(-r_{E,j}) &= (-\Delta H_{R,1})\cdot r_1 + (-\Delta H_{R,2})\cdot r_2 + (-\Delta H_{R,3})\cdot r_3 \\ &= -118000\cdot r_1 - 105200\cdot r_2 + 53900\cdot r_3 \end{aligned} \qquad (22)$$

$$\begin{aligned} &\Sigma F_i C_{P,i} = \\ &= F_E C_{P,E} + F_S C_{P,S} + F_H C_{P,H} + F_B C_{P,B} + F_{Et} C_{P,Et} + \\ &+ F_T C_{P,T} + F_M C_{P,M} + F_W C_{P,W} \\ &F_W = F_{Eo}\theta_W\,;\; \theta_W = W/E = 20{,}0. \end{aligned} \qquad (23)$$

За да се реши системот од 7+1 диференцијална равенка (седум молски биланси, (19_E) до (19_M), и топлинскиот биланс (21)), се избира солверот за диференцијални равенки од POLYMATH. Дополнителни равенки што треба да се внесат во програмата се алгебарските изрази за брзините на реакциите, температурните зависности за константите, изразите за парцијалните притисоци, равенката за сумирање на молските протоци и влезните услови. И за мултиреакциониот систем можат да се добијат резултати за различни влезни температури и различни односи водна пареа/етилбензен.

За избраните услови за влезна температура и однос водна пареа/етилбензен, T_o = 930 K и W/E = 20,0, се добиени следниве резултати (извештај со програма и резултати и графичка презентација на $F_i(V)$, $T(V)$ и $X(V)$) :

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
V	0	0	10	10
Fe	0.00344	9.756E-04	0.00344	9.756E-04
Fs	0	0	0.0020971	0.0020971
Fh	0	0	0.0019609	0.0019609
T	930	860.61088	930	860.61088
Fb	0	0	2.311E-04	2.311E-04
Ft	0	0	1.362E-04	1.362E-04
Fm	0	0	1.362E-04	1.362E-04
Fet	0	0	2.311E-04	2.311E-04
deltaH1	1.18E+05	1.18E+05	1.18E+05	1.18E+05
Feo	0.00344	0.00344	0.00344	0.00344
odnos	20	20	20	20
Fw	0.0688	0.0688	0.0688	0.0688
suma	3.80808	3.80808	3.8130562	3.8129852
B5	1.1260998	0.9643277	1.1260998	0.9643277
Fvk	0.07224	0.07224	0.0745682	0.0745682
pe	0.1142857	0.0313992	0.1142857	0.0313992
ps	0	0	0.0674964	0.0674964
ph	0	0	0.0631122	0.0631122
k1	0.0093128	0.0036119	0.0093128	0.0036119
B6	-4.58583	-4.58583	-4.2436722	-4.2436722
B1	-17.34	-17.34	-17.34	-17.34
B2	-14	-15.128789	-14	-15.128789
B3	34.524517	34.132852	34.524517	34.132852
B4	-0.1861282	-0.1861282	-0.1474972	-0.1474972
K	0.6304376	0.1715675	0.6304376	0.1715675

r1	0.0010643	2.373E-05	0.0010643	2.373E-05
X	0	0	0.716402	0.716402
deltaH2	1.052E+05	1.052E+05	1.052E+05	1.052E+05
deltaH3	5.39E+04	5.39E+04	5.39E+04	5.39E+04
k2	0.0015243	1.745E-04	0.0015243	1.745E-04
k3	0.0125815	0.004848	0.0125815	0.004848
r2	1.742E-04	5.479E-06	1.742E-04	5.479E-06
r3	0	0	1.923E-05	9.607E-06

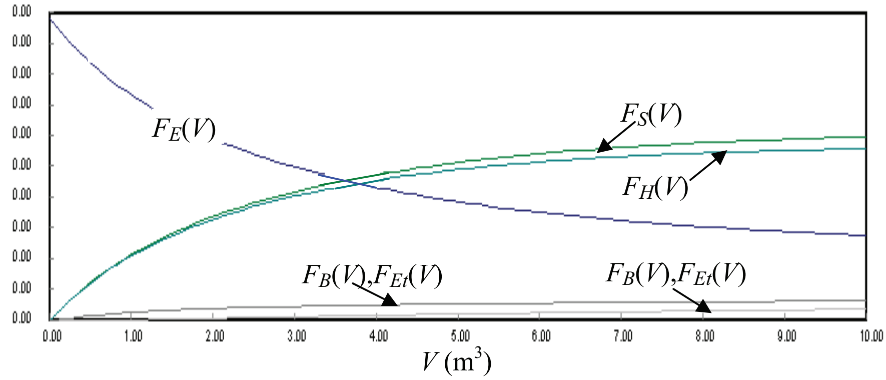
ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user

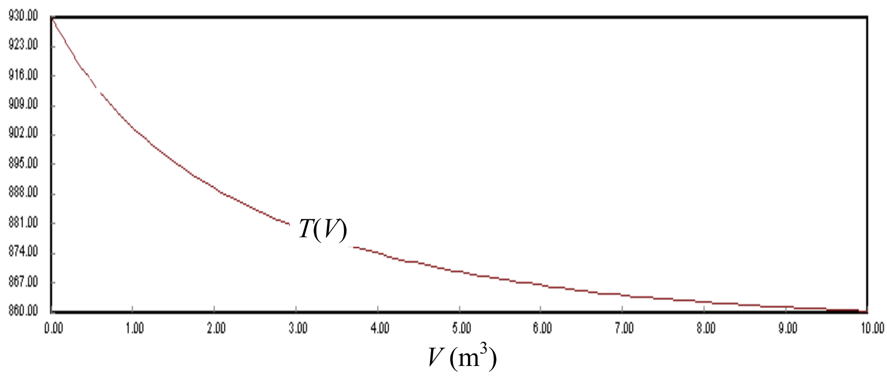
```
[1] d(Fe)/d(V) = -(r1+r2+r3)
[2] d(Fs)/d(V) = r1
[3] d(Fh)/d(V) = r1-r3
[4] d(T)/d(V) = (-deltaH1*r1-deltaH2*r2+deltaH3*r3)/suma
[5] d(Fb)/d(V) = r2
[6] d(Ft)/d(V) = r3
[7] d(Fm)/d(V) = r3
[8] d(Fet)/d(V) = r2
```

Explicit equations as entered by the user

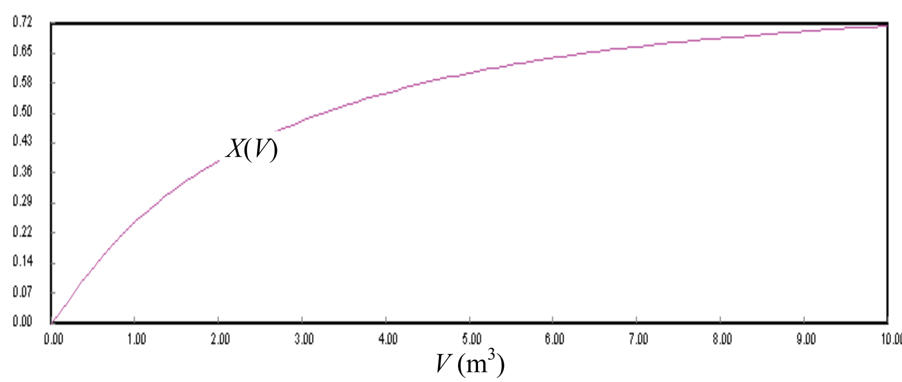
```
[1] deltaH1 = 118000
[2] Feo = 0.00344
[3] odnos = 20
[4] Fw = Feo*odnos
[5] suma=
      =(299*Fe)+(273*Fs)+(30*Fh)+(40.4*Fw)+(68*Fm)+(90*Fet)+(201*Fb)+(249*Ft)
[6] B5 = 1.302*(T^2)*(10^(-6))
[7] Fvk = Fe+Fs+Fh+Fw+Fb+Fm+Fet+Ft
[8] pe = 2.4*Fe/Fvk
[9] ps = 2.4*Fs/Fvk
[10] ph = 2.4*Fh/Fvk
[11] k1 = 1282.2*exp(-0.08539-(10925/T))
[12] B6 = -4.931*T*(10^(-3))
[13] B1 = -17.34
[14] B2 = -13020/T
[15] B3 = 5.051*ln(T)
[16] B4 = -2.314*(T^3)*(10^(-10))
[17] K = exp(B1+B2+B3+B4+B5+B6)
[18] r1 = k1*(pe-(ps*ph/K))
[19] X = (Feo-Fe)/Feo
[20] deltaH2 = 105200
[21] deltaH3 = 53900
[22] k2 = 1282.2*exp(13.2392-(25000/T))
[23] k3 = 1282.2*exp(0.2961-(11000/T))
[24] r2 = k2*pe
[25] r3 = k3*pe*ph
```



Промена на молските протоци надолж реакторот, $F_i(V)$



Промена на температурата надолж реакторот, $T(V)$



Промена на конверзијата надолж реакторот, $X(V)$

С̄оредба на резул̄а̄ӣе:

Со споредба на резултатите добиени за исти влезни услови:

$T_o = 930\,\mathrm{K}$; $W/E = 20{,}0\,\mathrm{mol/mol}$; $F_{Eo} = 0{,}00344\,\mathrm{kmol/s}$; $V = 10\,\mathrm{m}^3$,

за случајот кога се разгледува само главната реакција (прост систем),

$F_{E,\text{излез}} = 0{,}001193\,\mathrm{kmol/s}$; $F_{S,\text{излез}} = 0{,}002247\,\mathrm{kmol/s}$;

$T_{\text{излез}} = 860{,}458\,\mathrm{K}$; $X = 65{,}316\%$,

и за случајот кога се разгледува сложениот мултриреакционен систем (три реакции),

$F_{E,\text{излез}} = 0{,}0009756\,\mathrm{kmol/s}$; $F_{S,\text{излез}} = 0{,}0020971\,\mathrm{kmol/s}$;

$T_{\text{излез}} = 860{,}611\,\mathrm{K}$; $X = 71{,}64\%$,

ќе се констатира дека излезните молски протоци не се многу различни! Ова укажува на неспоредливиот однос на досегот на главната реакција наспроти досегот на втората и третата реакција. Потврда е и минималната разлика во излезната температура: ниту егзотермниот ефект на третата реакција не може битно да повлијае на излезната температура (таа е само незначително повисока), бидејќи досегот на оваа реакција е очигледно низок. Доказ се и сосема малите молски протоци на толуенот и метанот, за 20-тина пати помалку од протокот на стиренот (види го извештајот со резултатите). Повисоката конверзија на етилбензенот во вториов сучај е сосема природна: тој се троши во сите реакции! Да видиме со каков досег се случуваат трите реакции и каква е распределбата на потрошувачката на етилбензенот до саканиот и несаканите продукти?

Досеī на ӣоединечна реакција:

Досегот на поединечна реакција се пресметува од стехиометриската корелација за мултиреакционите системи применета на секој учесник во секоја реакција:

$$\sum_{j=1}^{R} (\Delta F_i)_j = \sum_{j=1}^{R} \nu_{i,j}\xi_j = F_i - F_{io}\,. \qquad (37_F)$$

$$F_i = F_{io} + \Sigma \nu_{ij}\xi_j$$

$$F_E = F_{Eo} + (-1)\xi_1 + (-1)\xi_2 + (-1)\xi_3 = F_{Eo} - \xi_1 - \xi_2 - \xi_3$$

$$F_H = F_{Ho} + (1)\xi_1 + (-1)\xi_3 = \xi_1 - \xi_3$$

$$F_S = F_{So} + (1)\xi_1 \quad \Rightarrow \quad F_S = \xi_1 = 0{,}0020971$$

$$F_B = F_{Bo} + (1)\xi_2 \quad \Rightarrow \quad F_B = \xi_2 = 0{,}0002311$$

$$F_{Et} = F_B = \xi_2 = 0{,}0002311$$

$$F_T = F_{To} + (1)\xi_3 \quad \Rightarrow \quad F_T = \xi_3 = 0{,}0001362$$

$$F_M = F_T = \xi_3 = 0{,}0001362$$

$$F_E = 0{,}00344 - (0{,}0020971 + 0{,}0002311 + 0{,}0001362) = 0{,}0009756$$

$$F_H = 0{,}0020971 - 0{,}0001362 = 0{,}0019609$$

Односите на досегот на реакција се:

$$\xi_1 / \xi_2 = 0{,}0020971 / 0{,}0002311 = 9{,}0744$$
$$\xi_1 / \xi_3 = 0{,}0020971 / 0{,}0001362 = 15{,}347$$
$$\xi_2 / \xi_3 = 0{,}0002311 / 0{,}0001362 = 1{,}697.$$

Распределба на потрошувачката на етилбензенот:

Распределбата на потрошувачката на етилбензенот до стирен и другите продукти може да се процени на различни начини. Го избираме фракциониот принос:

$$\overline{Y}_{D/A} = \frac{|\nu_{A,j}|}{\nu_{D,j}} \frac{(F_D - F_{Do})}{(F_{Ao} - F_A)}.$$

Во дефиницијата за приносот A е ознака на реактантот кој учествува во повеќе реакции, додека D е ознака за продукт на реакција. Во нашиов случај реактантот е етилбензен со ознака E, додека D ќе се однесува на секој од продуктите на реакциите:

$$\overline{Y}_{S/E} = \frac{|\nu_{E,1}|}{\nu_{S,1}} \frac{(F_S - F_{So})}{(F_{Eo} - F_E)} = \frac{1}{1} \frac{F_{S,\text{излез}}}{(F_{Eo} - F_{E,\text{излез}})}$$

$$= \frac{0{,}0020971}{(0{,}00344 - 0{,}0009756)} = \frac{0{,}0020971}{0{,}0024644} = 0{,}850957 \approx 85{,}1\%$$

$$\overline{Y}_{B/E} = \frac{|\nu_{E,2}|}{\nu_{B,2}} \frac{(F_B - F_{Bo})}{(F_{Eo} - F_E)} = \frac{1}{1} \frac{F_{B,\text{излез}}}{(F_{Eo} - F_{E,\text{излез}})}$$

$$= \frac{0{,}0002311}{(0{,}00344 - 0{,}0009756)} = \frac{0{,}0002311}{0{,}0024644} = 0{,}0937753 \approx 9{,}38\%$$

$$\overline{Y}_{T/E} = \frac{|\nu_{E,3}|}{\nu_{B,3}} \frac{(F_T - F_{To})}{(F_{Eo} - F_E)} = \frac{1}{1} \frac{F_{T,\text{излез}}}{(F_{Eo} - F_{E,\text{излез}})}$$

$$= \frac{0{,}0001362}{(0{,}00344 - 0{,}0009756)} = \frac{0{,}0001362}{0{,}0024644} = 0{,}055267 \approx 5{,}53\%$$

$$\sum_j \overline{Y}_{i/E} = \frac{(F_S + F_B + F_T)_{\text{излез}}}{F_{Eo} - F_{E,\text{излез}}} = \frac{\xi_1 + \xi_2 + \xi_3}{\xi_1 + \xi_2 + \xi_3} = 1{,}0$$

$$\sum_j \overline{Y}_{i/E} = 0{,}850957 + 0{,}0937753 + 0{,}055267 = 1{,}0.$$

Како што се гледа, највисок принос има на стиренот, што значи дека и конверзијата на етилбензенот во најголема мера е насочена кон создавањето на овој продукт. Да провериме:

$$X \cdot \overline{Y}_{D/E} = \frac{F_{Eo} - F_E}{F_{Eo}} \cdot \frac{(\Delta F_E)_j}{F_{Eo} - F_E} = \frac{(\Delta F_E)_j}{F_{Eo}}$$

$$\sum_j (X \cdot \overline{Y}_{D,E}) = X$$

$$X_{\text{излез}} \cdot \overline{Y}_{S/E} = 0{,}7164 \cdot 0{,}851 = 0{,}61 \equiv 61\% \text{ кон стирен,}$$

$$X_{\text{излез}} \cdot \overline{Y}_{B/E} = 0{,}7164 \cdot 0{,}0938 = 0{,}067 \equiv 6{,}7\% \text{ кон бензен,}$$

$$X_{\text{излез}} \cdot \overline{Y}_{S/E} = 0{,}7164 \cdot 0{,}0553 = 0{,}04 \equiv 4\% \text{ кон толуен.}$$

Со релациите за досегот на реакцијата и приносите се потврди очигледното, а тоа е дека дехидрогенацијата на етилбензен изведена под дадените услови ќе го дава главно саканиот продукт, стиренот.

На крајот, анализа на резултатите што би се добиле со други влезни температури и со други односи водна пареа/етилбензен:

1) Ако се изведат решенија со ист однос водна пареа/етилбензен, но со различни влезни температури, ќе се покаже дека продукцијата на бензен се зголемува со порастот на температурата, и тоа значително во однос на толуенот, додека продукцијата на стиренот до некоја температура ќе расте, а потоа ќе опаѓа.

2) Ако пак при иста влезна температура се менува односот водна пареа/етилбензен, тогаш тој има слично влијание како и влезната температура.

Високите температури и високите односи водна пареа/етилбензен не се погодни за продукција на стирен, бидејќи битно го зголемуваат досегот на втората реакција, со што приносот на стирен се намалува, а на бензен се зголемува. Затоа избраните услови со решенијата во оваа задача можат да се сметаат како оптимални.

Задача 4

Адијабатски PBR со претходно ладење на реактантот и со ладење со додавање струја ладен инерт (воздух)

Во цевен каталитички реактор со фиксен слој катализатор, PBR, со димензии $D = 1$ m и $L = 7$ m, се изведува реакција во гасна фаза во адијабатски услови. Познато е дека трансформацијата на реактантот A во продукт B е следена со кинетика од втор ред во двете насоки:

$$A \leftrightarrows B$$

$$(-r_A) = k_1 C_A^2 - k_2 C_B^2 \ \text{mol/(kg}_{\text{кат}}\text{s)};\ C_A, C_B\ (\text{mol/m}^3)$$

$$k_1(T) = 0{,}0125\exp(-7000/T) \quad \text{m}^6/(\text{mol}\cdot\text{kg}_{\text{кат}}\cdot\text{s});\ \ T(\text{K})$$

$$K(T) = \frac{k_1}{k_2} = 145{,}3\exp\left[-8{,}395\frac{(T-298)}{T}\right].$$

Адијабатска работа на реакторот со влезна струја од чист реактант A е поволно решение под услов влезната температура да се одржува на ниво од околу 500 K. За таа цел реактантот, кој се добива во чиста форма во друга постројка од која доаѓа со температура од 625 K, треба претходно да се лади. Под такви услови излезната температура од реакторот не би ја надминувала критичната вредност од околу 900 K на која катализаторот се деактивира затоа што почнува да се синтерува. Во реакторот со дадените димензии и под такви услови се постигнува излезна конверзија на реактантот од 27,4%. Продуктот B од излезната струја од реакторот се одвојува како кондензат кој се создава со ладење на реакционата смеса до собна температура. Со ваков процес со постојниот реактор се остварува дневно производство од 15000 kg_B.

1) Да се пресмета каква треба да биде влезната температура на струјата од чист реактант, за со постојниот реактор со адијабатска работа да се постигне излезна конверзија од 27,4%.

2) Да се пресмета нова варијанта на адијабатската работа: наместо претходно ладење на реактантот, снижувањето на неговата температура од 625 K да се изведе така што на влезот во реакторот ќе се додава струја од ладен воздух (се однесува како инерт во реакциониот систем). Односно, да се пресмета со колкав проток на ладен воздух со температура од 298 K треба да се измеша чистиот реактант со температура од 625 K на влезот во реакторот, за истата излезна конверзија од 27,4% да се постигне со истиот реактор.

3) Да се анализира и трета варијанта: адијабатска работа со ладење со рамномерно додавање струја ладен воздух со температура од 298 K низ повеќе отвори поставени по целата должина на реакторот!

Другите потребни податоци се:

– молекулска маса на продуктот B, $M_B = 31{,}68$,
– притисок во системот, $P = 4{,}1$ atm (да се претпостави дека падот на притсокот е занемарлив),
– топлина на реакцијата на 25 ^{o}C, $\Delta H_r = –20800$ J/mol,

– топлински капацитети на реактантот, продуктот и воздухот, $C_{P,A} = C_{P,B} = C_{P,\text{воздух}}$ = const.= 20 J/(mol·K),

– густина на каталитичките честици, $\rho_{\text{цврсто}}$ = 2 g/cm^3,

– порозност на катализаторскиот слој, ϕ = 0,4.

Решение:

1) За да се пресмета со каква влезна температура треба да биде влезната струја на чист реактант за со адијабатска работа на реакторот да се постигнат 27,4% конверзија на реактантот, потребни се равенка за дизајн на PBR и топлински биланс. Претходно треба да се пресметаат влезниот молски проток и молската концентрација на реактантот и да се состави стехиометриска таблица. Иако вкупниот број молови не се менува со случувањето на реакцијата, волуменскиот проток сепак ќе се менува поради промена на температурата. За изразување на составот на реакционата смеса можеме да избираме помеѓу молската концентрација на реактантот и неговата конверзија. Се определуваме за конверзија и ја составуваме следнава стехиометриска таблица.

Стехиометриска таблица 1

	F_{io}	$F_i(\xi)$	$F_i(X)$	$C_i(X) = F_i/\upsilon$	$C_i(C_A)$
A	F_{Ao}	$F_{Ao} - \xi$	$F_{Ao}(1-X)$	$C_{Ao}(1-X)(T_o/T)$	C_A
B	0	ξ	$F_{Ao}X$	$C_{Ao}X(T_o/T)$	$C_{Ao}(T_o/T) - C_A$
I	0	0	0		
Σ	F_{Ao}		F_{Ao}	$C_{Ao}(T_o/T)$	
$X = (F_{Ao} - F_A)/F_{Ao} \Rightarrow \xi = F_{Ao}X;\ \ \upsilon = \upsilon_o(T/T_o)$.					

Следниот чекор е брзинскиот израз да го изведеме како зависност од конверзијата,

$$(-r_A) = k_1(T)\left[C_A^2 - \frac{C_B^2}{K(T)}\right]$$

$$= k_1(T)\left[C_{Ao}^2(1-X)^2\left(\frac{T_o}{T}\right)^2 - \frac{C_{Ao}^2X^2}{K(T)}\left(\frac{T_o}{T}\right)^2\right];$$

$$(-r_A)=k_1(T)C_{Ao}^2\left(\frac{T_o}{T}\right)^2\left[(1-X)^2-\frac{X^2}{K(T)}\right]\ \mathrm{mol/(kg_{кат}s)}\,. \qquad (1)$$

Изразот (1) ќе се комбинира со равенката за дизајн и со топлинскиот биланс. Влезната концентрација на реактантот во струјата од чист реактант зависи само од влезната температура, а таа треба да се определи, односно да се нагодува. Затоа влезната концентрација ќе ја прикажеме како функција од влезната температура:

$$C_{Ao}=\frac{p_{Ao}}{RT_o}=\frac{y_{Ao}P_o}{RT_o}=\frac{1\cdot 4{,}1}{0{,}082057\cdot 10^{-3}T_o}=\frac{5\cdot 10^4}{T_o}(\mathrm{mol/m^3}) \qquad (2)$$

$$P_o\,(\mathrm{atm});\ T_o\,(\mathrm{K});\quad R=0{,}082057\,(\mathrm{m^3atm})/(\mathrm{kmol\cdot K}).$$

На пример, за влезна температура T_o = 500 K, C_{Ao} = 100 mol/m^3.

Понатаму, го пресметуваме влезниот молски проток на реактантот согласно со зададената дневна производност на реакторот:

$$F_B=\frac{15000\cdot 10^3}{31{,}68}(\mathrm{mol})\frac{1}{24\cdot 3600}(\mathrm{s^{-1}})=5{,}48\ \mathrm{mol/s}$$

$$F_B=F_{Ao}X=F_{Ao}\,0{,}274$$

$$F_{Ao}=20\ \mathrm{mol/s}.$$

Бидејќи брзинскиот израз е даден во однос на единица маса катализатор, пред да ја напишеме и примениме равенката за дизајн, треба да ја пресметаме *маса̄а на ка̄ализа̄оро̄ во реак̄оро̄*:

$$W=V\cdot\rho_{\text{слој}}=5{,}495\cdot 1200=6594\ \mathrm{kg}\equiv 6600\ \mathrm{kg}$$

$$\text{каде: }V=\frac{D^2\pi}{4}L=0{,}785\cdot(1)^2\cdot 7=5{,}495\ \mathrm{m^3},$$

$$\rho_{\text{слој}}=\rho_{\text{цврсто}}(1-\phi)=2\cdot(1-0{,}4)=1{,}2\ \mathrm{g/cm^3}=1200\ \mathrm{kg/m^3}.$$

Равенка̄а за дизајн на PBR, преку конверзија и во диференцијален облик (поради примена на солвер за диференцијални равенки) изгледа вака:

$$\frac{dX}{dW} = \frac{(-r_A)}{F_{Ao}}. \tag{3}$$

Равенката (3) ќе се решава во познати граници и за конверзијата и за масата на катализаторот. Тоа што ќе се определува со нејзино решавање е *влезната температура* за која со маса на катализатор $W = 6600$ kg ќе се добие излезна конверзија $X_{\text{излез}} = 0{,}274$! Значи, T_o ќе се нагодува!

Потребен е и *топлински биланс за адијабатска работа* на реакторот:

$$\frac{dT}{dW} = \frac{(-\Delta H_r)(-r_A)}{\sum_{i=1}^{N} F_i C_{P,i}}.$$

Со комбинирање на оваа равенка со равенката за дизајн и со замена на нумерички вредности се добива равенката:

$$\frac{dT}{dW} = \frac{(-\Delta H_r)}{\sum_{1}^{2} F_i C_{P,i}} F_{Ao} \frac{dX}{dW};$$

$$T - T_o = \frac{20800}{20} X \quad \Rightarrow \quad T = T_o + 1040\,X. \tag{4}$$

Заменете во равенката (4) се следниве:

$$C_{P,A} = C_{P,B} = 20 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

$$\Sigma F_i C_{P,i} = F_A \cdot 20 + F_B \cdot 20 = 20 \cdot F_T$$

$$F_T = \text{const.} = F_{Ao} \;\Rightarrow\; \Sigma F_i C_{P,i} = F_{Ao} \cdot 20$$

$$\Delta H_r \equiv \Delta H_r(T) = \Delta H_r(298) + \Delta C_P (T - 298)$$

$$\Delta C_P = C_{P,B} - C_{P,A} = 0$$

$$\Delta H_r(T) = \Delta H_r(298) = -20800 \text{ J/mol}.$$

Во солверот за диференцијални равенки во софтверскиот пакет POLYMATH се внесуваат равенката за дизајн (3), топлинскиот биланс (4) и другите потребни информации: брзинскиот израз (1) заедно со изразот за влезната концентрација и температурните зависности за брзинската и рамнотежната константа, нумеричката вредност за влезниот молски проток на реактантот и почетната и крајната вредност за количината катализатор до која ќе се решава равенката (3). Податокот за влезната температура е тој што ќе се нагодува сѐ додека за W_{final} = 6600 kg не се добие $X_{\text{излез}}$ = 0,274!

Пред да го покажеме решението, со оглед на тоа дека реакцијата е реверзибилна, би било пожелно да знаеме колку $X_{\text{излез}}$ = 0,274 е далеку од адијабатската рамнотежна конверзија! Овој податок можеме да го добиеме од пресекот помеѓу адијабатската операциона линија ($X(T)$ од равенката (4)) и кривата за зависност на рамнотежната конверзија од температурата, $X^*(T)$.

Зависноста $X^*(T)$ ќе ја добиеме со користење на условот за рамнотежа – од брзинскиот израз (1):

$$(-r_A) = \ 0 \ = k_1(T)C_{Ao}^2\left(\frac{T_o}{T}\right)^2\left[(1-X)^2 - \frac{X^2}{K(T)}\right],$$

$$(1-X^*)^2 = \frac{(X^*)^2}{K(T)} \quad \Rightarrow \quad X^* = \frac{\sqrt{K(T)}}{1+\sqrt{K(T)}}. \tag{5}$$

Со помош на солвер за нелинеарни равенки, или на кој било друг начин, се решава равенката (5), односно се пресметуваат рамнотежните конверзии на различни температури. Добиената зависност $X^*(T)$, за поширок интервал на промена на температурата (нешто повисоки температури од излезната за адијабатска работа за да се добие адијабатската рамнотежна коверзија), е прикажана подолу на графикот 3, на кој е поставена и адијабатската операциона линија.

Еве како изгледа решението за адијабатската работа на реакторот добиено со користење на POLYMATH:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
W	0	0	6600	6600
X	0	0	0.2739063	0.2739063
To	527.23	527.23	527.23	527.23
CAo	94.835271	94.835271	94.835271	94.835271

FAo	20	20	20	20
T	527.23	527.23	812.09255	812.09255
K	3.7765372	0.7148898	3.7765372	0.7148898
k	2.142E-08	2.142E-08	2.256E-06	2.256E-06
R	1.926E-04	1.926E-04	0.0036119	0.0036119
Xeq	0.6602489	0.4581448	0.6602489	0.4581448

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] To = 527.23
[2] CAo = 5*(10^4)/To
[3] FAo = 20
[4] T = To+1040*X
[5] K = 145.3*exp(-8.395*(T-298)/T)
[6] k = 0.0125*exp(-7000/T)
[7] R = k*(CAo^2)*((To/T)^2)*(((1-X)^2)-((X^2)/K))
[8] Xeq = (K^0.5)/(1+(K^0.5))

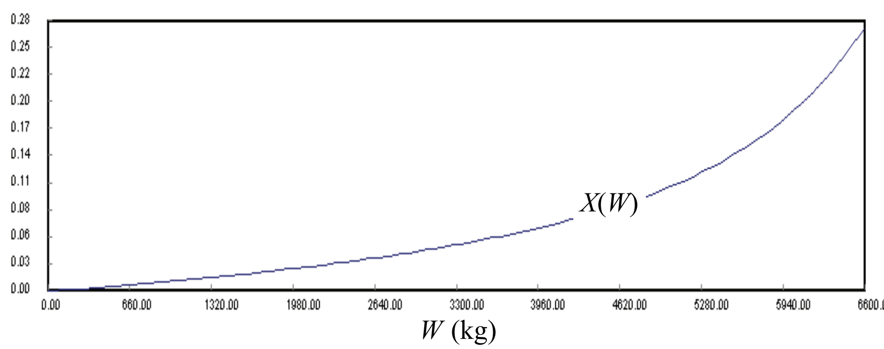


График 1. *Зависност* $X(W)$

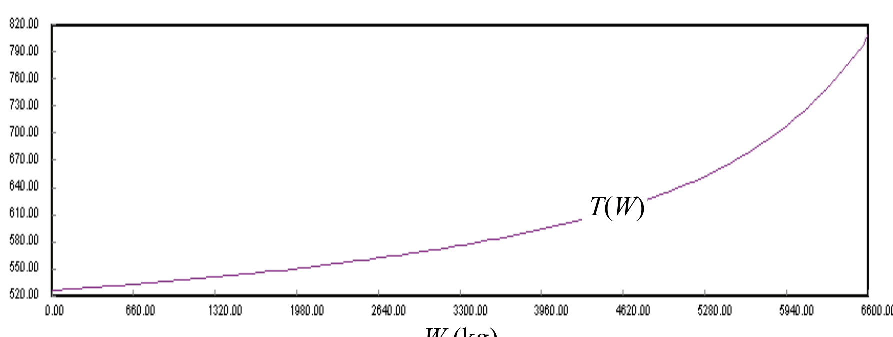


График 2. *Зависност* $T(W)$

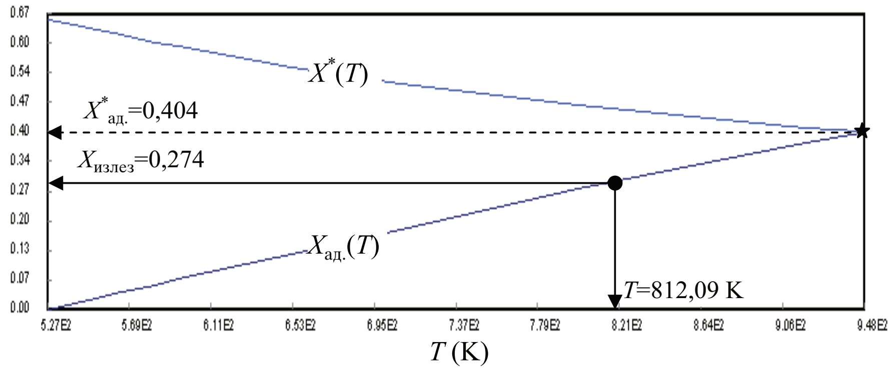


График 3. *Адијабатска оперциона линија,* $X_{ад.}(T)$ *и рамнотежна линија* $X^*(T)$

Како што се гледа од добиените резултати, со адијабатска работа на постојниот реактор и со влезна струја од чист реактант, за да се постигнат 27,4% конверзија, потребно е температурата на влезот во реакторот да биде T_o = 527,23 K. Оваа температура се нагодува со претходно ладење на реактантот кој оригинално е на температура од 625 K. Температурата на излезот од реакторот е $T_{излез}$ = 812,09 K, што е помалку од критичната температура на која катализаторот би се деактивирал, односно би се синтерувал.

Од графикот 3 може да се види дека излезната конверзија од 27,4% не е адијабатската рамнотежна конверзија која се добива во пресекот на кривите $X^*(T)$ и $X_{ад.}(T)$ и изнесува 40,4%.

***Забелешка**:* Ако истиов проблем го решиме со занемарување на промената на волуменскиот проток со промената на температурата, односно со земање дека $T_o/T = 1$ (се појавува во изразите за молските концентрации на реактантот и продуктот и консеквентно во брзинскиот израз – види ја стехиометриската таблица 1), резултатите би биле следниве:

$$W = 6600 \text{ kg}, T_o = 514{,}18 \text{ K},$$

$$X_{излез} = 27{,}4\%, T_{излез} = 799{,}2 \text{ (K)}, X^*_{ад.} = 40{,}4\%.$$

2) Новата варијанта на адијабатската работа на реакторот значи: температурата на реактантот од 625 K, пред да влезе во реакторот, да се снижи со додавање струја ладен воздух. Со оваа операција реактантот ќе се излади без да помине низ претходен топлински разменувач, но, од друга страна, влезната струја ќе биде со пониска влезна концентрација (поради разредувањето со воздух). Сега бараме компромис помеѓу протокот на ладниот воздух и влезната температура за, и во новите услови на влезот, со адијабатска работа со истиот реактор да се постигне излезна конверзија од 27,4%. Ладниот воздух е со температура од 298 K. Во пресметките што следат вредноста на протокот на ладниот воздух се претпоставува! Со таа вредност за протокот се пресметува влезната температура на смесата реактант+воздух и потоа се пресметува што ќе се добие на излезот со постојниот реактор. Постапката се повторува со толку нови претпоставки за вредноста на протокот на ладниот воздух сè додека не се добие излезната конверзија од 27,4%. Разликите од претходната пресметка главно се однесуваат на стехиометријата (концентрациите на реактантот и продуктот) и, консеквентно, на наклонот на адијабатската операциона линија.

Најнапред составуваме нова стехиометриска таблица.

Стехиометриска таблица 2

	F_{io}	$F_i(\xi)$	$F_i(X)$	$C_i(X) = F_i/\upsilon$
A	F_{Ao}	$F_{Ao} - \xi$	$F_{Ao}(1-X)$	$C_{Ao}(1-X)(T_o/T)$
B	0	ξ	$F_{Ao}X$	$C_{Ao}X(T_o/T)$
I	$F_I = \theta_I F_{Ao}$	$F_I = \theta_I F_{Ao}$	$F_I = \theta_I F_{Ao}$	$C_I=\theta_I C_{Ao}(T_o/T)$
Σ	$F_{To}=F_{Ao}(1+\theta_I)$		$F_T =F_{Ao}(1+\theta_I)$	$C_{Ao}(1+\theta_I)(T_o/T)$

$$\theta_I = F_I / F_{Ao};\ \ X = (F_{Ao} - F_A)/F_{Ao} \Rightarrow \xi = F_{Ao}X;$$
$$\upsilon = \upsilon_o (T/T_o);\ \upsilon_o = \upsilon_{o,A} + \upsilon_I .$$

Тоа што е различно од стехиометриската таблица 1 е влезниот волуменски проток и влезната молска концентрација на реактантот. Што се однесува до брзинскиот израз, тој ќе ја задржи истата форма, равенката (1), бидејќи изразите за молските концентрации остануваат исти!

Влезната концентрација на реактантот, во овој случај во смеса со ладниот воздух, ќе зависи од уделот на воздухот и од влезната температура на смесата:

$$C_{Ao}=\frac{y_{Ao}P_o}{RT_o}=\frac{(F_{Ao}/F_{To})\cdot 4{,}1}{0{,}082057\cdot 10^{-3}T_o}=\frac{(1/(1+\theta_I))\cdot 5\cdot 10^4}{T_o}(\mathrm{mol/m^3}) \tag{6}$$

$$P_o(\mathrm{atm});\ T_o(\mathrm{K});\ \ R=0{,}082057\,(\mathrm{m^3 atm})/(\mathrm{kmol\cdot K}).$$

Дополнително, во оваа варијанта на задачата, треба да ја пресметаме температурата на влезната струја (две струи со различни температури):

$$F_I C_{P,I} T_I + F_{Ao} C_{P,A} T_{A,o} = F_{T,o} C_{P,\text{смеса}} T_o$$

$$C_{P,I}=C_{P,A}=C_{P,B}=C_{P,\text{смеса}}\ ;\ F_I=F_{Ao}\theta_I\ ;\ F_{T,o}=F_{Ao}(1+\theta_I)$$

$$T_o=\frac{T_{A,o}+\theta_I T_I}{(1+\theta_I)}=\frac{625+\theta_I\cdot 298}{(1+\theta_I)}\ (\mathrm{K}). \tag{7}$$

Се комбинираат изразите (6) и (7):

$$C_{Ao}=\frac{5\cdot 10^4}{625+\theta_I\cdot 298}\ \mathrm{mol/m^3}. \tag{8}$$

За претпоставен молски проток на ладен воздух се пресметуваат влезната температура на смесата со изразот (7) и влезната концентрација на реактантот со изразот (8). Потоа овие нумерички вредности се користат во изразите за концентрациите и во топлинскиот биланс.

Равенката за дизајн е иста, тоа е равенката (3), и ќе се решава во веќе зададените граници за конверзијата и за масата на катализаторот. Тоа што ќе се определува со нејзино решавање е за кој однос врел реактант/ладен воздух, со масата на катализаторот $W = 6600$ kg, ќе се добие излезна конверзија од $X_{\text{излез}} = 0{,}274$!

Топлинскиот биланс ќе се промени поради промената на вкупниот молски проток на влезот и во реакторот:

$$\frac{dT}{dW}=\frac{(-\Delta H_r)}{\sum_1^3 F_i C_{P,i}}F_{Ao}\frac{dX}{dW},$$

$$C_{P,A} = C_{P,B} = C_{P,I} = 20 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$
$$\Sigma F_i C_{P,i} = F_A \cdot 20 + F_B \cdot 20 + F_I \cdot 20 = 20 \cdot F_T = 20 \cdot F_{Ao}(1+\theta_I)$$
$$\Delta H_r(T) = \Delta H_r(298) = -20800 \text{ J/mol.}$$

$$T - T_o = \frac{20800}{20 \cdot (1+\theta_I)} X \quad \Rightarrow \quad T = T_o + \frac{1040}{(1+\theta_I)} X. \tag{9}$$

Во топлинскиот биланс (9) T_o е вредност која се пресметува согласно со равенката (7)!

Ако сакаме да ја имаме информацијата за волуменскиот проток на влезот во реакторот, но и во која било позиција, ќе ја употребиме релацијата молскиот проток на реактантот, молската концентрација на реактантот и волуменскиот проток:

– влезниот проток на смесата ќе се пресмета со помош на равенката (8):

$$\upsilon_o = \upsilon_{o,A} + \upsilon_{o,I} = \frac{F_{Ao}}{C_{Ao}} = F_{Ao} \frac{(625 + \theta_I \cdot 298)}{5 \cdot 10^4}, \tag{10}$$

– волуменскиот проток во реакторот ќе се пресметува со изразот даден во стехиометриската таблица, каков што е, или со замена со равенките (8) и (7), односно (7) и (10):

$$\upsilon = \upsilon_o \frac{T}{T_o}$$

$$\upsilon = \frac{F_{Ao}}{C_{Ao}} \frac{T}{T_o} = F_{Ao} \frac{(625 + \theta_I \cdot 298)}{5 \cdot 10^4} T \frac{(1+\theta_I)}{(625 + \theta_I \cdot 298)}$$

$$\upsilon = \frac{F_{Ao}}{5 \cdot 10^4}(1+\theta_I)T. \tag{11}$$

На крајот се подготвува програма за солверот за диференцијални равенки од POLYMATH. Таа е слична со решението под 1). Разлика се појавува во дефинирањето на влезните температура и концентрација (равенките (6) и (7), односно (8)), во топлинскиот биланс (сега тоа е равенката (9)), а се внесува и изразот за волуменскиот проток (11). Во оваа варијанта се нагодува вредноста за молскиот проток на ладниот воздух, или односот $\theta_I = F_I/F_{Ao}$, сè додека за $W_{\text{final}} = 6600$ kg не се добие $X_{\text{излез}} = 0{,}274$. Се добива следниов резултат:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
W	0	0	6600	6600
X	0	0	0.273805	0.273805
tetaI	0.2222	0.2222	0.2222	0.2222
To	565.55032	565.55032	565.55032	565.55032
CAo	72.33633	72.33633	72.33633	72.33633
T	565.55032	565.55032	798.53776	798.5377
K	2.7381906	0.7532669	2.7381906	0.7532669
k	5.266E-08	5.266E-08	1.949E-06	1.949E-06
R	2.756E-04	2.756E-04	0.0021888	0.0021888
FAo	20	20	20	20
Xeq	0.6233164	0.4646422	0.6233164	0.4646422
v	0.2764862	0.2764862	0.3903891	0.3903891

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] tetaI = 0.2222
[2] To = (625+tetaI*298)/(1+tetaI)
[3] CAo = 5*(10^4)/To/(1+tetaI)
[4] T = To+(1040/(1+tetaI))*X
[5] K = 145.3*exp(-8.395*(T-298)/T)
[6] k = 0.0125*exp(-7000/T)
[7] R = k*(CAo^2)*((To/T)^2)*(((1-X)^2)-((X^2)/K))
[8] FAo = 20
[9] Xeq = (K^0.5)/(1+(K^0.5))
[10] v = (FAo/50000)*(1+tetaI)*T
```

Коментар за добиениот резултат: Со додавање ладен воздух на влезот во реакторот се избегнува претходно ладење на реактантот во топлински разменувач – една операција и еден уред помалку! Се покажува дека на влезот во реакторот струјата на реактантот треба да се меша со струја ладен воздух со проток $F_I = F_{Ao}$·0,2222 = 20·0,2222 = 4,444 mol/s. Со ова разредување влезната концентрација на реактантот се намалува (72,336 mol/m^3 наспроти 94,835 mol/m^3 за чист реактант со претходно ладење), што имплицира намалување на брзината на реакцијата! Но, од друга страна, влезната температура е повисока (T_o = 565,55 K наспроти T_o = 527,23 K), со што пак се зголемува брзината на реакцијата!

Значи, со оваа варијанта разредувањето се компензира со изведување на реакцијата во подрачјето на повисока температура. Се добивааат следниве резултати (спореди ги сите податоци со податоците добиени со адијабатска работа со чист реактант):

$$\theta_I = 0{,}2222;\ F_I = F_{Ao} \cdot \theta_I = 20 \cdot 0{,}2222 = 4{,}444 \text{ mol/s};\ W = 6600 \text{ kg};$$

$$T_o = 565{,}55 \text{ K};\ C_{Ao} = 72{,}336 \text{ mol/m}^3;\ X_{\text{излез}} = 27{,}4\%,\ T_{\text{излез}} = 798{,}54 \text{ K}.$$

Забелешка: Ако истиов проблем го решиме со занемарување на промената на волуменскиот проток со промената на температурата, односно со земање дека $T_o/T = 1$ (се појавува во изразите за молските концентрации на реактантот и продуктот и консеквентно во брзинскиот израз – види ја стехиометриската таблица 2), резултатите би биле следниве:

$$\theta_I = 0{,}2627;\ F_I = F_{Ao} \cdot \theta_I = 20 \cdot 0{,}2627 = 5{,}254 \text{ mol/s};\ W = 6600 \text{ kg};$$

$$T_o = 556{,}97 \text{ K};\ C_{Ao} = 71{,}1 \text{ mol/m}^3;\ X_{\text{излез}} = 27{,}4\%,\ T_{\text{излез}} = 782{,}83 \text{ K}.$$

3) Во оваа варијанта на задачата ладењето на реактантот ќе се изведува со рамномерно додавање ладен воздух со температура од 298 K по целата должина на реакторот. Работата на реакторот и во оваа варијанта е адијабатска. Сега задачата ја поставуваме вака:

Струјата од чист реактант со температура од 625 K и со молски проток F_{Ao} = 20 mol/s се додава само на влезот во реакторот. Снижувањето на температурата на реактантот се остварува со постепено и рамномерно додавање на ладниот воздух низ доводи за воздух поставени на еднакви растојанија по должината на реакторот. Се определуваме за *10 доводи на воздух.* Првиот довод е на влезот во реакторот. Со ваква распределба на доводите и под претпоставка за клипно течење на реакционата смеса, реакторот можеме да го разгледуваме како да е конфигурирана *серија од 10 мали цевни реактори (сегменти), секој со должина* $L_i = 7/10 = 0{,}7$ *m* и *со маса катализатор* $W_i = 6600/10 = 660$ *kg.* Иако сегментите не се физички одвоени, бидејќи течењето е клипно, секој може да се разгледува како мал идеален реактор со фиксен слој катализатор. Пресметката ќе започне со првиот реактор (сегмент) со претпоставен молски проток на ладниот воздух! Ќе се изведуваат повеќе решенија сè додека за избраниот проток на воздух не се постигне степен на конверзија на реактантот на излезот од десеттиот реактор (сегмент) од 27,4%. Со други зборови, и со вака конфигуриран реактор (серија од десет мали реактори), со иста количина катализатор како во еден голем реактор (решенијата под 1) и 2)), излезната конверзија со адијабатска работа треба да биде 27,4%.

Тоа што треба да се направи пред да се започне со пресметката е да се состави програма за примена на POLYMATH, која ќе се користи сукцесивно. Да видиме како ќе изгледа новата птограма:

а) *Равенка за дизајн* е равенката (3),

$$\frac{dX}{dW} = \frac{(-r_A)}{F_{Ao}}. \tag{3}$$

Оваа равенка ќе се примени за секој сегмент, при што нејзиното интегрирање ќе се изведува за сукцесивни прирасти на конверзијата!

б) Нова стехиометриска таблица не треба да се составува. Изразите за молските концентрации на реактантот и продуктот може да се земат од веќе изведените таблици и да се приспособат за ова решение:

$$\begin{aligned} C_{A,i} &= \frac{F_A(X)}{\upsilon_i} = \frac{F_{Ao}(1-X)}{\upsilon_{o,i}(T/T_{o,i})}, \\ C_{B,i} &= \frac{F_B(X)}{\upsilon_i} = \frac{F_{Ao}X}{\upsilon_{o,i}(T/T_{o,i})}. \end{aligned} \tag{12}$$

Во изразите (12) $\upsilon_{o,i}$ и υ_i се волуменски протоци на влезот во сегментот и во сегментот, додека $T_{o,i}$ е температура на смесата на влезот во сегментот i. Тоа што е различно од решението со еднократно додавање ладен воздух е дека истиот феномен ќе се повторува 10 пати. Имено, влезниот проток на реакционата смеса постојано ќе се зголемува, не само поради зголемување на температурата (адијабатска работа), туку и поради додавање нови количини воздух! Затоа волуменскиот проток на влезот во секој сегмент ќе треба да се пресметува пред да се решава равенката за дизајн. Исто така, и влезната температура и влезната концентрација во секој сегмент ќе бидат различни и ќе бидат податоци што претходно ќе се пресметуваат. За да биде појасно, да видиме што сè треба претходно да се пресмета, на пример, за првиот сегмент. Влезот во првиот сегмент е влез во реакторот, па влезната температура и влезната концентрација за претпоставен проток на воздух, $F_{\text{инерти},i}$, ќе се пресметува вака:

$$F_{\text{инерти},1} = F_{\text{инерти},2} = \ldots = \text{const.} = F_{\text{инерти},i} \equiv F_I$$

$$T_{o,1} = \frac{F_{\text{инерти},1} \cdot C_{P,\text{инерти}} \cdot 298 + F_{Ao,1} \cdot C_{P,A} \cdot 625}{(F_{Ao,1} + F_{\text{инерти},1})C_{P,\text{смеса}}}$$

$$C_{P,\text{инерти}} = C_{P,A} = C_{P,\text{смеса}};\; F_{Ao,1} = F_{Ao};\; F_{To,1} = F_I + F_{Ao};$$

$$T_{o,1} = \frac{F_I \cdot 298 + F_{Ao,1} \cdot 625}{F_{To,1}} \qquad (13_T)$$

$$C_{Ao,1} = \frac{y_{Ao,1}P}{RT_{o,1}} = \frac{(F_{Ao,1}/F_{To,1}) \cdot 4{,}1}{0{,}082057 \cdot 10^{-3} T_{o,1}} = \frac{(F_{Ao,1}/F_{To,1}) \cdot 5 \cdot 10^4}{T_{o,1}} \qquad (13_C)$$

Сега волуменскиот проток на влезот во првиот сегмент (на влезот во реакторот) можеме да го изразиме преку молскиот проток на реактантот и влезната концентрација согласно со изразот (13_C):

$$\upsilon_{o,1} = \frac{F_{Ao,1}}{C_{Ao,1}}. \qquad (14)$$

Се комбинираат изразите (12), (13) и (14) и се добиваат изразите за молските концентрации на реактантот и продуктот во првиот сегмент:

$$C_{A,1} = \frac{F_A(X)}{\upsilon_1} = \frac{F_{Ao}(1-X)}{\upsilon_{o,1}(T/T_{o,1})} = \frac{F_{Ao}}{(F_{Ao,1}/C_{Ao,1})}\frac{(1-X)}{(T/T_{o,1})}$$

$$C_{A,1} = C_{Ao,1}\frac{F_{Ao}}{F_{Ao,1}}\frac{(1-X)}{(T/T_{o,1})}, \qquad (15)$$

$$C_{B,1} = \frac{F_B(X)}{\upsilon_1} = \frac{F_{Ao}X}{\upsilon_{o,1}(T/T_{o,1})} = C_{Ao,1}\frac{F_{Ao}}{F_{Ao,1}}\frac{X}{(T/T_{o,1})} \ . \qquad (15)$$

Значи, за зададен проток на воздух се пресметува влезната температура, потоа со таа температура се пресметува влезната концентрација $C_{Ao,1}$; преку $C_{Ao,1}$ се пресметува влезниот волуменски проток $\upsilon_{o,1}$ и на крајот молските концентрации се изразуваат преку конверзијата!

Изразите (15) се тие со кои се пресметува брзината на реакцијата во првиот сегмент со брзинскиот израз (1). Во секој нареден сегмент влезната температура и концентрација, $T_{o,i}$ и $C_{Ao,i}$, ќе бидат различни, бидејќи температурата ќе се менува и поради континуирано додавање и мешање на реакционата смеса со ладен воздух и поради одвивањето на реакцијата. Од истите причини ќе се менува и влезниот волуменски проток.

в) Ако постапката прикажана со изразите (12) до (15) се повтори за секој нареден сегмент, ќе се произведат општи изрази за сегментот i, кои ќе се пишуваат во програмата за користење на солверот за диференцијални равенки. Притоа треба да се има предвид дека вкупниот број молови на реактантот и продуктот е константен, $F_A + F_B = F_{Ao} = 20\,\text{mol/s}$, и дека специфичните топлини се исти! Се добиваат следниве изрази:

$$\begin{aligned} T_{o,i} &= \frac{F_I \cdot 298 + F_{T,(i-1)} \cdot T_{(i-1)}}{F_{To,i}} \\ F_{To,i} &= (F_A + F_B) + n \cdot F_I = F_{Ao} + n \cdot F_I \\ F_{T,(i-1)} &= F_{To,i} - F_I \end{aligned} \qquad (16)$$

Во изразите (16) $T_{(i-1)}$ е температура на излезот од сегментот (i–1), n е број на сегменти вклучувајќи го и сегментот i.

За молската концентрација на A на влезот во i-тиот сегмент, согласно со изразот (13_C), се добива:

$$C_{Ao,i} = \frac{(F_{Ao,i} / F_{To,i}) \cdot 5 \cdot 10^4}{T_{o,i}}\,, \qquad (17)$$

додека изразите за молските концентрации на реактантот и продуктот во кој било сегмент, согласно со изразите (15) и (17), ќе изгледаат вака:

$$C_{A,i} = C_{Ao,i} \frac{F_{Ao}}{F_{Ao,i}} \frac{(1-X)}{(T/T_{o,i})} = \frac{F_{Ao,i}}{F_{To,i}} \frac{5 \cdot 10^4}{T_{o,i}} \frac{F_{Ao}}{F_{Ao,i}} \frac{(1-X)}{(T/T_{o,i})}$$

$$C_{A,i} = \frac{F_{Ao}}{F_{To,i}} \frac{5 \cdot 10^4}{T_{o,i}} \frac{(1-X)}{(T/T_{o,i})}, \tag{18}$$

$$C_{B,i} = C_{Ao,i} \frac{F_{Ao}}{F_{Ao,i}} \frac{X}{(T/T_{o,i})} = \frac{F_{Ao,i}}{F_{To,i}} \frac{5 \cdot 10^4}{T_{o,i}} \frac{F_{Ao}}{F_{Ao,i}} \frac{X}{(T/T_{o,i})}$$

$$C_{B,i} = \frac{F_{Ao}}{F_{To,i}} \frac{5 \cdot 10^4}{T_{o,i}} \frac{X}{(T/T_{o,i})}. \tag{18}$$

г) *Топлинскиот биланс за адијабатска работа* за секој сегмент се добива со приспособување на равенката (9):

$$(T - T_o)_i = \frac{20800}{F_{T,i}} (X_i - X_{(i-1)}); \; F_{T,i} \equiv F_{To,i};$$

$$T_i = T_{o,i} + \frac{20800}{F_{T,i}} (X_i - X_{(i-1)}). \tag{19}$$

Во равенката (19) $X_{(i-1)}$ и X_i се излезни конверзии од претходниот и од i-тиот сегмент.

Со изведбите прикажани во точките а) до г) ги добивме сите потребни равенки и изрази за составување на програмата за примена на солверот за диференцијални равенки од POLYMATH. 1) Се внесуваат равенките (3) и (19), брзинскиот израз заедно со температурните зависности за брзинската и рамнотежната константа и изразите за молските концентрации на реактантот и продуктот (18), нумеричката вредност за молскиот проток на реактантот на влезот во реакторот (во првиот сегмент), F_{Ao}, и нумеричката вредност за претпоставениот проток на воздухот, F_I. 2) Почнувајќи со првиот сегмент, се внесува вредноста $n = 1$, а за $T_{(i-1)}$ вредноста 625 K. Потоа за секој нареден сегмент овие вредности се заменуваат со решенијата кои ќе се добијат за излезот од претходниот сегмент. 3) Се внесуваат и изразите за вкупниот молски проток и влезната температура (16).

Интегрирањето на равенката (3) за секој сегмент се изведува од $W = 0$ до $W_{\text{final}} = 6600/10 = 660$ kg. Ако со првата претпоставена вредност за F_I на излезот од десеттиот сегмент не се добие $X_{\text{излез}} = 0{,}274$ (поголема или помала вредност), постапката се повторува со друга вредност за F_I.

Програмата во POLYMATH и решенијата за сите 10 сегменти за случајот со проток на ладен воздух низ секој довод (во секој сегмент) од $F_I = 1{,}05$ mol/s, се дадени подолу. Решенијата се добиваат сукцесивно почнувајќи од првиот сегмент. Потоа решенијата за излезните температура и конверзија од првиот сегмент се заменуваат како влезни за вториот сегмент; се добиваат решенијата за излезот од вториот сегмент, кои ќе се употребат за дефинирање на влезот во третиот сегмент, итн., до решението што ќе се добие на излезот од десеттиот сегмент, односно на излезот од реакторот.

Првиот сегмент:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0	0	660	660
X	**0**	**0**	**0.0308271**	**0.0308271**
FAo	20	20	20	20
FI	1.05	1.05	1.05	1.05
n	**1**	**1**	**1**	**1**
FToi	21.05	21.05	21.05	21.05
Toi	608.68884	608.68884	608.68884	608.68884
T	**608.68884**	**608.68884**	**639.14985**	**639.14985**
CB	0	0	2.291281	2.291281
k1	1.266E-07	1.266E-07	2.19E-07	2.19E-07
K	2.0013035	1.6452984	2.0013035	1.6452984
CA	78.046344	72.03548	78.046344	72.03548
R	7.712E-04	7.712E-04	0.0011359	0.0011359

ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user

[1] d(X)/d(t) = R/FAo

Explicit equations as entered by the user
[1] FAo = 20
[2] FI = 1.05
[3] n = 1
[4] FToi = 20+n*FI
[5] Toi = (FI*298+20*625)/FToi
[6] T = Toi+(20800/FToi)*(X-0)
[7] CB = (FAo/FToi)*(5*(10^4)/Toi)*X/(T/Toi)
[8] k1 = 0.0125*exp(-7000/T)
[9] K = 145.3*exp(-8.395*(T-298)/T)
[10] CA = (FAo/FToi)*(5*(10^4)/Toi)*(1-X)/(T/Toi)
[11] R = k1*((CA^2)-((CB^2)/K))

Вториош сеїменш:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0	0	660	660
X	**0.0308**	**0.0308**	**0.0629269**	**0.0629269**
FAo	20	20	20	20
FI	1.05	1.05	1.05	1.05
n	**2**	**2**	**2**	**2**
FToi	22.1	22.1	22.1	22.1
Toi	622.94152	622.94152	622.94152	622.94152
T	**622.94152**	**622.94152**	**653.17863**	**653.17863**
CB	2.2372327	2.2372327	4.3592559	4.3592559
k1	1.647E-07	1.647E-07	2.771E-07	2.771E-07
K	1.8216878	1.5126384	1.8216878	1.5126384
CA	70.400194	64.91562	70.400194	64.91562
R	8.159E-04	8.159E-04	0.0011643	0.0011643

ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user
[1] d(X)/d(t) = R/FAo

Explicit equations as entered by the user
[1] FAo = 20
[2] FI = 1.05
[3] n = 2
[4] FToi = 20+n*FI
[5] Toi = (FI*298+(21.05*639.15))/FToi
[6] T = Toi+(20800/FToi)*(X-0.0308)
[7] CB = (FAo/FToi)*(5*(10^4)/Toi)*X/(T/Toi)
[8] k1 = 0.0125*exp(-7000/T)
[9] K = 145.3*exp(-8.395*(T-298)/T)
[10] CA = (FAo/FToi)*(5*(10^4)/Toi)*(1-X)/(T/Toi)
[11] R = k1*((CA^2)-((CB^2)/K))

Третиот сегмент:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0	0	660	660
X	**0.063**	**0.063**	**0.0959324**	**0.0959324**
FAo	20	20	20	20
FI	1.05	1.05	1.05	1.05
n	**3**	**3**	**3**	**3**
FToi	23.15	23.15	23.15	23.15
Toi	637.07032	637.07032	637.07032	637.07032
T	**637.07032**	**637.07032**	**666.65967**	**666.65967**
CB	4.2717141	4.2717141	6.2159857	6.2159857
k1	2.113E-07	2.113E-07	3.442E-07	3.442E-07
K	1.6664545	1.3999058	1.6664545	1.3999058
CA	63.533272	58.579511	63.533272	58.579511
R	8.507E-04	8.507E-04	0.0011715	0.0011715

ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user
[1] d(X)/d(t) = R/FAo

Explicit equations as entered by the user
[1] FAo = 20
[2] FI = 1.05
[3] n = 3
[4] FToi = 20+n*FI
[5] Toi = (FI*298+(22.1*653.18))/FToi
[6] T = Toi+(20800/FToi)*(X-0.063)
[7] CB = (FAo/FToi)*(5*(10^4)/Toi)*X/(T/Toi)
[8] k1 = 0.0125*exp(-7000/T)
[9] K = 145.3*exp(-8.395*(T-298)/T)
[10] CA = (FAo/FToi)*(5*(10^4)/Toi)*(1-X)/(T/Toi)
[11] R = k1*((CA^2)-((CB^2)/K))

Четвртиот сегмент:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0	0	660	660
X	**0.096**	**0.096**	**0.1290376**	**0.1290376**
FAo	20	20	20	20
FI	1.05	1.05	1.05	1.05
n	**4**	**4**	**4**	**4**
FToi	24.2	24.2	24.2	24.2

Toi	650.66442	650.66442	650.66442	650.66442
T	**650.66442**	**650.66442**	**679.06036**	**679.06036**
CB	6.0967559	6.0967559	7.8522201	7.8522201
k1	2.659E-07	2.659E-07	4.169E-07	4.169E-07
K	1.5351913	1.3071859	1.5351913	1.3071859
CA	57.411118	52.999976	57.411118	52.999976
R	8.699E-04	8.699E-04	0.0011514	0.0011514

ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user
[1] d(X)/d(t) = R/FAo

Explicit equations as entered by the user
[1] FAo = 20
[2] FI = 1.05
[3] n = 4
[4] FToi = 20+n*FI
[5] Toi = (FI*298+(23.15*666.66))/FToi
[6] T = Toi+(20800/FToi)*(X-0.096)
[7] CB = (FAo/FToi)*(5*(10^4)/Toi)*X/(T/Toi)
[8] k1 = 0.0125*exp(-7000/T)
[9] K = 145.3*exp(-8.395*(T-298)/T)
[10] CA = (FAo/FToi)*(5*(10^4)/Toi)*(1-X)/(T/Toi)
[11] R = k1*((CA^2)-((CB^2)/K))

Петтиот сегмент:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0	0	660	660
X	**0.129**	**0.129**	**0.1612948**	**0.1612948**
FAo	20	20	20	20
FI	1.05	1.05	1.05	1.05
n	**5**	**5**	**5**	**5**
FToi	25.25	25.25	25.25	25.25
Toi	663.21394	663.21394	663.21394	663.21394
T	**663.21394**	**663.21394**	**689.8172**	**689.8172**
CB	7.7032622	7.7032622	9.2602992	9.2602992
k1	3.259E-07	3.259E-07	4.896E-07	4.896E-07
K	1.4274671	1.2342062	1.4274671	1.2342062
CA	52.011949	48.151955	52.011949	48.151955
R	8.681E-04	8.681E-04	0.0011012	0.0011012

ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user
[1] d(X)/d(t) = R/FAo

Explicit equations as entered by the user
[1] FAo = 20
[2] FI = 1.05
[3] n = 5
[4] FToi = 20+n*FI
[5] Toi = (FI*298+(24.2*679.06))/FToi
[6] T = Toi+(20800/FToi)*(X-0.129)
[7] CB = (FAo/FToi)*(5*(10^4)/Toi)*X/(T/Toi)
[8] k1 = 0.0125*exp(-7000/T)
[9] K = 145.3*exp(-8.395*(T-298)/T)
[10] CA = (FAo/FToi)*(5*(10^4)/Toi)*(1-X)/(T/Toi)
[11] R = k1*((CA^2)-((CB^2)/K))

Шестиот сегмент:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0	0	660	660
X	**0.161**	**0.161**	**0.1916864**	**0.1916864**
FAo	20	20	20	20
FI	1.05	1.05	1.05	1.05
n	**6**	**6**	**6**	**6**
FToi	26.3	26.3	26.3	26.3
Toi	674.177	674.177	674.177	674.177
T	**674.177**	**674.177**	**698.44606**	**698.44606**
CB	9.0802164	9.0802164	10.435244	10.435244
k1	3.869E-07	3.869E-07	5.55E-07	5.55E-07
K	1.3425382	1.1801285	1.3425382	1.1801285
CA	47.318643	44.003912	47.318643	44.003912
R	8.426E-04	8.426E-04	0.0010235	0.0010235

ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user
[1] d(X)/d(t) = R/FAo

Explicit equations as entered by the user
[1] FAo = 20
[2] FI = 1.05
[3] n = 6
[4] FToi = 20+n*FI
[5] Toi = (FI*298+(25.25*689.82))/FToi
[6] T = Toi+(20800/FToi)*(X-0.161)
[7] CB = (FAo/FToi)*(5*(10^4)/Toi)*X/(T/Toi)
[8] k1 = 0.0125*exp(-7000/T)
[9] K = 145.3*exp(-8.395*(T-298)/T)
[10] CA = (FAo/FToi)*(5*(10^4)/Toi)*(1-X)/(T/Toi)
[11] R = k1*((CA^2)-((CB^2)/K))

Седмиот сегмент:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0	0	660	660
X	**0.1917**	**0.1917**	**0.2199759**	**0.2199759**
FAo	20	20	20	20
FI	1.05	1.05	1.05	1.05
n	**7**	**7**	**7**	**7**
FToi	27.35	27.35	27.35	27.35
Toi	683.07239	683.07239	683.07239	683.07239
T	**683.07239**	**683.07239**	**704.57657**	**704.57657**
CB	10.261198	10.261198	11.415361	11.415361
k1	4.429E-07	4.429E-07	6.056E-07	6.056E-07
K	1.2792042	1.1439166	1.2792042	1.1439166
CA	43.266177	40.478319	43.266177	40.478319
R	7.927E-04	7.927E-04	9.233E-04	9.233E-04

ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user
[1] d(X)/d(t) = R/FAo

Explicit equations as entered by the user
[1] FAo = 20
[2] FI = 1.05
[3] n = 7
[4] FToi = 20+n*FI
[5] Toi = (FI*298+(26.3*698.446))/FToi
[6] T = Toi+(20800/FToi)*(X-0.1917)
[7] CB = (FAo/FToi)*(5*(10^4)/Toi)*X/(T/Toi)
[8] k1 = 0.0125*exp(-7000/T)
[9] K = 145.3*exp(-8.395*(T-298)/T)
[10] CA = (FAo/FToi)*(5*(10^4)/Toi)*(1-X)/(T/Toi)
[11] R = k1*((CA^2)-((CB^2)/K))

Осмиот сегмент:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0	0	660	660
X	**0.22**	**0.22**	**0.2453369**	**0.2453369**
FAo	20	20	20	20
FI	1.05	1.05	1.05	1.05
n	**8**	**8**	**8**	**8**
FToi	28.4	28.4	28.4	28.4

Toi	689.54414	689.54414	689.54414	689.54414
T	**689.54414**	**689.54414**	**708.10078**	**708.10078**
CB	11.234203	11.234203	12.199711	12.199711
k1	4.877E-07	4.877E-07	6.363E-07	6.363E-07
K	1.23598	1.1238793	1.23598	1.1238793
CA	39.830356	37.52664	39.830356	37.52664
R	7.238E-04	7.238E-04	8.118E-04	8.118E-04

ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user
[1] d(X)/d(t) = R/FAo

Explicit equations as entered by the user
[1] FAo = 20
[2] FI = 1.05
[3] n = 8
[4] FToi = 20+n*FI
[5] Toi = (FI*298+(27.35*704.576))/FToi
[6] T = Toi+(20800/FToi)*(X-0.22)
[7] CB = (FAo/FToi)*(5*(10^4)/Toi)*X/(T/Toi)
[8] k1 = 0.0125*exp(-7000/T)
[9] K = 145.3*exp(-8.395*(T-298)/T)
[10] CA = (FAo/FToi)*(5*(10^4)/Toi)*(1-X)/(T/Toi)
[11] R = k1*((CA^2)-((CB^2)/K))

Деветтиот сегмент:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0	0	660	660
X	**0.245**	**0.245**	**0.2672067**	**0.2672067**
FAo	20	20	20	20
FI	1.05	1.05	1.05	1.05
n	**9**	**9**	**9**	**9**
FToi	29.45	29.45	29.45	29.45
Toi	693.47844	693.47844	693.47844	693.47844
T	**693.47844**	**693.47844**	**709.16263**	**709.16263**
CB	11.996314	11.996314	12.79429	12.79429
k1	5.166E-07	5.166E-07	6.458E-07	6.458E-07
K	1.2107998	1.1179497	1.2107998	1.1179497
CA	36.968233	35.087332	36.968233	35.087332
R	6.446E-04	6.446E-04	7.005E-04	7.005E-04

ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user
[1] d(X)/d(t) = R/FAo

Explicit equations as entered by the user
[1] FAo = 20
[2] FI = 1.05
[3] n = 9
[4] FToi = 20+n*FI
[5] Toi = (FI*298+(28.4*708.1))/FToi
[6] T = Toi+(20800/FToi)*(X-0.245)
[7] CB = (FAo/FToi)*(5*(10^4)/Toi)*X/(T/Toi)
[8] k1 = 0.0125*exp(-7000/T)
[9] K = 145.3*exp(-8.395*(T-298)/T)
[10] CA = (FAo/FToi)*(5*(10^4)/Toi)*(1-X)/(T/Toi)
[11] R = k1*((CA^2)-((CB^2)/K))

Десеттиот сегмент:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0	0	660	660
X	**0.267**	**0.267**	**0.2861111**	**0.2861111**
FAo	20	20	20	20
FI	1.05	1.05	1.05	1.05
n	**10**	**10**	**10**	**10**
FToi	30.5	30.5	30.5	30.5
Toi	695.00724	695.00724	695.00724	695.00724
T	**695.00724**	**695.00724**	**708.04036**	**708.04036**
CB	12.595694	12.595694	13.248808	13.248808
k1	5.282E-07	5.282E-07	6.357E-07	6.357E-07
K	1.2012297	1.1242182	1.2012297	1.1242182
CA	34.579189	33.057712	34.579189	33.057712
R	5.618E-04	5.618E-04	5.955E-04	5.955E-04

ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user
[1] d(X)/d(t) = R/FAo

Explicit equations as entered by the user
[1] FAo = 20
[2] FI = 1.05
[3] n = 10
[4] FToi = 20+n*FI
[5] Toi = (FI*298+(29.45*709.162))/FToi
[6] T = Toi+(20800/FToi)*(X-0.267)
[7] CB = (FAo/FToi)*(5*(10^4)/Toi)*X/(T/Toi)
[8] k1 = 0.0125*exp(-7000/T)
[9] K = 145.3*exp(-8.395*(T-298)/T)
[10] CA = (FAo/FToi)*(5*(10^4)/Toi)*(1-X)/(T/Toi)
[11] R = k1*((CA^2)-((CB^2)/K))

Ако пресметката се прошири на наредни 2 сегмента, ќе се добијат следниве резултати:

$$X_{11} = 0{,}302;\ T_{11} = 705{,}1\,\mathrm{K};$$

$$X_{12} = 0{,}316;\ T_{12} = 700{,}73\,\mathrm{K}.$$

Овој резултат покажува дека за дополнителна количина катализатор од W = 660 + 660 = 1200 kg разликата во конверзијата би била само ΔX = 0,316 – 0,286 = 0,03 (3%), додека излезната температура би паднала на 700 K! Ако се продолжи со пресметката, ќе се покаже дека конверзијата незначително ќе се зголемува, температурата ќе опаѓа (ладење со константен проток на воздух наспроти сè помала брзина на реакција и консеквентно побавно ослободување топлина), додека количината на катализаторот постојано ќе се зголемува!

Но да се ограничиме на десетте сегменти со кои е добиена излезната конверзија од 0,286 (ова е нешто малку повеќе од зададената конверзија, X = 0,274). Значи, десет сегменти со количина катализатор W = 10·660 = 600 kg и со молски проток на воздух во секој сегмент $F_{\text{инерти}}$ = 1,05 mol/s, даваат излез како со адијабатска работа со чист претходно изладен реактант или со адијабатска работа со смеса од топол реактант и ладен воздух. Но варијантата на процесот со рамномерно ладење на реакционата смеса се одвива во многу поблаги услови, температурната разлика влез во реакторот (првиот сегмент) излез од реакторот (десеттиот сегмент) е многу потесна (само 100 K) во споредба со првите две варијанти кога таа е околу 250, односно 300 K!

Операционите линии во сите десет (дванаесет) сегменти се дадени на графикот 4: секоја куса линија е адијабатата во поединечен сегмент. Како што се гледа, овој начин на работа на реакторот потсетува на серија адијабатски PBR со меѓуладење или пак на неизотермен PBR со размена на топлина – ладење со константен топлински проток низ ѕидовите на цевката/цевките исполнети со катализатор! На истиот график, за споредба, е претставена и операционата адијабатска линија за решението изведено под 1).

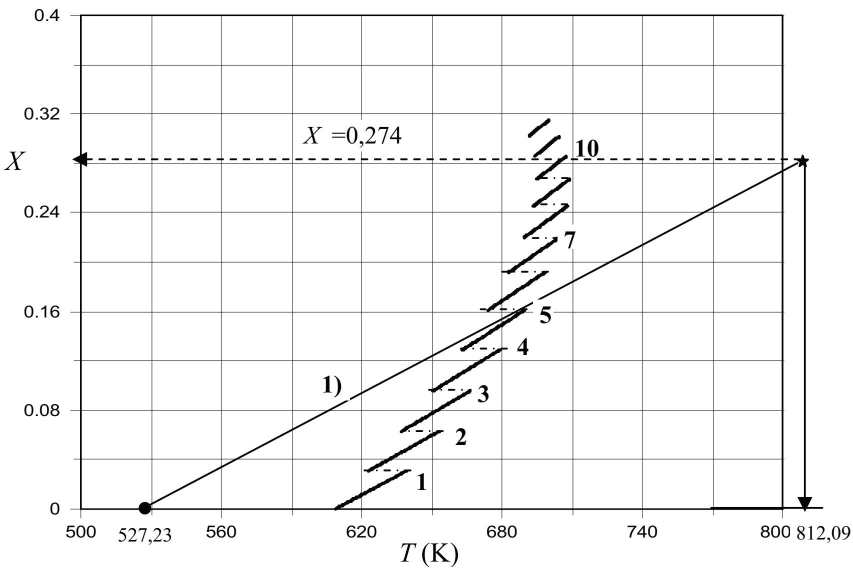


График 4. *Адијабатски операциони линии по сегменти. Адијабатска операциона линија за варијантата под 1)*

За истиот реактор, односно за вкупна количина катализатор $W_{\text{вкупно}}$ = 6600 kg и за адијабатска работа, за варијантата со рамномерно додавање ладен воздух во реакторот беа изведени шест решенија:

F_{Ao} = 20 mol/s; W = 6600 kg					
	n, број на сегменти	F_I (mol/s)	$F_{I,\text{вкупно}}$ (mol/s)	$X_{n,\text{излез}}$	$T_{n,\text{излез}}$ (K)
I	10	1,2	12	0,198	632
II	10	1,1	11	0,252	678
III	**10**	**1,05**	**10,5**	**0,286**	**708**
IV	10	1,0	10	0,326	743
V	4	2,0	8	0,331	778
VI	20	0,5	10	0,386	789

Решенијата од табелата се прикажани и на графикот 5.

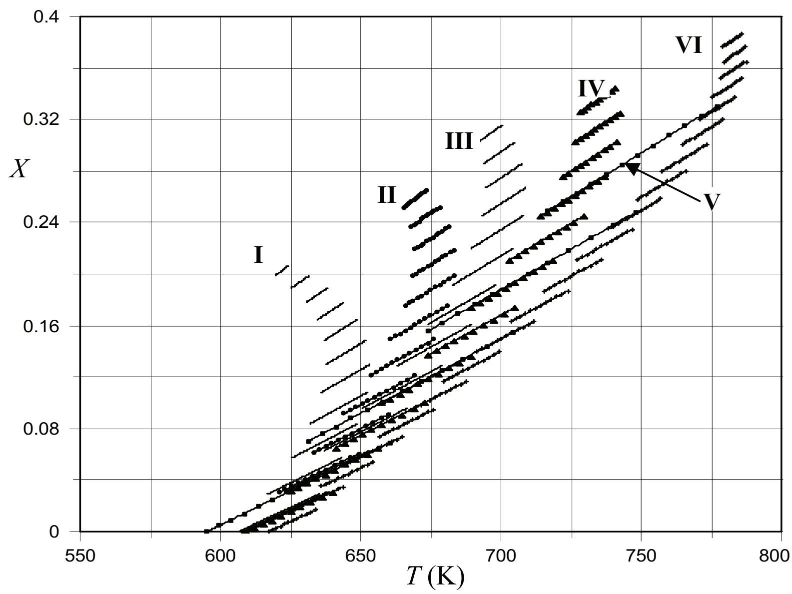


График 5. *Адијаба͞тски о͞перациони линии со͞гласно со решенија͞та дадени во ͞табела͞та*

Заклучно за решенија͞та: 1) Бројот на доводи на воздух, односно бројот на сегменти, има помало влијание на излезниот резултат отколку количината на ладен воздух: споредба на решенијата под реден број IV и VI, односно на решенијата под реден број I до IV. 2) Операционите линии се карактеризираат со повеќе или помалку изразен максимум за температурата: максимумот е најмногу изразен за случајот I, додека операционата линија е најдолга за случајот VI. Произлегува дека големата количина воздух може толку да го излади системот што брзината на реакцијата значително да се намали и зададената излезна конверзија од 27,4% воопшто да не се постигне. 3) Највисока конверзија (под претпоставка дека количината катализатор не е ограничувачки фактор!) би се постигнала во случајот VI. 4) Ако треба да се направи избор на некоја од прикажаните варијанти на адијабатска работа на постојниот реактор со кој треба да се постигне излезен степен на конверзија од 27,4% со даденото ограничување за излезната температура, тогаш веројатно тоа би бил случајот III.

Задача 5

Производство на глуконска киселина во шаржен реактор

Глуконска киселина се произведува со оксидација на глукоза во присуство на ензимот глукооксидаза. Се покажало дека во двофазниот систем, раствор на глукоза и кислород во гасна фаза, реакцијата се одвива во течната фаза и дека брзината на реакцијата ја следи Michaelis-Menten-овата кинетика,

$$C_6H_{12}O_6 + 0{,}5O_2 \rightarrow C_6H_{12}O_7$$

$$(G \ + 0{,}5O_2 \rightarrow \ P)$$

$$r_P = (-r_S) = \frac{V_{\max} C_G}{K_m + C_G} \tag{1}$$

Бидејќи во системот се присутни два супстрата, глукоза и кислород, Michaelis-Menten, односно параметрите M-M 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 глукоза во услови кога концентрацијата на кислородот (преку неговиот парцијален притисок) се одржува константна, а концентрацијата на глукозата е ниска. Равенката (1) се упростува на

$$r_P = (-r_G) = k\, C_G \text{ (mol/l)/h.} \tag{2}$$

Во равенката (2) C_G е молска концентрација на глукоза 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 смеело 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 кислородот (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) Со повременото и во еднакви временски интервали додавање глукоза работата на реакторот е шаржна со неколку циклуси во континуитет. 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 во целина сепак ја прави шаржна.

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 $V_{\max} = 5{,}8 \cdot 10^{-5}$ (mol/l)/h и $K_m = 3{,}6 \cdot 10^{-3}$ mol/l ,

б) на почетокот реакторот да се наполни со раствор со 0,35 мола глукоза,

в) на секои 144 часа, во текот на 30 дена, во реакторот ќе се додава свежа глукоза во цврста фаза во количина од 0,28 мола.

Решение:

1) За решавање на оваа задача 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:

$$-\frac{dC_G}{dt} = k\,C_G\,. \tag{3}$$

Равенката (3) треба да се решава за секој интервал на додавање свежа глукоза, односно за секој циклус на шаржната работа на реакторот. 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:

$$t = 0,\ C_{Go} = \frac{n_{Go}}{V} = \frac{0{,}05\,\mathrm{mol}}{100\,\mathrm{lit.}} = 0{,}0005\,\mathrm{mol/l} = 5 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{mol/l} \equiv C_{Go,1}\,.$$

Решението на равенката (3) е:

$$C_{G,1} = C_{Go,1} \exp(-k\,t)\,. \qquad (4)$$

Концентрациите на глукозата и глуконската киселина на крајот од првиот циклус (t = 144 h) се:

$$C_{G,1} = 5 \cdot 10^{-4} \exp(-0{,}016 \cdot 144) = 4{,}99 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{mol/l}$$

$$C_{P,1} = -(\Delta C_G)_1 = C_{Go,1} - C_{G,1} = 5 \cdot 10^{-4} - 4{,}99 \cdot 10^{-5}$$

$$C_{P,1} = 45{,}01 \cdot 10^{-5} \equiv 4{,}5 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{mol/l}$$

Вториот интервал, или циклус, започнува во времето $t_{o,2}$=144 h и трае до t_2=288 h. Решението на равенката (3) е:

$$C_{G,2} = C_{Go,2} \exp[-k\,(t_2 - t_{o,2})] = C_{Go,2} \exp(-k \cdot 144)\,. \qquad (5)$$

Во равенката (5) $C_{Go,2}$ е концентрација на глукозата 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:

$$C_{Go,2} = C_{G,1} + \frac{n_{G,\text{додадена}}}{V} = 4{,}99 \cdot 10^{-5} + \frac{0{,}045}{100} = 4{,}999 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{mol/l}.$$

За концентрациите на глукозата и глуконската киселина на крајот од вториот циклус (t = 288 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 $t_{o,3}$ = 288 h и трае до t_3= 432 h. Решението на равенката (3) е:

$$C_{G,3} = C_{Go,3} \exp[-k\,(t_3 - t_{o,3})] = C_{Go,3} \exp(-k \cdot 144)\,. \tag{6}$$

Концентрацијата на глукозата 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 глукоза:

$$C_{Go,3} = C_{G,2} + \frac{n_{G,\text{додадена}}}{V} = 4{,}99 \cdot 10^{-5} + \frac{0{,}045}{100} = 4{,}999 \cdot 10^{-4}\,\text{mol/l}\,.$$

За концентрациите на глукозата и глуконската киселина на крајот од третиот циклус (t = 432 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., сѐ 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.

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 глукоза.

Т а б е л а 1

Интервал (циклус)	Почеток на циклус			Крај на циклус		
	$t_{o,i}$ (h)	$10^4 C_{Go,i}$ (mol/l)	$10^4 C_{Po,i}$ (mol/l)	t_i (h)	$10^5 C_{G,i}$ (mol/l)	$10^4 C_{P,i}$ (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

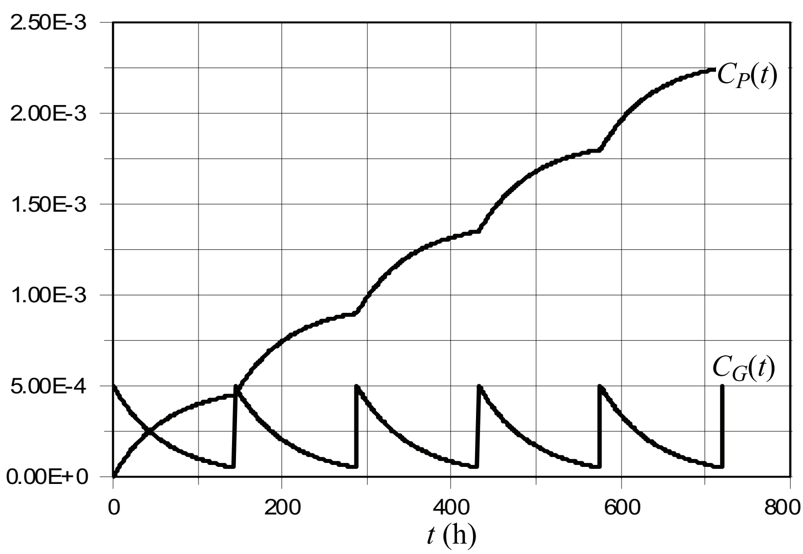


График 1. *Решението под 1)*

2) За решавање на овој дел од задачава ќе ја користиме равенката за дизајн на шаржен реактор со Michaelis-Menten-овата кинетика:

$$-\frac{dC_S}{dt} = \frac{V_{\max} C_S}{K_m + C_S}.$$

Применета на глукозата и со внесени зададените податоци за параметрите М-М, оваа равенка ќе биде подготвена за решавање,

$$-\frac{dC_G}{dt} = \frac{5{,}8 \cdot 10^{-5} C_G}{3{,}6 \cdot 10^{-3} + C_G}. \tag{7}$$

Равенката (7) се решава за секој интервал на додавање свежа глукоза. Исто како во првиот дел од оваа задача, бројот на интервали во текот на 30 дена е 5, но на почетокот во реакторот се додаваат 0,35 мола глукоза, а на секои наредни 144 часа се додаваат по 0,28 мола свежа глукоза.

Решението на равенката (7) за почетен услов

$$t = 0, \quad C_G = C_{Go},$$

е равенката:

$$t = \frac{K_m}{V_{\max}} \ln\left(\frac{C_{Go}}{C_G}\right) + \frac{(C_{Go} - C_G)}{V_{\max}}. \tag{8}$$

Равенките (7) и (8) ќе се употребат за пресметување на почетните и крајните концентрации на глукозата 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 глукозата 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*.

И во случајов со кинетиката М-М зависноста $C_G(t)$ изгледа како запците од пила, но во секој циклус таа 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 концентрацијата на глукозата и, се разбира, различните кинетики. Да се потсетиме дека брзинската константа во линеарната кинетика е земена како однос на параметрите М-М:

$$k = V_{\max} / K_m = 0{,}016\ \text{h}^{-1} \equiv 5{,}8 \cdot 10^{-5} / 3{,}6 \cdot 10^{-3},$$

што е сосема оправдано со оглед на фактот дека $K_m \gg C_G$. Ова се покажа со решението под 1 (K_m = 3,6·10^{-3} mol/l наспроти концентрацијата на глукоза, C_G = 0,0005 до 0,00005 mol/l).

Т а б е л а 2

Интервал (циклус)	Почеток на циклус			Крај на циклус		
	$t_{o,i}$ (h)	$C_{Go,i}$ (mol/l)	$C_{Po,i}$ (mol/l)	t_i (h)	$C_{G,i}$ (mol/l)	$C_{P,i}$ (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

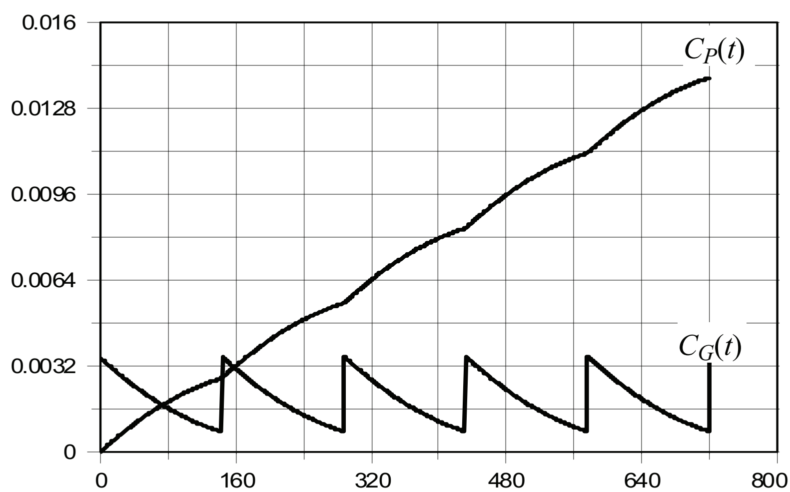


График 2. *Решението под 2)*

Задача 6

Хлорирање на бензен во полушаржен реактор

Хлорирањето на бензен се одвива во полушаржен реактор во течна фаза, изотермно на температура $T = 55\ ^{o}C$. Во реакторот со работен волумен $V = 5$ литри бензенот се додава шаржно со концентрација C_{Bo} = 11,28 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 хлорираните 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:

$$C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow{k_1} C_6H_5Cl + HCl; \qquad (B + C \rightarrow M + A)$$

$$C_6H_5Cl + Cl_2 \xrightarrow{k_2} C_6H_4Cl_2 + HCl; \qquad (M + C \rightarrow D + A)$$

$$C_6H_4Cl_2 + Cl_2 \xrightarrow{k_3} C_6H_3Cl_3 + HCl; \qquad (D + C \rightarrow T + A)$$

$$(-r_{B,1}) \equiv (-r_B) = k_1 C_B C_C \ \text{(mol/l)/s}; \quad k_1 = 0{,}00884\ \text{(l/mol)/s}$$

$$(-r_{M,2}) = k_2 C_M C_C \ \text{(mol/l)/s}; \quad k_2 = k_1 / 8$$

$$(-r_{D,3}) = k_3 C_D C_C \ \text{(mol/l)/s}; \quad k_3 = k_2 / 30$$

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 изберат равенките на база на молската концентрација. За шаржен реактор тоа се молски биланси како равенката (41) применета за V = const. За континуирано додаваниот хлор молскиот биланс е диференцијална равенка за нестационарен CSTR како равенката (85).

Равенките на молските биланси за бензенот и хлорираните продукти се како што следи:

$$\frac{dC_B}{dt} = r_B = \sum_j r_{B,j} \tag{1}$$

$$\frac{dC_M}{dt} = r_M = \sum_j r_{M,j} \tag{2}$$

$$\frac{dC_D}{dt} = r_D = \sum_j r_{D,j} \tag{3}$$

$$\frac{dC_T}{dt} = r_T = \sum_j r_{T,j} \tag{4}$$

Равенката на молскиот биланс на хлор е:

$$F_{Co} - F_C + r_C V = \frac{dn_C}{dt} = \frac{d(C_C V)}{dt}. \tag{85}$$

За V = const. и F_C = 0 се добива:

$$\frac{dC_C}{dt} = \frac{F_{Co}}{V} + r_C = \frac{F_{Co}}{V} + \sum_j r_{C,j} \; . \tag{5}$$

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:

$$t = 0:\ C_{Bo} = 11{,}28 \text{ mol/l};\ C_{Mo} = C_{Do} = C_{To} = C_{Co} = 0\,. \tag{6}$$

Нето-брзините на индивидуален учесник се дефинираат согласно со релацијата на брзините (40) и изразот за нето-брзина (38):

$$r_B = \sum_j r_{B,j} = r_{B,1} = -k_1 C_B C_C \tag{7}$$

$$r_M = \sum_j r_{M,j} = r_{M,1} + r_{M,2}$$

$$r_{M,1} = \frac{\nu_{M,1}}{\nu_{B,1}} r_{B,1} = -r_{B,1} = k_1 C_B C_C\ ;\ r_{M,2} = -k_2 C_M C_C$$

$$r_M = k_1 C_B C_C - k_2 C_M C_C \tag{8}$$

$$r_D = \sum_j r_{D,j} = r_{D,2} + r_{D,3}$$

$$r_{D,2} = \frac{\nu_{D,2}}{\nu_{M,2}} r_{M,2} = -r_{M,2} = k_2 C_M C_C\ ;\ r_{D,3} = -k_3 C_D C_C$$

$$r_D = k_2 C_M C_C - k_3 C_D C_C \tag{9}$$

$$r_T = \sum_j r_{T,j} = r_{T,3} = \frac{\nu_{T,3}}{\nu_{D,3}} r_{D,3} = -r_{D,3} = k_3 C_D C_C \tag{10}$$

$$r_C = \sum_j r_{C,j} = r_{C,1} + r_{C,2} + r_{C,3}$$

$$r_{C,1} = \frac{\nu_{C,1}}{\nu_{B,1}} r_{B,1} = r_{B,1} = -k_1 C_B C_C$$

$$r_{C,2} = \frac{\nu_{C,2}}{\nu_{M,2}} r_{M2} = r_{M,2} = -k_2 C_M C_C$$

$$r_{C,3} = \frac{\nu_{C,3}}{\nu_{D,3}} r_{D,3} = r_{D,3} = -k_3 C_D C_C$$

$$r_C = -(k_1 C_B C_C + k_2 C_M C_C + k_3 C_D C_C) \qquad (11)$$

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:

$$\frac{dC_B}{dt} = -k_1 C_B C_C$$

$$\frac{dC_M}{dt} = k_1 C_B C_C = k_2 C_M C_C$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_2 C_M C_C - k_3 C_D C_C \qquad (12)$$

$$\frac{dC_T}{dt} = k_3 C_D C_C$$

$$\frac{dC_C}{dt} = \frac{F_{Co}}{V} - (k_1 C_B C_C + k_2 C_M C_C + k_3 C_D C_C)$$

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 диференцијални равенки (12), ќе ја составиме стехиометриската таблица што е дадена подолу.

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	$n_A = \xi_1 + \xi_2 + \xi_3$	
$\xi_3 = n_T;\ \xi_2 = n_D + \xi_3 = n_D + n_T;\ \xi_1 = n_M + \xi_2 = n_M + n_D + n_T.$			

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!

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 внесени и: 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
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 (RKF45)

Differential equations as entered by the user

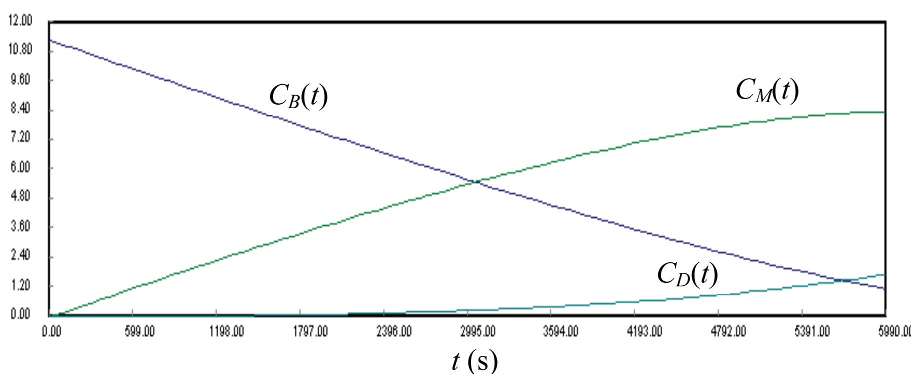
[1] d(Cb)/d(t) = -k1*Cb*Cc
[2] d(Cm)/d(t) = k1*Cb*Cc-k2*Cm*Cc
[3] d(Cd)/d(t) = k2*Cm*Cc-k3*Cd*Cc
[4] d(Ct)/d(t) = k3*Cd*Cc
[5] d(Cc)/d(t) = (Fco/V)-(k1*Cc*A)

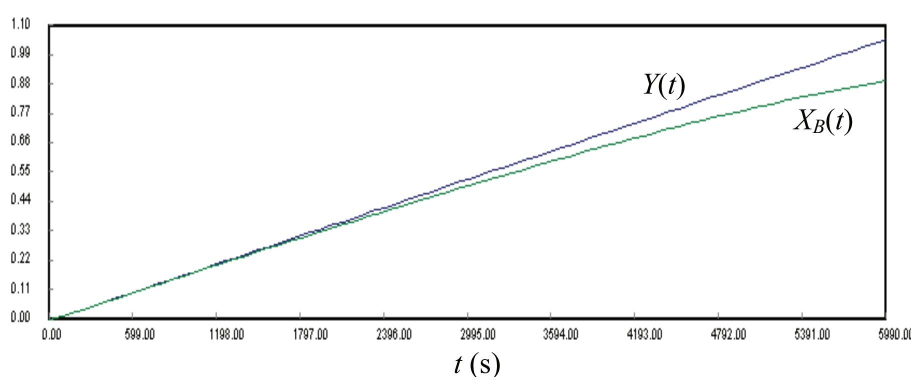
Explicit equations as entered by the user

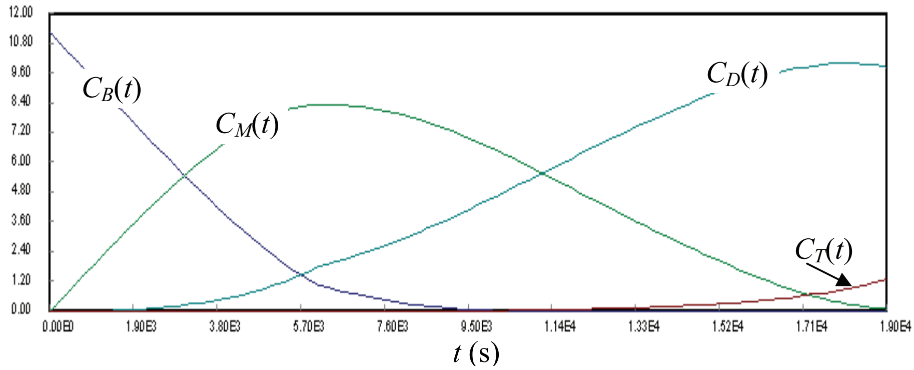
[1] k1 = 0.00884
[2] k2 = 0.00884/8
[3] k3 = 0.00884/8/30

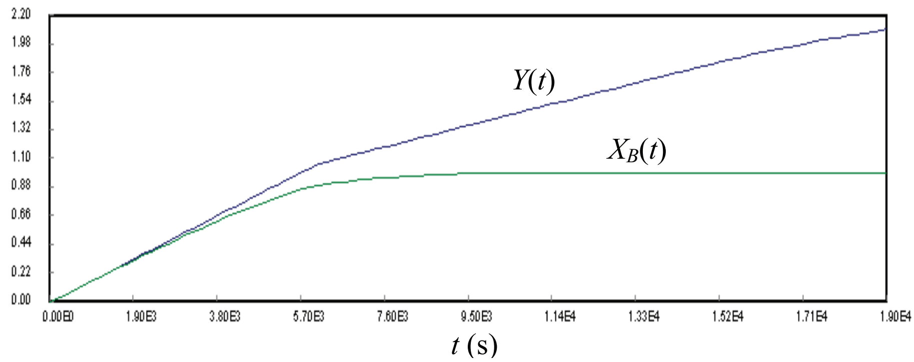
```
Fco = if (t<6000) then (0.01) else (0.005)
nc = Fco*t
V = 5
nb = Cb*V
A = Cb+(Cm/8)+(Cd/8/30)
na = (Cm+(2*Cd)+(3*Ct))*V
Y = (Cm+(2*Cd)+(3*Ct))*V/11.28/V
Xb = (11.28-Cb)/11.28
SMD = Cm/(Cd+0.0000001)
SMT = Cm/(Ct+0.0000001)
SDT = Cd/(Ct+0.0000001)
```

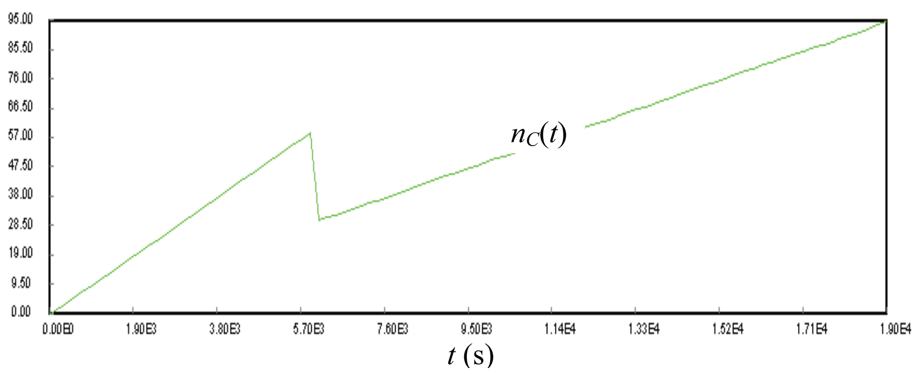
На сликите што следат се прикажани: 1) временската промена на молските концентрации на бензенот и хлорираните продукти (за t = 5990 s и 19000 s) и 2) временската промена на конверзијата на бензен, потрошувачката на хлор Y и вкупно додадената количина хлор (за t = 5990 s и 19000 s).











Анализа на добиените резултати:

1) Времето за кое се постигнува максимална концентрација на монохлорбензенот од $C_{M,\max}$ = 8,38 mol/l е t = 6090 s =1,69 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 формираниот монохлорбензен се троши понатаму, за сметка на што се создаваат нови количини дихлорбензен. Максимумот на кривата $C_D(t)$ се појавува на t = 18090 s = 5,025 h. Во ова време концентрацијата на дихлорбензенот е $C_{D,\max}$ = 10,028 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 монохлорбензенот. 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 (t = 44000 s = 12,22 h) би се постигнал и максимум на кривата на трихлорбензенот со концентрација колку и почетната на бензенот ($C_{T,\max} = C_{Bo}$ = 11,28 mol/l)!

Задача 7

Каталитичка оксидација на SO_2 во SO_3 во производството на сулфурна киселина. Адијабатски PBR

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 оваа задача 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 задачата:

Влезна смеса:

– состав: 7,8 mol% SO_2; 10,8 mol% O_2; 81,4 mol % N_2;

– проток: F_{To} = 55000 kg/h = 55000/31,24* = 1760 kmol/h;

– температура: T_o = 415 °C = 688 K и 450 °C = 723 K;

– притисок: P_o = 1 atm;

* Молекулската маса на влезната смеса е пресметана согласно со дефиницијата: $M_{\text{смеса}} = \Sigma y_{io} M_i = 31{,}24$.

Кинетика: Брзинскиот израз е добиен за притисок $P = 1\,\text{atm}$, во температурен интервал ΔT = 700–860 K, и за состав како на влезната смеса. Стехиометријата и брзинскиот израз се:

$$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{V_2O_5} SO_3$$

$$A + \frac{1}{2}B \xrightarrow{V_2O_5} C$$

$$(-r_{SO_2}) = \frac{k_1 p_{O_2} p_{SO_2}\left(1 - \dfrac{p_{SO_3}}{K_P p_{SO_2} p_{O_2}^{0,5}}\right)}{22{,}414(1 + K_2 p_{SO_2} + K_3 p_{SO_3})^2}\ (\text{kmol/(kg}_{\text{кат}}\text{h))}$$

$$(-r_A) = \frac{k_1 p_A p_B\left(1 - \dfrac{p_C}{K_P p_A p_B^{0,5}}\right)}{22{,}414(1 + K_2 p_A + K_3 p_C)^2}\ \ (\text{kmol/(kg}_{\text{кат}}\text{h))} \qquad (1)$$

Во брзинскиот израз (1) парцијалните притисоци се изразуваат во (atm), а температурните зависности на константите се:

$$k_1 = \exp(12{,}16 - \frac{5473}{T}); \qquad K_P = \exp(\frac{11300}{T} - 10{,}68);$$

$$K_2 = \exp(-9{,}953 + \frac{8619}{T}); \ \ K_3 = \exp(-71{,}745 + \frac{52596}{T}); \ \ T(\text{K}).$$

Топлина на реакцијата и топлински капацитети:

$$\Delta H_r(T) = -97500 \text{ kJ/kmol}$$

$$\widetilde{C}_{P,SO_2} = 51{,}0 \text{ kJ/(kmol}\cdot\text{K)}; \ \widetilde{C}_{P,SO_3} = 75{,}5 \text{ kJ/(kmol}\cdot\text{K)};$$

$$\widetilde{C}_{P,O_2} = 33{,}0 \text{ kJ/(kmol}\cdot\text{K)}; \ \widetilde{C}_{P,N_2} = 30{,}5 \text{ kJ/(kmol}\cdot\text{K)}.$$

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. Двете равенки претставуваат зависности на конверзијата и температурата надолж катализаторскиот слој:

$$\frac{dX}{dW} = \frac{(-r_A)}{F_{Ao}} = F_1(X,T) \tag{2}$$

$$\frac{dT}{dW} = \frac{(-r_A)(-\Delta H_r^o)}{F_{Ao}(\Sigma\theta_i C_{Pi} + \Delta C_P X)} = F_2(X,T) \tag{3}$$

За овие две равенки да можат симултано да се решат, потребно е сите вклучени величини во нив да се изразат преку конверзија и температура.

За *равенката на молскиот биланс*, односно брзинскиот израз во него, потребни се изразите за парцијалните притисоци преку конверзија. Нема да составуваме стехиометриска таблица! Ќе ги направиме следниве изведби:

$$p_i = y_i P = \frac{F_i(X)}{F_T(X)} P;$$

$$y_{Ao} = 0{,}078; \quad y_{Bo} = 0{,}108; \quad y_I = 0{,}814;$$

$$\varepsilon = y_{Ao}\frac{\Sigma\nu_i}{(-\nu_A)} = 0{,}078\frac{1-1-0{,}5}{1} = 0{,}039;$$

$$X = \frac{F_{Ao} - F_A}{F_{Ao}}; \; F_i(X) = F_{Ao}(\theta_i + \nu_{i/A}X); \; \theta_i = \frac{F_{io}}{F_{Ao}}; \; \nu_{i/A} = \frac{\nu_i}{(-\nu_A)};$$

$$F_{To} = F_{Ao}\Sigma\theta_i = F_{Ao}(1 + (0{,}108/0{,}078) + (0{,}814/0{,}078))$$

$$= F_{Ao}(1 + 1{,}384 + 10{,}436) = 12{,}82 F_{Ao};$$

$$F_T(X) = \Sigma F_i(X) = F_{To} + F_{Ao}\frac{\Sigma\nu_i}{(-\nu_A)}X = F_{Ao}(12{,}82 - 0{,}5X);$$

$$F_{Ao} = y_{Ao}F_{To} = 0{,}078 \cdot 1760 = 137{,}28 \text{ kmol/h};$$

$$F_{Bo} = y_{Bo}F_{To} = 0{,}108 \cdot 1760 = 190{,}08 \text{ kmol/h};$$

$$F_I = y_I F_{To} = 0{,}814 \cdot 1760 = 1432{,}64 \text{ kmol/h}.$$

Зависностите на парцијалните притисоци од конверзијата се:

$$p_i = y_i P = \frac{F_i(X)}{F_T(X)} P; \quad P = 1 \text{atm};$$

$$p_A = \frac{F_A(X)}{F_T(X)} P = \frac{F_{Ao}(1-X)}{F_{Ao}(12{,}82 - 0{,}5X)} 1 = 0{,}078\frac{(1-X)}{(1-0{,}039X)};$$

$$p_B = \frac{F_B(X)}{F_T(X)} P = \frac{F_{Ao}(1{,}384 - 0{,}5X)}{F_{Ao}(12{,}82 - 0{,}5X)} 1 = 0{,}108 \frac{(1 - 0{,}361X)}{(1 - 0{,}039X)};$$

$$p_C = \frac{F_C(X)}{F_T(X)} P = \frac{F_{Ao} X}{F_{Ao}(12{,}82 - 0{,}5X)} 1 = \frac{0{,}078 \cdot X}{(1 - 0{,}039X)}.$$

Равенката на топлинскиот 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:

$$\frac{dT}{dW} = \frac{F_{Ao} \dfrac{dX}{dW} (-\Delta H_r^o)}{F_{Ao}(\Sigma \theta_i \widetilde{C}_{Pi} + \Delta \widetilde{C}_P X)} \; ;$$

$$T = T_o + \frac{(-\Delta H_r)}{(\Sigma \theta_i \widetilde{C}_{Pi} + \Delta \widetilde{C}_P X)} X \; . \tag{4}$$

Вредностите за $\Sigma \theta_i \widetilde{C}_{Pi}$ и $\Delta \widetilde{C}_P$ се:

$$\theta_A = 1; \; \theta_B = (10{,}8/7{,}8) = 1{,}384; \; \theta_C = 0; \; \theta_I = (81{,}4/7{,}8) = 10{,}436;$$

$$\Sigma \theta_i \widetilde{C}_{P,i} = 51{,}0 + \frac{10{,}8}{7{,}8} 33{,}0 + \frac{81{,}4}{7{,}8} 30{,}5 = \; 415 \text{ kJ/(kmol} \cdot \text{K)};$$

$$\Delta \widetilde{C}_P = -51{,}0 - 0{,}5 \cdot 33{,}0 + 75{,}5 = 8{,}0 \text{ kJ/(kmol} \cdot \text{K)}.$$

Овие вредности се заменуваат во равенката на топлинскиот биланс (4):

$$T = T_o + \frac{-(-97500)}{(415 + 8 \cdot X)} \equiv T_o + 235X \; . \tag{5}$$

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 го избереме 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 $T = 688$ K.

Првиот реактор, односно првиот слој катализатор:

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

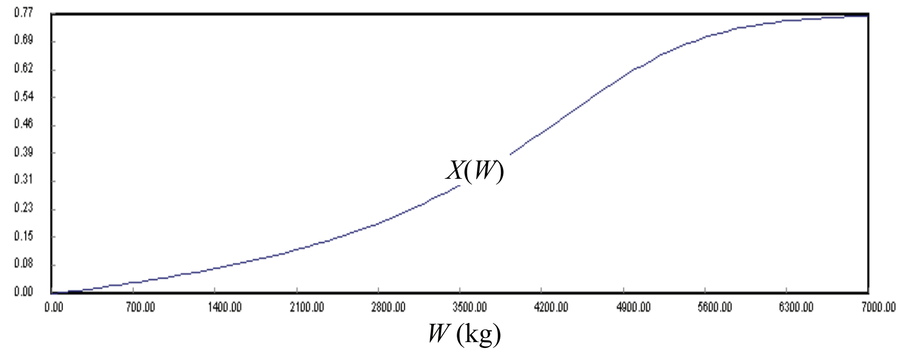
```
[1] d(X)/d(W) = R/Fao
```

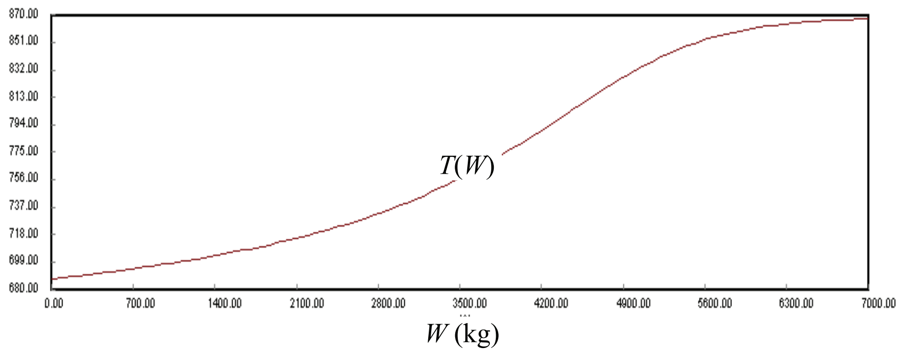
Explicit equations as entered by the user

```
[1] T = 688+235*X
[2] Pso3 = 0.078*X/(1-0.039*X)
[3] K = exp(-10.68+(11300/T))
[4] Fao = 137.28
[5] Po2 = 0.108*(1-0.0361*X)/(1-0.039*X)
[6] Pso2 = 0.078*(1-X)/(1-0.039*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*Po2*Pso2*A/22.414/((1+K2*Pso2+K3*Pso3)^2)
```

Како што се гледа, *првиот реактор, односно првиот слој, би требало да биде со најмногу $W_1 = 7000$ kg катализатор*! 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 изберат вредности подалеку од платото. Изборот е следниот:

– *излезна конверзија*: $X_1 = 0{,}74$
– *излезна температура*: $T_1 = 862$ K
– *количина катализатор*: $W_1 = 6000$ kg





Вториот реактор, односно вториот слој катализатор:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
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

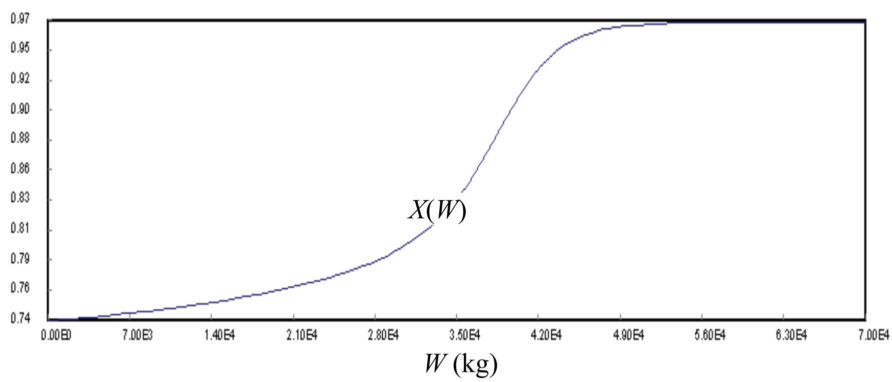
ODE Report (RKF45)

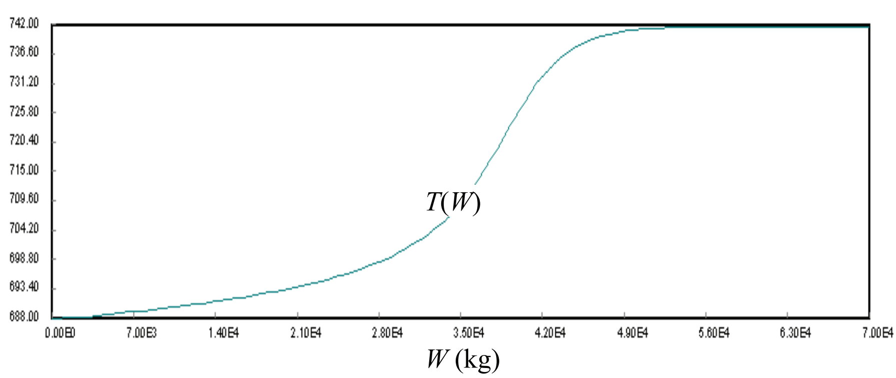
Differential equations as entered by the user

[1] d(X)/d(W) = R/Fao

Explicit equations as entered by the user

[1] T = 688+235*(X-0.74)
[2] Pso3 = 0.078*X/(1-0.039*X)
[3] K = exp(-10.68+(11300/T))
[4] Fao = 137.28
[5] Po2 = 0.108*(1-0.0361*X)/(1-0.039*X)
[6] Pso2 = 0.078*(1-X)/(1-0.039*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*Po2*Pso2*A/22.414/((1+K2*Pso2+K3*Pso3)^2)





Од добиените резултати, особено од графичката презентација, се гледа дека и за *вториот реактор, односно вториот слој катализатор*, 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 температура*: $T_2 = 730$ K
– *количина катализатор*: $W_2 = 41000$ kg

Сега пресметката ја повторуваме со влезна температура 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:

$T_o = 688$ K: $X_1 = 0{,}74$; $T_1 = 862$ K; $W_1 = 6000$ kg
$X_2 = 0{,}92$; $T_2 = 730$ K; $W_2 = 41000$ kg
$W_{вкупно} = 47000$ kg

$T_o = 723$ K: $X_1 = 0{,}7$*; $T_1 = 887{,}5$ K; $W_1 = 3700$ kg
$X_2 = 0{,}92$; $T_2 = 774{,}5$ K; $W_2 = 6000$ kg
$W_{вкупно} = 9700$ kg

За очекување беше потребната количина катализатор да биде пониска за адијабатска работа со повисока влезна температура! Но толку ли значајна разлика?

Реакционен план и графичко претставување на адијабатските операциони 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 *реакциониот план* за оваа реакција и потоа ги внесуваме операционите адијабатски линии.

* Избрана е конверзијата X_1 = 0,7 за излез од првиот слој, бидејќи адијабатската рамнотежна конверзија е $X^*_{адијабатска} \sim 0{,}711$!

Реакциониот план претставува график $X–T$ во кој се цртаат рамнотежната линија $X^*(T)$ и параметарските линии за константна брзина на реакција $(-r_A)$ = 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.

Реакциониот план за оксидацијата на SO_2 во SO_3 е добиен со примена на софтверскиот пакет *E-Z Solve*. Пресметката е направена за истите услови со кои е дефинирана влезната смеса во разгледуваниот реактор конвертор. Во реакциониот план потоа се нацртани адијабатските операциони линии. Еве како изгледа:

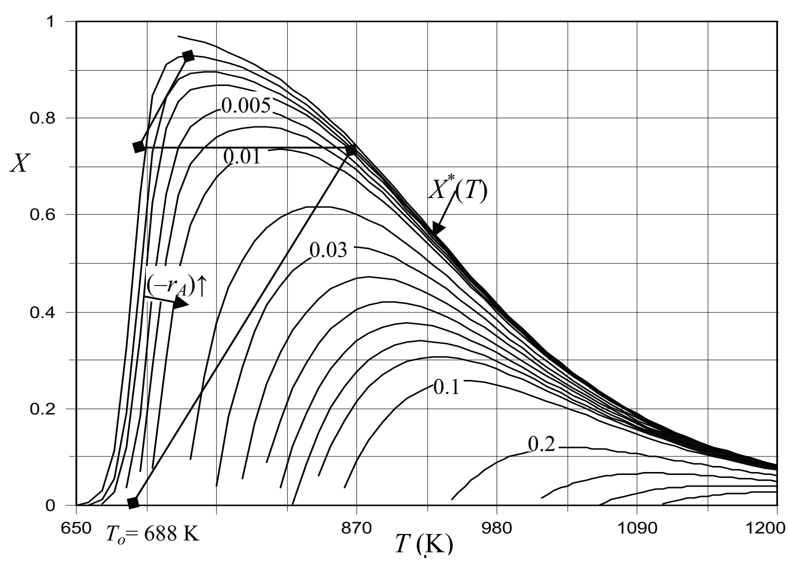


График 1. *Реакционен план и адијабатска работа со T_o = 688 K*

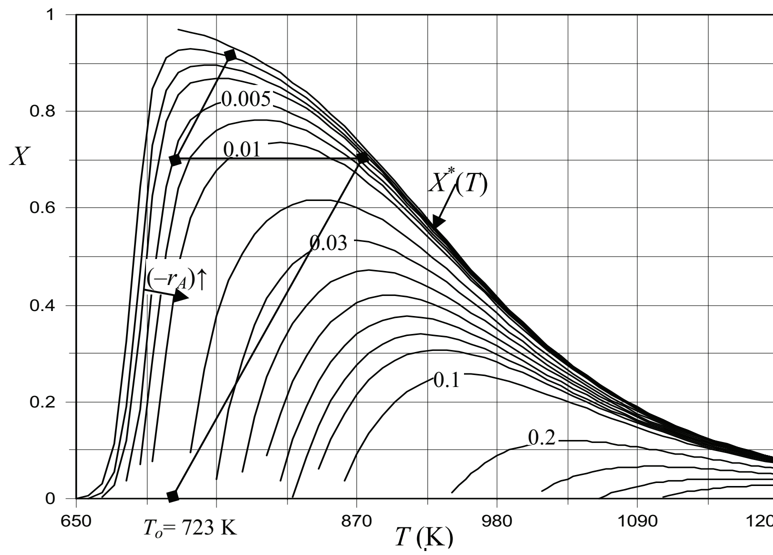


График 2. *Реакционен план и адијабатска работа со* $T_o = 723\ K$

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 во кое тие се многу ниски! Ова може да се види и во извештаите со резултатите од POLYMATH.

Задача 8

Каталитичка оксидација на SO_2 во SO_3 во производството на сулфурна киселина. PBR со ладење на реакционата смеса

Вториот чекор во производството на сулфурна киселина е конверзијата на SO_2 во SO_3. Во оваа задача ќе ја анализираме работата на повеќецевен реактор – конвертор. Во цевките е сместен катализаторот, додека медиумот за ладење струи околу цевките. Медиум за ладење е течност на точка на вриење (константна температура на медиумот).

Податоци потребни за решавање на задачата:

Влезна смеса:

– состав: 11 mol% SO_2; 10 mol% O_2; 79 mol % N_2;

– проток: F_{To} = 3600 kmo/h = 1,0 kmol/s;

– температура: T_o = 504 °C = 777 K;

– притисок: P_o = 2 atm .

Кинетика:

$$\mathrm{SO_2} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2} \xrightarrow{\mathrm{V_2O_5}} \mathrm{SO_3}$$

$$A \; + \; B \xrightarrow{\mathrm{V_2O_5}} C$$

$$(-r_{\mathrm{SO_2}}) = k\sqrt{\frac{p_{\mathrm{SO_2}}}{p_{\mathrm{SO_3}}}}\left[p_{\mathrm{O_2}} - \left(\frac{p_{\mathrm{SO_3}}}{K_P\, p_{\mathrm{SO_2}}}\right)^2\right] (\mathrm{kmol/(kg_{кат}s)})$$

$$(-r_A) = k\sqrt{\frac{p_A}{p_C}}\left[p_B - \left(\frac{p_C}{p_A K_P}\right)^2\right] (\mathrm{kmol/(kg_{кат}s)})$$

Брзинскиот израз е добиен за температурен интервал од 430 до 560 °C (703–833 K), а парцијалните притисоци се изразуваат во (atm).

Температурните зависности на брзинската и рамнотежната константа се:

$$k = \exp\left[-\frac{97782}{T} - 110{,}1\ln(1{,}8T) + 912{,}8\right]\left(\frac{\mathrm{kmol}}{\mathrm{kg_{кат}atm \cdot s}}\right);\; T(\mathrm{K})$$

$$K_P = \exp\left[\frac{11800}{T} - 11{,}2\right]\left(\frac{1}{\mathrm{atm}^{0{,}5}}\right);\; T(\mathrm{K})$$

Топлина на реакцијата и топлински капацитети:

$$T_R = 700\,\mathrm{K};\; \Delta H^o_{r,T_R} = -98700\ \mathrm{kJ/kmol_{SO_3}} = -23590\ \mathrm{kcal/kmol_{SO_3}}$$

$$C_{P,\mathrm{SO_2}} = 30{,}186 + 42{,}43\cdot 10^{-3}T - 18{,}18\cdot 10^{-6}T^2\ \ \mathrm{kJ/(kmol\cdot K)}$$

$$C_{P,\mathrm{O_2}} = 24{,}01 + 17{,}497\cdot 10^{-3}T - 66{,}193\cdot 10^{-7}T^2\ \ \mathrm{kJ/(kmol\cdot K)}$$

$$C_{P,SO_3} = 35{,}64 + 71{,}68 \cdot 10^{-3} T - 31{,}49 \cdot 10^{-6} T^2 \ \text{kJ/(kmol} \cdot \text{K)}$$

$$C_{P,N_2} = 26{,}167 + 66{,}12 \cdot 10^{-4} T - 28{,}85 \cdot 10^{-8} T^2 \ \text{kJ/(kmol} \cdot \text{K)}$$

Реактор и катализатор:

– број на цевки: 4631
– дијаметар на цевка: $D = 0{,}0706$ m
– должина на цевка: $L = 6{,}1$ m
– дијаметар на честици: $D_P = 0{,}00457$ m
– густина на каталитизаторскиот слој: $\rho_{\text{слој}} = 541{,}85$ kg/m^3
– порозност на слојот: $\phi = 0{,}45$

Размената на топлина:

– коефициент на пренос на топлина:
$U = 204{,}25 \, \text{kJ/(m}^2\text{h} \cdot \text{K)} = 0{,}0567 \ \text{kJ/(m}^2\text{s} \cdot \text{K)}$
– температура на медиумот за ладење: $T_a = 430\ ^{\circ}\text{C} = 703$ K

Својства на реакционата смеса:

– густина во услови на влезот: $\rho_o = 0{,}8657$ kg/m^3
– вискозитет: $\mu = 3{,}721 \ 10^{-5}$ kg/(m·s)

Бидејќи се познати сите податоци за реакциониот систем (влезна смеса, операциони услови, големина на реакторот, начин на работа), во оваа задача треба да се анализира влијанието на влезните температура и притисок врз излезниот ефект од реакторот кој работи со размена на топлина со медиум со константна температура кој струи околу реакторските цевки. Исто така, заради споредба, треба да се испита каков ќе биде излезниот ефект од реактор со иста количина катализатор сместен во неколку слоеви, со адијабатска работа и со ладење на реакционата смеса помеѓу слоевите.

Решение:

Станува збор за неизотермен неизобарен процес кој се случува во каталитички реактор со фиксен слој катализатор и за реакција во гасна фаза која се одликува со променлив вкупен број молови! Значи, за да се опише работата на реакторот, ќе бидат потребни три равенки: равенка на молскиот биланс, односно равенка за дизајн (преку конверзија), равенка на топлинскиот биланс и равенка* која ќе ја опишува промената на притисокот надолж катализаторскиот слој во цевките. Системот од трите равенки е следниов:

$$\frac{dX}{dW} = \frac{(-r_A)}{F_{Ao}} = F_1(X,T,P)\,, \tag{1}$$

$$\frac{dT}{dW} = \frac{Ua'(T_a - T) + (-\Delta H_r^o(T))(-r_A)}{\sum\limits_{i=1}^{N} F_i C_{P,i}} = F_2(X,T,P)\,, \tag{2}$$

$$\frac{dP}{dW} = -Y\frac{P_o}{P}\frac{T}{T_o}\frac{F_T}{F_{To}} = F_3(X,P,T)\,. \tag{3}$$

За симултано решавање на равенките (1) до (3) е потребно сите вклучени величини во нив да се изразат преку конверзијата, температурата и притисокот.

Првиот чекор е да се состави *стехиометриска таблица* за парцијалните притисоци во кинетичкиот израз да се добијат преку конверзија. Потребните релации се следните:

$$p_i = y_i P = \frac{F_i(X)}{F_T(X)}P;$$

$$y_{Ao} = 0{,}11;\quad y_{Bo} = 0{,}1;\quad y_I = 0{,}79;$$

$$\varepsilon = y_{Ao}\frac{\Sigma\nu_i}{(-\nu_A)} = 0{,}11\frac{1-1-0{,}5}{1} = -0{,}055;$$

$$X = \frac{F_{Ao} - F_A}{F_{Ao}}\;;\; F_{Ao} - F_A = \xi = F_{Ao}X;$$

$$F_i(X) = F_{Ao}(\theta_i + \nu_{i/A}X);\; \theta_i = \frac{F_{io}}{F_{Ao}};\; \nu_{i/A} = \frac{\nu_i}{(-\nu_A)}.$$

Молските протоци на влезот во реакторот се:

$$F_{Ao} = y_{Ao}F_{To} = 0{,}11\cdot 1{,}0 = 0{,}11\ \text{kmol/s} = 396\ \text{kmol/h};$$

* Равенката за промена на притисокот надолж реакторот е изведена во примерот 14, во петтиот дел.

$$F_{Bo} = y_{Bo} F_{To} = 0{,}1 \cdot 1{,}0 = 0{,}1 \text{ kmol/s} = 360 \text{ kmol/h};$$

$$F_I = y_I F_{To} = 0{,}79 \cdot 1{,}0 = 0{,}79 \text{ kmol/s} = 2844 \text{ kmol/h};$$

$$\theta_A = 1;\ \theta_B = 360/396 = 0{,}909;\ \theta_I = 2844/396 = 7{,}182.$$

За молската концентрација на реактантот на влезот во реакторот се добива вредноста

$$C_{Ao} = \frac{p_{Ao}}{RT_o} = \frac{y_{Ao} P_o}{RT_o} = \frac{0{,}11 \cdot 2}{0{,}082 \cdot 777} = 0{,}00345 \text{ kmol/m}^3,$$

додека за променливиот вкупен молски и волуменски проток се пишуваат релациите:

$$F_{To} = \Sigma F_{io};\ F_T(X) = \Sigma F_i(X);$$

$$\frac{F_T}{F_{To}} = \frac{\Sigma F_{io} + F_{Ao}(\Sigma(\nu_i/(-\nu_A))X}{F_{To}} = 1 + \varepsilon X = 1 - 0{,}055X;$$

$$\upsilon = \upsilon_o \frac{F_T}{F_{To}} \frac{P_o}{P} \frac{T}{T_o} = \upsilon_o (1 - 0{,}55X) \frac{P_o}{P} \frac{T}{T_o}.$$

Се составува стехиометриска таблица и се комбинира со кинетиката:

$$(-r_A) = k\sqrt{\frac{p_A}{p_C}}\left[p_B - \left(\frac{p_C}{p_A K_P}\right)^2\right];$$

$$(-r_A) = k\sqrt{\frac{1-X}{X}}\left[y_{Ao}\frac{(0{,}909 - 0{,}5X)}{(1 - 0{,}055X)}P - \frac{X^2}{K_P^2(1-X)^2}\right];$$

$$y_{Ao} = 0{,}11;\ P(\text{atm});$$

$$(-r_A) = k\sqrt{\frac{1-X}{X}}\left[\frac{(0{,}1 - 0{,}055X)}{(1 - 0{,}055X)}P - \frac{X^2}{K_P^2(1-X)^2}\right]\left(\frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{кат}}\text{s}}\right). \quad (4)$$

Забелешка: Се покажало дека за конверзии $X \leq 0{,}05$ брзината на реакцијата не зависи од конверзијата! Ако во брзинскиот израз (4) за конверзијата се замени вредноста $X = 0{,}05$, се добива:

$$(-r_A)=k\left[0{,}425\,P-\frac{0{,}01094}{K_P^2}\right]\left(\frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{кат}}\text{s}}\right);\ P(\text{atm}). \qquad (5)$$

При решавање на равенките (1) до (3) ќе се применат двата израза за брзината, изразите (4) и (5), со наредбата “if”.

$SO_2+\frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{V_2O_5} SO_3$ $A + B \xrightarrow{V_2O_5} C$ $P_o = 2$ atm				
	F_{io}	$F_i(\xi)$	$F_i(X)$	$p_i(X,P)=y_iP=\frac{F_i(X)}{F_T(X)}P$
A	F_{Ao}	$F_{Ao}-\xi$	$F_{Ao}(1-X)$	$p_A=\frac{F_{Ao}(1-X)}{F_{To}(1-0{,}5y_{Ao}X)}P$ $=y_{Ao}\frac{(1-X)}{(1-0{,}055X)}P$
B	F_{Bo}	$F_{Bo}-0{,}5\xi$	$F_{Ao}(\theta_B-0{,}5X)=$ $F_{Ao}(0{,}909-0{,}5X)$	$p_B=\frac{F_{Ao}(0{,}909-0{,}5X)}{F_{To}(1-0{,}5y_{Ao}X)}P$ $=y_{Ao}\frac{(0{,}909-0{,}5X)}{(1-0{,}055X)}P$
C	0	ξ	$F_{Ao}X$	$p_C=\frac{F_{Ao}X}{F_{To}(1-0{,}5y_{Ao}X)}P$ $=y_{Ao}\frac{X}{(1-0{,}055X)}P$
I	F_I	F_I	$F_I=F_{Ao}\theta_I=$ $=7{,}182F_{Ao}$	$p_I=\frac{7{,}182F_{Ao}}{F_{To}(1-0{,}5y_{Ao}X)}P$ $=y_{Ao}\frac{7{,}182}{(1-0{,}055X)}P$
Σ	F_{To}		$F_T(X)=$ $F_{To}-0{,}5F_{Ao}X=$ $=F_{To}(1-0{,}5y_{Ao}X)$	$P_{\text{вкупно}}=\Sigma p_i=P$

Со изведбата на брзинскиот израз како функција од конверзијата, температурата и притисокот, првата равенка во системот од диференцијални равенки е комплетирана. Останува да се определиме помеѓу решавање на проблемот разгледувајќи една цевка од реакторот или сите цевки! Се разбира дека тоа што се случува во една цевка на ист начин се случува во сите цевки: реакторот всушност е паралелна комбинација од поединечни реактори – цевки. Се определуваме пресметките да ги изведеме за една цевка. Ова значи дека влезниот проток на реактантот е:

$$F_{Ao,\text{цевка}} = F_{Ao}/4631 = 396/4631 = 0{,}0855\,\text{kmol/h} = 2{,}375\cdot 10^{-5}\,\text{kmol/s}.$$

Според тоа, првата диференцијална равенка, *равенката на молскиот биланс* (1), ќе изгледа вака:

$$\frac{dX}{dW} = \frac{(-r_A)}{F_{Ao,\text{цевка}}} \quad \left(\frac{1}{\text{kg}_{\text{кат}}}\right) \qquad (1_{\text{цевка}})$$

и ќе се решава со двата брзински израза.

Интегрирањето, односно решавањето на сите три диференцијални равенки ќе се изведува за количина катализатор во една цевка. Вкупната количина катализатор ќе се добива со множење со вкупниот број цевки.

Уште една важна забелешка е дека при подготовката на другите две диференцијални равенки ќе треба да се внимава во смисла на величините кои се однесуваат на протоците, површината на топлинската размена и напречниот пресек на реакторските цевки.

Топлинскиот биланс, односно равенката (2), треба да се подготви за решавање. Во равенката изразите се заменуваат соодветно, а се внесуваат и познатите нумерички вредности. Подолу се дадени сите потребни подготовки:

– специфична површина на топлинската размена:

$$a' = \frac{2\pi RL\,n_{\text{цевки}}}{\pi R^2 L\,n_{\text{цевки}}}(\text{m}^2/\text{m}^3)\frac{1}{\rho_{\text{слој}}}(\text{m}^3/\text{kg}_{\text{кат}}) = \frac{4}{D\rho_{\text{слој}}}(\text{m}^2/\text{kg}_{\text{кат}});$$

$$a' = \frac{4}{0{,}0706\cdot 541{,}85} = 0{,}1046\ (\text{m}^2/\text{kg}_{\text{кат}});$$

– производ од коефициентот на пренос на топлина и специфичната површина:

$$U\,a' = 0{,}0567\,\text{kJ/(m}^2\text{s}\cdot\text{K)}\cdot 0{,}1046\,(\text{m}^2/\text{kg}_{\text{кат}});$$

$$U\,a' = 0{,}00593\ \text{kJ/(kg}_{\text{кат}}\text{s}\cdot\text{K)} = 21{,}343\,\text{kJ/(kg}_{\text{кат}}\text{h}\cdot\text{K)};$$

– топлина на реакцијата како функција од температурата:

$$\Delta H_r(T) = \Delta H_{r,T_R} + \int_{T_R}^{T}\Delta C_P dT = -98700 + \int_{700}^{T}\Delta C_P dT\,;$$

$$\Delta C_P = \frac{1}{(-\nu_A)}\Sigma\nu_i C_{P,i} = \frac{1}{1}\Sigma\nu_i C_{P,i} = -C_{P,A} - 0{,}5C_{P,B} + C_{P,C}$$

$$\Delta C_P = -(30{,}186 + 42{,}43\cdot 10^{-3}T - 18{,}18\cdot 10^{-6}T^2) -$$
$$- 0{,}5(24{,}01 + 17{,}497\cdot 10^{-3}T - 6{,}6193\cdot 10^{-6}T^2) +$$
$$+ (35{,}64 + 71{,}68\cdot 10^{-3}T - 31{,}49\cdot 10^{-6}T^2)$$

$$\Delta C_P = -6{,}551 + 20{,}502\cdot 10^{-3}T - 10\cdot 10^{-6}T^2\ \ \text{kJ/(kmol}\cdot\text{K)}\,;$$

оваа температурна зависност за ΔC_P се заменува во изразот за топлина на реакција и се извршува назначеното интегрирање:

$$\Delta H_r(T) = -98700 - 6{,}551(T-700) + 10{,}25\cdot 10^{-3}(T^2 - 700^2) -$$
$$- 3{,}333\cdot 10^{-6}(T^3 - 700^3)\,\text{kJ/kmol};$$

– сума во именителот во равенката (2):

$$\Sigma F_i C_{P,i} = \Sigma\left[F_{Ao}(\theta_i + \nu_{i/A}X)C_{P,i}\right] = F_{Ao}\Sigma\theta_i C_{P,i} + F_{Ao}X\frac{\Sigma\nu_i C_{P,i}}{(-\nu_A)}$$

$$\Sigma F_i C_{P,i} = F_{Ao}(\Sigma\theta_i C_{P,i} + \Delta C_P X)$$

$$\Sigma\theta_i C_{P,i} = \theta_A C_{P,A} + \theta_B C_{P,B} + \theta_I C_{P,I}$$

$$\Sigma\theta_i C_{P,i} = 30{,}186 + 42{,}43\cdot 10^{-3}T - 18{,}18\cdot 10^{-6}T^2) +$$
$$+ 0{,}909(24{,}01 + 17{,}497\cdot 10^{-3}T - 6{,}6193\cdot 10^{-6}T^2) +$$
$$+ 7{,}182(26{,}167 + 6{,}612\cdot 10^{-3}T - 0{,}2885\cdot 10^{-6}T^2)$$

$$\Sigma\theta_i C_{P,i} = 239{,}942 + 105{,}822\cdot 10^{-3}T - 26{,}226\cdot 10^{-6}T^2\ \ \text{kJ/(kmol}\cdot\text{K)}\,.$$

Топлинскиот биланс (2) подразбира вклучување на сите изведени изрази. Молскиот проток на реактантот, слично како во молскиот биланс, ќе се однесува на една цевка:

$$\frac{dT}{dW} = \frac{Ua'(T_a - T) + (-r_A)(-\Delta H_r^o(T))}{F_{Ao,\text{цевка}}(\Sigma\theta_i C_{P,i} + \Delta C_P X)}\ (\text{K/kg}_{\text{кат}})\,. \qquad (2_{\text{цевка}})$$

Интегрирањето и на оваа диференцијална равенка ќе се изведува за количина катализатор во една цевка.

Равенката за промена на притисокот надолж реакторот,

$$\frac{dP}{dW} = -Y\frac{P_o}{P}\frac{T}{T_o}\frac{F_T}{F_{To}}\ , \qquad (3)$$

исто така треба да се подготви за решавање. Тоа всушност значи да се пресмета вредноста за Y и F_T/F_{To} да се замени со $(1+\varepsilon X)$,

$$\frac{dP}{dW} = -Y(1+\varepsilon X)\frac{P_o}{P}\frac{T}{T_o}\,. \qquad (3)$$

За да се пресмета Y,

$$Y = \frac{1}{A\,\rho_{\text{слој}}}\frac{G}{\rho_{\text{смеса},o}D_P}\frac{(1-\phi)}{\phi^3}\left(1{,}75\,G + 150\frac{(1-\phi)}{D_P}\mu_{\text{смеса}}\right),$$

претходно се пресметуваат:

– напречниот пресек на реакторските цевки:

$$A \equiv A_{\text{цевка}} = 0{,}785\cdot D_{\text{цевка}}^2 = 0{,}785\cdot 0{,}0706^2 = 0{,}00391\ \text{m}^2\,;$$

– масената брзина по цел напречен пресек G, може да се пресмета со вкупниот проток и напречниот пресек од сите цевки или пак во однос на само една цевка. Бидејќи се дадени вкупни влезни протоци, G ќе го пресметаме во однос на целиот напречен пресек:

$$G = \text{const.} = \frac{\dot{m}}{A} = \frac{\Sigma F_{io}M_i}{A} = \frac{F_{Ao}M_A + F_{Bo}M_B + F_I M_I}{A}\,,$$

$$G = \frac{(396\cdot 64 + 360\cdot 32 + 2844\cdot 28)}{0{,}785\cdot 0{,}0706^2\,4631}\,\frac{1}{3600} = 1{,}778\ \ \text{kg/(m}^2\text{s)}.$$

– Другите податоци се:

$\rho_{\text{слој}} = 541{,}85\,\text{kg/m}^3;\ \rho_{\text{смеса},o} = 0{,}8657\,\text{kg/m}^3;\ \phi = 0.45;$

$D_P = 0{,}00457\,\text{m};\ \mu_{\text{смеса}} = 3{,}721\cdot 10^{-5}\,\text{kg/(m}\cdot\text{s)}.$

За Y се добива вредноста:

$$Y = \frac{1}{0{,}00391\cdot 541{,}85}\,\frac{1{,}778}{0{,}86{,}57\cdot 0{,}00457}\,\frac{(1-0{,}45)}{0{,}45^3}\left(1{,}75\cdot 1{,}778 + 150\,\frac{(1-0{,}45)}{0{,}00457}\,3{,}721\cdot 10^{-5}\right)$$

$$Y = 4802{,}484\ \left(\frac{1}{\text{m}\cdot\text{s}^2} \equiv \frac{\text{kg/(m}\cdot\text{s}^2)}{\text{kg}_{\text{кат}}} = \frac{\text{Pa}}{\text{kg}_{\text{кат}}}\right)$$

и се заменува во диференцијалната равенка (3). Се добива равенка подготвена за решавање:

$$\frac{dP}{dW} = -4802{,}484(1-0{,}055X)\frac{P_o}{P}\frac{T}{T_o}\left(\frac{\text{Pa}}{\text{kg}_{\text{кат}}}\right). \qquad (3_{\text{цевка}})$$

Бидејќи притисокот во брзинскиот израз е во атмосфери (така е дадена и земена брзинската константа), за коректен систем од диференцијални равенки ќе мора и диференцијалната равенка за промената на притисокот да се трансформира во атмосфери:

$$\frac{dP}{dW} = -\frac{4802{,}484}{1{,}013\cdot 10^5}(1-0{,}055X)\frac{P_o}{P}\frac{T}{T_o} = -0{,}0474(1-0{,}055X)\frac{P_o}{P}\frac{T}{T_o}\left(\frac{\text{atm}}{\text{kg}_{\text{кат}}}\right) \qquad (3_{\text{цевка}})$$

Интегрирањето и на диференцијалната равенка за промена на притисокот ќе се изведува за количина катализатор во една цевка.

Со решавање/интегрирање на системот диференцијални равенки ($1_{\text{цевка}}$), ($2_{\text{цевка}}$) и ($3_{\text{цевка}}$), за количината на катализаторот во една цевка:

$$W_{\text{цевка}} = 0{,}785\,D^2 L\,\rho_{\text{слој}} = 0{,}785\cdot(0{,}0706^2)\cdot 6{,}1\cdot 541{,}85 = 12{,}93\ \text{kg}_{\text{кат}},$$

со примена на солверот за диференцијални равенки од софтверскиот пакет 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	12.93	12.93
X	0	0	0.9076139	0.9076139
T	777	704.24348	860.46178	704.24348
P	2	1.3333296	2	1.3333296
Faoc	2.375E-05	2.375E-05	2.375E-05	2.375E-05
B	0.1	0.0527126	0.1	0.0527126
Kp	53.872233	12.343381	258.674	258.674
k	2.686E-05	3.046E-06	7.109E-05	3.046E-06
R1	2.283E-05	1.726E-06	5.929E-05	1.726E-06
C	2902.2175	26.815122	2902.2175	571.10928
R2	0.0053721	6.691E-08	0.0053721	6.691E-08
R	2.283E-05	6.691E-08	2.283E-05	6.691E-08
H	-9.846E+04	-9.869E+04	-9.816E+04	-9.869E+04
suma	306.3323	301.45944	311.5819	301.45944
delta	0	0	2.7591541	2.6573219
Po	2	2	2	2
To	777	777	777	777

ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user

```
[1]  d(X)/d(W) = R/Faoc
[2]  d(T)/d(W) = (0.00593*(703-T)-(R*H))/(Faoc*(suma+delta))
[3]  d(P)/d(W) = -0.0474*(1-0.055*X)*(Po/P)*(T/To)
```

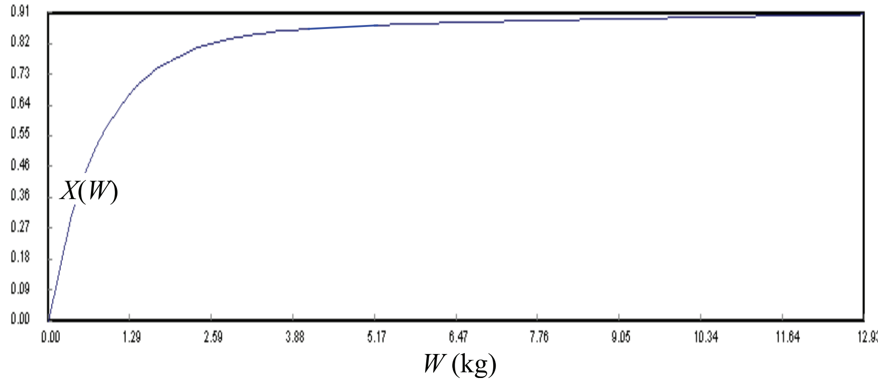
Explicit equations as entered by the user

```
[1]  Faoc = 2.375*(10^(-5))
[2]  B = (0.1-(0.055*X))/(1-(0.055*X))
[3]  Kp = exp((11800/T)-11.2)
[4]  k = exp(-(97782/T)-(110.1*ln(1.8*T))+912.8)
[5]  R1 = k*((0.425*P)-0.011/(Kp^2))
[6]  C = (Kp^2)*((1-X)^2)
[7]  R2 = k*(((1-X)/(X+0.000001))^0.5)*((B*P)-((X^2)/C))
[8]  R = if(X<=0.05)then(R1)else(R2)
[9]  H = -98700-(6.55*(T-700))+(10.25*(10^(-3))*((T^2)-(700^2)))-
        -(3.333*(10^(-6))*((T^3)-(700^3)))
[10] suma = 239.942+(105.822*(10^(-3))*T)-(26.226*(10^(-6))*(T^2))
[11] delta = (-6.551*X)+(20.502*(10^(-3))*T*X)-((10^(-5))*(T^2)*X)
[12] Po = 2
[13] To = 777
```

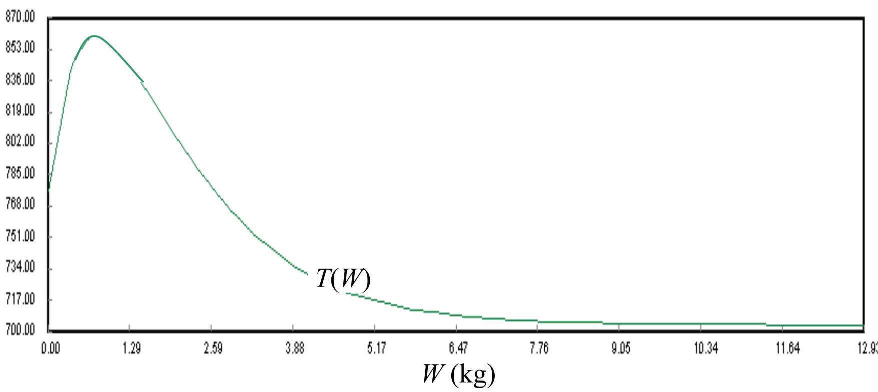
Од добиените резултати се гледа дека со расположливата количина катализатор (вкупна количина),

$$W = n_{\text{цевки}} W_{\text{цевка}} = 4631 \cdot 12{,}93 = 59880 \ \text{kg}_{\text{кат}},$$

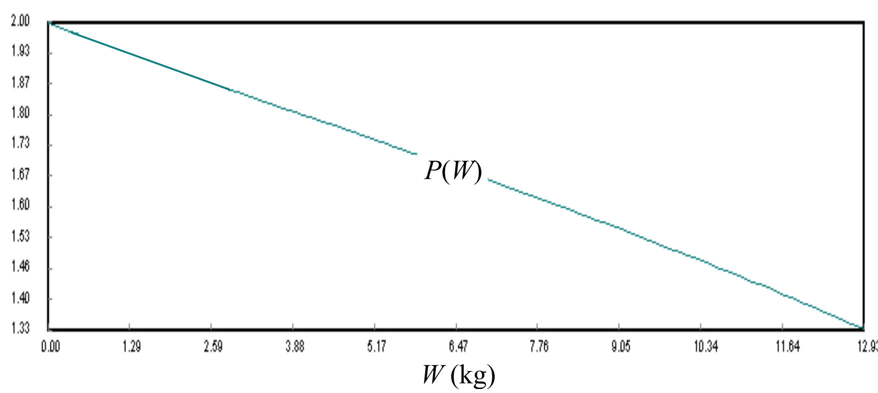
се постигнува *излезна конверзија* од $X = 0{,}9076 = 90{,}76\%$.



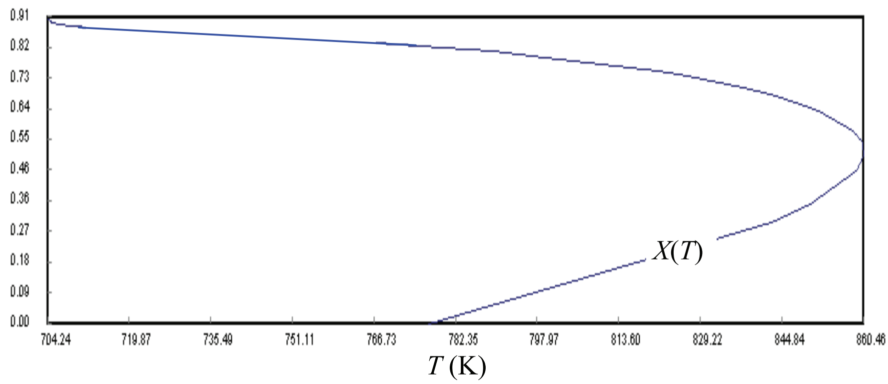
Зависност конверзија–маса катализатор



Зависност температура–маса катализатор



Зависност притисок–маса катализатор



Операциона линија, зависност $X(T)$

Варијанти на проблемот:

1. *Работа со размена на топлина,* $W_{\text{цевка}}$ = 12,93 kg						
	P_o (atm)	T_o (K)	$X_{\text{излез}}$	$T_{\max}$ (K)	$T_{\text{излез}}$ (K)	$P_{\text{излез}}$ (atm)
а)	**2**	**777**	**0,9076**	**860,46**	**704,24**	**1,333**
б)	2	688	0,65	747,5	707	1,224
в)	1	777	0,585	808,65	705	$P\to 0$
г)	1	688	0,28	720	706	$P\to 0$
д)	3	777	0,973	888	704	2,38

Од добиените резултати се констатира следново: 1) Излезниот ефект е подобар кога реакторот при ист притисок работи со повисока влезна температура. 2) При работа на реакторот со низок притисок (P = 1 atm) за реакцијата не се користи целата должина на цевките (притисокот паѓа на нула на $W \approx 11$ kg!). Тоа е така затоа што при низок притисок и парцијалните притисоци се ниски, па реакцијата просто се гаси! Оттука произлегува важниот заклучок за падот на притисокот во конверторот за оксидација на SO_2 – тој мора да биде лимитиран! Ова ограничување се контролира со нагодување на односот должина/дијаметар на цевките исполнети со катализатор (или на катализаторскиот слој). 3) Работата на реакторот при повисоки притисоци и повисока влезна температура дава подобар ефект и во поглед на конверзијата и во поглед на падот на притисокот. 4) Согласно со резултатите за работата на реакторот со размена на топлина би била интересна споредбата со адијабатска работа:

2. *Адијабатска работа во трислоен реакторски систем со меѓуладење со влезна температура во секој слој од $T_{o,i}$ = 777 K и со влезен притисок во првиот слој од P_o = 2 atm.*

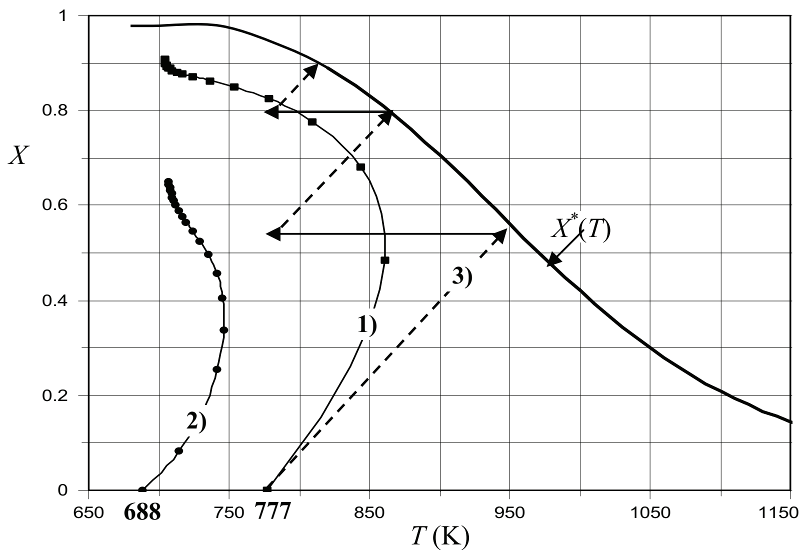
Слој	$X_{излез}$	$X^*_{адијаб.}$	$T_{излез}$ (K)	$P_{излез}$ (atm)	$W_{слој}$ (kg)
Прв слој	0,54	0,56	947	1,946	4631
Втор слој	0,8	0,805	860	1,79	13893
Трет слој	0,89	0,898	808	1,59	18524

Вкупната количина катализатор во сите три слоеви е:

$$W_{вкупно} = 4631 + 13839 + 18524 = 37048 \text{ kg},$$

што е помалку отколку за работа на реакторот со размена на топлина за исти влезни услови и речиси ист излезен степен на конверзија ($X_{излез}$ = 0,9076 и $W_{вкупно}$ = 59880 kg). Овој резултат е разбирлив: во подрачјето на високи конверзии операционата линија за третиот слој е во областа на повисоки брзини отколку крајот на операционата линија за работа на реакторот со размена на топлина.

На крајот на оваа анализа упатно е да се разгледаат и ограничувањата од рамнотежата, бидејќи разгледуваната реакција е реверзибилна и егзотермна. Овој ефект на очигледен начин може да се види ако сите решенија од анализата и рамнотежната линија се нацртаат на ист график. Рамнотежната линија $X^*(T)$ се добива со примена на условот за рамнотежа во кинетичкиот израз. На последниот график, заедно со рамнотежната линија, се прикажани двете операциони линии за работа со размена на топлина: 1) T_o = 777 K, P_o = 2 atm, 2) T_o = 688 K, P_o = 2 atm, и операционите линии за адијабатска работа во трислоен реакторски систем (T_o = 777 K и P_o = 2 atm). За пресметка на рамнотежната линија и за цртање на графикот е применет софтверскиот пакет *E-Z Solve*.



Рамно̄ежна линија $X^*(T)$, *о̄ерациони линиии* $X(T)$
за рабо̄а со размена на ̄о̄лина, 1) T_o = 777 K, P_o = 2 atm,
и 2) T_o = 688 K, P_o = 2 atm, *и* 3) *о̄ерациони линии за адијаба̄ска рабо̄а во ̄рислоен реак̄орски сис̄ем,* T_o = 777 K, P_o = 2 atm

Задача 9

Три варијан̄и на ̄роцесо̄ ка̄алӣичка оксидација на е̄илен во е̄иленоксид

Етиленоксид е хемикалија со широка примена и со големотонажно производство. Во најголем процент етиленоксидот се користи за производство на етиленгликол, потоа следат производството на гликолетери и полигликоли, се користи и во производството на детергенти, како стерилизатор итн.

Етиленоксид се добива со оксидација на етилен. Процесот има повеќе варијанти и сите тие се поврзани со изворот на кислород (кислород од воздух, кислород во голема количина метан, директна оксидација со речиси чист кислород и друго). Реакцијата, зависно од процесот, се одвива во парна фаза на температура од околу 250 °C и на притисоци во интервалот од 5 до 15 atm.

Бидејќи реакцијата е егзотермна со силен топлински ефект, реакторите се од типот повеќецевни со ладење или пак се комбинација од реакторот и топлински разменувач каде што топлина разменуваат влезната и излезната струја од реакторот. Како медиум за ладење главно се користи вода или некое масло (на пример керозин) со константна температура.

Оксидацијата на етилен до етиленоксид се одвива во присуство на катализатор. Катализаторот е сребро нанесено на инертен носач. Механизмот на оваа реакција на оксидација вклучува најмалку две реакции: со едната, главна реакција, се добива етиленоксид (оксидација на етилен), а со другата реакција етиленот согорува до вода и јаглероддиоксид. Потрошувачката на етилен во непожелната реакција треба да се минимизира, а тоа се постигнува, зависно од процесот, пред сѐ преку избор на операционите услови и составот на влезната смеса.

Во оваа задача ќе бидат разгледани три варијанти на процесот. Сите се со реактори од типот повеќецевен и сите пресметки главно се базирани на литературни податоци. За податоците што недостигаат се правени симулации.

Заеднички за сите три варијанти се податоците кои се однесуваат на стехиометријата на реакциите, обликот на брзинските изрази, активационите енергии, топлините на реакција и температурните зависности на топлинските капацитети на учесниците во реакциите. Тие се следнте:

1) *Стехиометрија и кинетика*

$$C_2H_4 + 0{,}5O_2 \rightarrow C_2H_4O \qquad (A + 0{,}5B \rightarrow C)$$

$$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O \quad (A + 3B \rightarrow 2D + 2W)$$

$$r_1 = k_1 C_A^{\alpha_1} C_B^{\beta_1} \qquad \text{или} \qquad r_1 = k_1 p_A^{\alpha_1} p_B^{\beta_1}$$

$$k_1 = A_1 \exp(-E_1/(RT)); \;\; E_1 = 23324 \text{ kcal/kmol};$$

$$r_2 = k_2 C_A^{\alpha_2} C_B^{\beta_1} \qquad \text{или} \qquad r_2 = k_2 p_A^{\alpha_2} p_B^{\beta_2}$$

$$k_2 = A_2 \exp(-E_2/(RT)); \;\; E_2 = 4184 \text{ kcal/kmol}$$

2) *Топлина на реакција*

$$\Delta H_{r,1} = -106000 \text{ kJ/kmol}_A$$

$$\Delta H_{r,2} = -1325000 \text{ kJ/kmol}_A$$

3) *Температурни зависности на топлински капацитети*

$$C_{P,i}(T) = a + bT - cT^2 \quad \text{kJ/(kmol} \cdot \text{K)}:$$

C_2H_4 (*A*), $C_{P,A} = 11{,}839 + 119{,}67 \cdot 10^{-3} T - 36{,}515 \cdot 10^{-6} T^2$

O_2 (*B*), $C_{P,B} = 30{,}255 + 4{,}207 \cdot 10^{-3} T$

C_2H_4O (*C*), $C_{P,C} = -3{,}201 + 195{,}07 \cdot 10^{-3} T - 77{,}287 \cdot 10^{-6} T^2$

CO_2 (*D*), $C_{P,D} = 45{,}369 + 8{,}688 \cdot 10^{-3} T$

H_2O (*W*), $C_{P,W} = 28{,}85 + 12{,}055 \cdot 10^{-3} T$

CH_4 (*M*), $C_{P,M} = 22{,}324 + 48{,}116 \cdot 10^{-3} T$

N_2 (*N*), $C_{P,N} = 28{,}425 + 3{,}76 \cdot 10^{-3} T$

Варијанта 1. ***Процес со чист кислород, етилен и метан***

Податоците добиени со симулација на процесот за производство на *450 илјади тони годишно етиленоксид* во повеќецевен PBR, од чист кислород и етилен во присуство на голема количина метан, се следните:

– *За процесот*

Чист кислород и свежа струја на етилен се мешаат со рециркулациона струја и заедно се загреваат во топлински разменувач со топлината на излезната струја од реакторот. На влезот во реакторот смесата е со температура од 405 K. Рециркулационата струја се формира на следниов начин (сосема симплифицирана шема): излезната струја од реакторот, откако ќе се излади поминувајќи низ топлинскиот разменувач, оди во апсорбер, каде целосно се издвојуваат создадените етиленоксид и вода. Потоа струјата од неизреагиран етилен, јаглероддиоксид и метан се компримира и оди во карбонатен скрубер, каде што се издвојува поголем дел од јаглероддиоксидот. Струјата со неизреагиран етилен, метан и неатсорбираниот јаглероддиоксид е рециркулациона струја.

– *Кинетика*

$$r_1 = (-r_B)_1 = k_1 C_A C_B^{0,5}\ \text{kmol/(m}^3_{\text{кат}}\text{h)};\ C_A, C_B\ \text{(kmol/m}^3\text{)};$$
$$k_1 = 1{,}81 \cdot 10^{10} \exp(-E_1/(RT));\ E_1 = 23324\ \text{kcal/kmol};\ T\text{(K)};$$
$$r_2 = (-r_B)_2 = k_2 C_A C_B^3\ \text{kmol/(m}^3_{\text{кат}}\text{h)};\ C_A, C_B\ \text{(kmol/m}^3\text{)};$$
$$k_2 = 6{,}75 \cdot 10^9 \exp(-E_2/(RT));\ E_2 = 4184\ \text{kcal/kmol};\ T\text{(K)}. \quad (1)$$

– *За реакторот и размената на топлина*

За процесот се користи реактор со волумен на катализаторскиот слој $V_{\text{кат.слој}} = 42{,}5\ \text{m}^3$. Катализаторот е сместен во цевки со дијаметар $D = 0{,}039$ m и должина $L = 12{,}8$ m. Во меѓуцевниот простор струи вода за ладење со $T = 405$ K и $P = 2{,}8$ atm (температурата на водата се зема константна). Коефициентот на пренос на топлина е со вредност $U = 633\ \text{kJ/(m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{K)}$.

– *Податоци од симулација на процесот*

	Влез во реакторот	Излез од реакторот
Етилен (kmol/h)	5835 (свежа+рециркулациона струја)	4300
Кислород (kmol/h)	1435 (свежа струја)	0
Етиленоксид (kmol/h)	0	1268
Јаглероддиоксид (kmol/h)	517 (рециркулациона струја)	1052
Вода (kmol/h)	0	534
Метан (kmol/h)	4914 (рециркулациона струја)	4914
Вкупно (kmol/h):	12701	12068
Температура (K)	405	527
Притисок (atm)	16,65	15
Конверзија на етилен		26,3% (82,6 кон етиленоксид)

Како што се гледа од овие податоци, падот на притисокот е минимизиран, а исто така е минимизирано и согорувањето на етиленот. Селективноста кон етиленоксид наспроти реакцијата на согорување е: 1268/(534/2) = 4,75, односно, односот на етилен конвертиран во етиленоксид наспроти количината етилен согорен во јаглероддиоксид и вода е 4,75 наспроти 1. Или вака: 4,75·100/(1+4,75) = 82,6% од изреагираниот етилен се насочени кон создавање етиленоксид. Вкупната конверзија на етилен е 26,3%, што е вредност која се одржува во речиси сите постројки за етиленоксид за да се минимизира реакцијата на согорување.

Решение:

Решение на оваа варијанта на задачата значи проверка на податоците од табелата. Ќе претпоставиме дека не се познати податоците за излезот од реакторот и ќе пресметаме што ќе се добие како излезен ефект со неизотермен PBR со познат волумен на катализаторскиот слој и со познати операциони услови и услови на влезот во реакторот. За оваа пресметка-проверка потребни се равенката за дизајн и топлинскиот биланс на PBR. Равенката за промена на притисокот надолж реакторот нема да биде вклучена бидејќи падот на притисокот е помал од 10%.

Равенка за дизајн на PBR: Станува збор за истовремено случување на две паралелни реакции: едната е оксидацијата на етилен до етиленоксид и другата е согорувањето на етилен до јаглероддиоксид и вода. Затоа равенката за дизајн ќе ја претставуваат молските биланси на сите учесници во реакциите. И тоа нивните диференцијални форми. Согласно со дадените кинетички податоци, молските биланси ќе ги опишуваат промените на молските протоци на учесниците со положбата во реакторот изразена преку волуменот на катализаторскиот слој.

Системот диференцијални равенки на молските биланси заедно со реакционата стехиометрија е следниот:

$$\frac{dF_A}{dV} = r_A = r_{A,1} + r_{A,2} = 2(r_{B,1}) + (r_{B,2})/3 = -(2r_1 + r_2/3)$$

$$\frac{dF_B}{dV} = r_B = r_{B,1} + r_{B,2} = -(r_1 + r_2)$$

$$\frac{dF_C}{dV} = r_C = 2(-r_{B,1}) = 2r_1$$
$$\frac{dF_D}{dV} = r_D = 2(-r_{B,2})/3 = 2r_2/3 \qquad (2)$$
$$\frac{dF_W}{dV} = r_W = r_D = 2r_2/3$$

$$r_1 = (-r_B)_1 = k_1 C_A C_B^{0,5} \text{ kmol/(m}^3_{\text{кат}}\text{h)}$$
$$k_1 = 1{,}81 \cdot 10^{10} \exp(-23324/(1{,}9872 \cdot T))$$
$$k_1 = 1{,}81 \cdot 10^{10} \exp(-11727/T);\ T(\text{K}); \qquad (1)$$
$$r_2 = (-r_B)_2 = k_2 C_A C_B^3 \text{ kmol/(m}^3_{\text{кат}}\text{h)}$$
$$k_2 = 6{,}75 \cdot 10^9 \exp(-4184/(1{,}9872 \cdot T))$$
$$k_2 = 6{,}75 \cdot 10^9 \exp(-2104/T);\ T(\text{K}).$$

Концентрациите во брзинските изрази се заменуваат вака:

$$C_i = \frac{F_i}{\upsilon(F_T, T)} \text{ (kmol/m}^3\text{)}. \qquad (3)$$

Променливиот волуменски проток на реакционата смеса низ реакторот се изразува преку равенката на состојба (се претпоставува идеален гас):

$$\upsilon = \upsilon_o \frac{F_T}{F_{To}} \frac{T}{T_o} \text{ (m}^3\text{/h)}. \qquad (4)$$

Волуменскиот проток на влезот во реакторот и равенката за вкупниот молски проток се:

$$\upsilon_o = \frac{F_{To} R T_o}{P_o} = \frac{12701 \cdot 0{,}082 \cdot 405}{16{,}65} = 25333 \text{ m}^3\text{/h};$$
$$F_T = \Sigma F_i = F_A + F_B + F_C + F_D + F_W + F_M. \qquad (5)$$

Топлински биланс на PBR: Реакторот е од типот повеќецевен во обвивка, при што во цевките е сместен катализатор, додека во меѓуцевниот простор струи вода како медиум за ладење. Ова значи дека топлинскиот биланс ќе ги вклучува сите членови (топлината што се носи со струењето на реакционата смеса, топлината што се ослободува со случувањето на реакциите и топлината што се разменува преку ѕидовите на цевките со медиумот за ладење). Топлинскиот биланс во диференцијална форма е следната равенката:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{Ua_V(T_a - T) + \sum_{j=1}^{R=2}(-\Delta H_{r,j})(-r_{A,j})}{\sum_{i=1}^{N} F_i C_{P,i}}. \tag{6}$$

Во равенката (6) се заменуваат нумеричките вредности за коефициентот на пренос на топлина и за температурата на водата за ладење, потоа температурните зависности за топлинските капацитети (како што се зададени), додека за специфичната површина на топлинска размена, за сумата на топлините на реакциите и за сумата на производите $\Sigma F_i C_{P,i}$ се заменува како што следува:

$$a_V = \frac{n_{\text{цевки}} \pi D_{\text{цевка}} L}{n_{\text{цевки}}(\pi D_{\text{цевка}}^2/4)L} = \frac{4}{D_{\text{цевка}}} = \frac{4}{0{,}039} = 102{,}564\ \text{m}^{-1};$$

$$\begin{aligned}\sum_{j=1}^{2}(-\Delta H_{r,j})(-r_{A,j}) &= (-\Delta H_{r,1})(-r_{A,1}) + (-\Delta H_{r,2})(-r_{A,2})\\ &= (-\Delta H_{r,1})(-r_{B,1})\frac{\nu_{A,1}}{\nu_{B,1}} + (-\Delta H_{r,2})(-r_{B,2})\frac{\nu_{A,2}}{\nu_{B,2}}\\ &= 2\cdot 106000\cdot r_1 + (1325000/3)\cdot r_2\\ &= 212000\cdot r_1 + 441667\cdot r_2;\end{aligned}$$

$$\sum_{i=1}^{6} F_i C_{P,i} = F_A C_{P,A} + F_B C_{P,B} + F_C C_{P,C} + F_D C_{P,D} + F_W C_{P,W} + F_M C_{P,M}.$$

Со сите замени равенката (6) ќе изгледа вака:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{633\cdot 102{,}546(405 - T) + (212000\cdot r_1 + 441667\cdot r_2)}{\sum_{i=1}^{6} F_i C_{P,i}}. \tag{7}$$

Со солверот за диференцијални равенки од POLYMATH се решава системот диференцијални равенки (2) заедно со диференцијалната равенка на топлинскиот биланс (7). Кон овие равенки се додаваат сите други потребни равенки и изрази. Како крајна граница за решавање на равенките се задава волуменот на катализаторскиот слој, $V_{\text{final}} = V_{\text{кат.слој}} = 42{,}5\ \text{m}^3$. Извештајот од користењето на софтверот (програма и резултати) и графичкиот приказ на сите $F_i(V)$, $T(V)$, $r_1(V)$ и $r_2(V)$, се дадени подолу.

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
V	0	0	42.5	42.5
Fa	5835	4301.3729	5835	4301.3729
Fb	1435	0.0561717	1435	0.0561717
Fc	0	0	1266.375	1266.375
Fd	517	517	1051.5042	1051.5042
Fw	0	0	534.50422	534.50422
T	405	405	862.11706	418.52804
k1	0.0048133	0.0048133	2.241E+04	0.0122718
k2	3.742E+07	3.742E+07	5.881E+08	4.426E+07
Fto	1.27E+04	1.27E+04	1.27E+04	1.27E+04
Ft	1.27E+04	1.207E+04	1.27E+04	1.207E+04
Po	16.65	16.65	16.65	16.65
To	405	405	405	405
vo	2.533E+04	2.533E+04	2.533E+04	2.533E+04
Fao	5835	5835	5835	5835
v	2.533E+04	2.487E+04	5.237E+04	2.487E+04
Ca	0.2303288	0.087784	0.2303288	0.1729236
Cb	0.0566447	1.838E-06	0.0566447	2.258E-06
r2	1566.5472	8.814E-11	1566.5472	8.814E-11
r1	2.639E-04	3.189E-06	161.93359	3.189E-06
rc	5.277E-04	6.378E-06	323.86718	6.378E-06
ra	522.18292	6.378E-06	522.18292	6.378E-06
rb	1566.5474	3.189E-06	1566.5474	3.189E-06
rd	1044.3648	5.876E-11	1044.3648	5.876E-11
rw	1044.3648	5.876E-11	1044.3648	5.876E-11
Cpm	41.82898	41.82898	63.825271	42.479895
Cpa	54.315977	54.315977	87.870868	55.528075
R	8.314	8.314	8.314	8.314
Cpc	63.12535	63.12535	107.53105	64.903232
Cpb	31.958835	31.958835	33.88207	32.015747
Cpd	48.88764	48.88764	52.85937	49.005172
Cpw	33.732275	33.732275	39.243234	33.895356
B	5.936E+05	5.936E+05	9.031E+05	5.994E+05
A	6.919E+08	0.6760932	6.919E+08	0.6760932
X	0	0	0.2628324	0.2628324

ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user

```
[1]  d(Fa)/d(V) = -ra
[2]  d(Fb)/d(V) = -rb
[3]  d(Fc)/d(V) = rc
[4]  d(Fd)/d(V) = rd
[5]  d(Fw)/d(V) = rw
[6]  d(T)/d(V) = (633*102.564*(405-T)+A)/B
```

Explicit equations as entered by the user

```
[1]  k1 = 1.81*(10^10)*exp(-11727/T)
[2]  k2 = 6.75*(10^9)*exp(-2104/T)
[3]  Fto = 12701
[4]  Ft = Fa+Fb+Fc+Fd+Fw+4914
[5]  Po = 16.65
[6]  To = 405
[7]  vo = Fto*0.082*To/Po
[8]  Fao = 5835
[9]  v = vo*T*Ft/To/Fto
[10]  Ca = Fa/v
[11]  Cb = Fb/v
[12]  r2 = k2*Ca*(Cb^3)
[13]  r1 = k1*Ca*(Cb^0.5)
[14]  rc = 2*r1
[15]  ra = 2*r1+r2/3
[16]  rb = r1+r2
[17]  rd = 2*r2/3
[18]  rw = rd
[19]  Cpm = 22.342+0.048116*T
[20]  Cpa = 11.839+0.11967*T-0.000036515*(T^2)
[21]  R = 8.314
[22]  Cpc = -3.201+0.19507*T-0.000077287*(T^2)
[23]  Cpb = 30.255+0.004207*T
[24]  Cpd = 45.369+0.008688*T
[25]  Cpw = 28.85+0.012055*T
[26]  B = Fa*Cpa+Fb*Cpb+Fc*Cpc+Fd*Cpd+Fw*Cpw+4914*Cpm
[27]  A = (212000*r1)+(441667*r2)
[28]  X = (Fao-Fa)/Fao
```

Очигледно е, особено од графичкиот приказ, дека прва оди реакцијата на согорување: нејзината температурна зависност брзо се маскира со зависноста од концентрацијата на кислородот. Наспроти ова, брзината на оксидација на етиленот е силна функција од температурата и е максимална каде што е и максимумот за температурата. Потоа опаѓа поради опаѓањето на концентрацијата на кислородот. Температурата го достигнува својот максимум кога престанува реакцијата на согорување на етилен. Во положбата каде што престанува и реакцијата на оксидација на етилен (се потрошува целиот кислород), температурата е околу 527 K (прикажано на графикот $T(V)$). Тоа е некаде на средината на реакторот. Ова имплицира дека реакторот е голем!

Прикажаните резултати се добиени со зададените податоци за влезот во реакторот и со *претпоставени вредности за предекспоненцијалните фактори во брзинските константи*.

Ако се споредат пресметаните податоци за излезот од реакторот со зададените (третата колона во табелата), може да се констатира дека пресметката во однос на протоците во излезната струја успеала. Но тоа не е случај со температурата. Максималната температура во реакторот е 862 K, додека излезната е 418 K. Едната е многу висока (може да предизвика „топло место“ и синтерување на катализаторот), другата е многу ниска, а резултатот на тоа е дека реакцијата се случува само во првиот дел од реакторот. За да се избегнат вакви ефекти, решение веројатно е повисока влезна температура (во најголем број процеси за производство на етиленоксид влезната температура е околу 500 K) и да се интензивира топлинската размена.

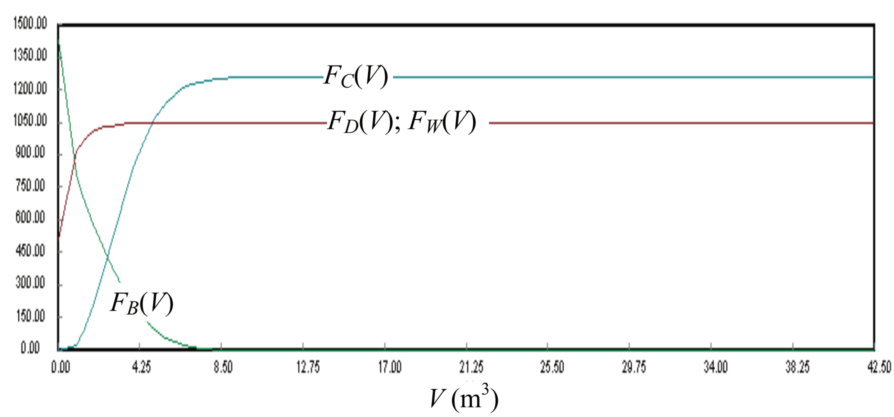


График на зависностите $F_C(V)$, $F_B(V)$, $F_D(V)$ и $F_W(V)$

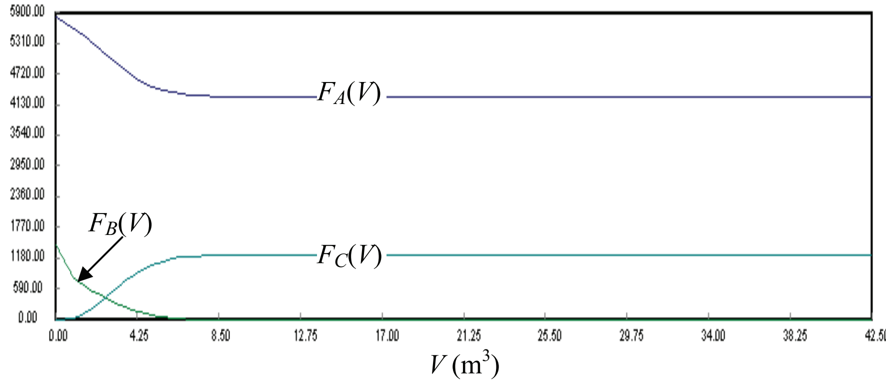


График на зависностите $F_A(V)$, $F_B(V)$ и $F_C(V)$

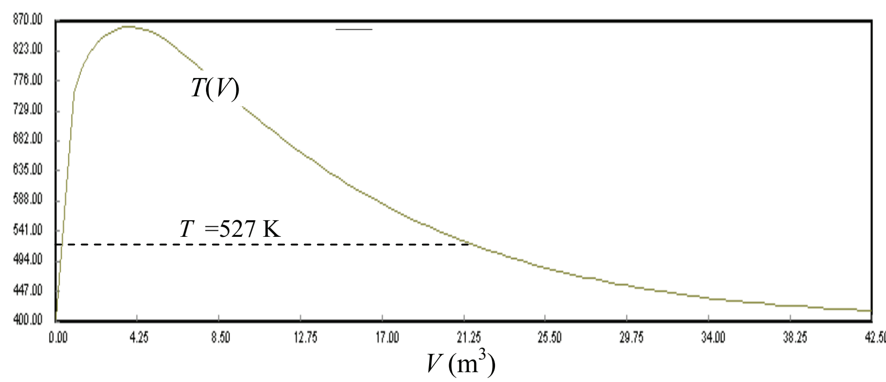


График на зависноста $T(V)$

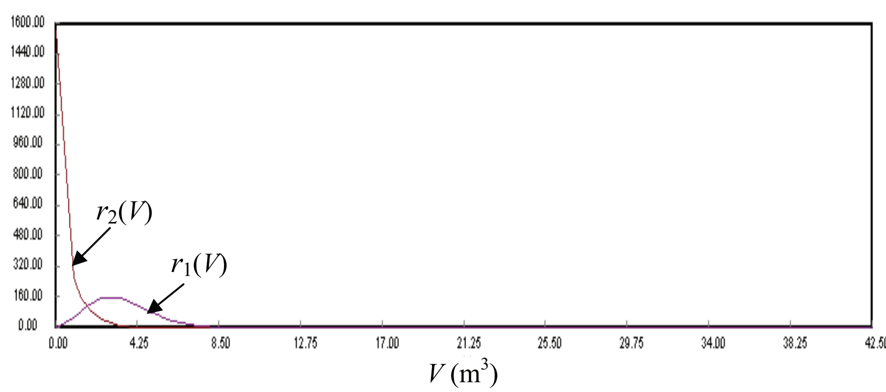


График на зависностите $r_1(V)$ и $r_2(V)$

Варијанта 2. ***Процес со кислород од воздух***

Во оваа варијанта ќе биде изведена симулација на процесот на оксидација на етилен со кислород од воздух врз база на нецелосни литературни податоци. Нецелосни се податоците за кинетиката на процесот.

Со познати податоци за: 1) составот на влезната смеса и условите на влезот, 2) реакторот и реакторскиот слој и 3) медиумот за размена на топлина, во пресметките што следат ќе биде изведена симулација на кинетиката на процесот и симулација на односот дијаметар/должина на катализаторските цевки. Резултатите од симулацијата ќе бидат оценувани врз база на вкупната конверзија на етиленот и селективноста кон етиленоксид.

– *Податоци за влезната смеса:*

Влезната смеса е со стехиометриски однос на реактантите етилен и кислород, базирано на реакцијата на оксидација на етилен до етиленоксид: молските протоци на етилен, кислород и азот се: F_{Ao} = 500 kmol/h; F_{Bo} = 250 kmol/h и F_{No} = 1000 kmol/h; температурата и притисокот на влезот се: T_o = 260 °C = 533 K, P_o = 10 atm; густината и вискозитетот на реакционата смеса во услови на влезот во реакторот се: $\rho_o = 6{,}618\ \mathrm{kg/m^3}$, $\mu = 2{,}782 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{kg/(m \cdot s)}$.

– *Податоци за реакторот и катализаторот:*

Реакторот е составен од *1000 цевки* исполнети со катализатор. Внатрешниот дијаметар и должината на цевките ќе се симулираат во рамките D = 0,041–0,082 m и L = 7–15 m, со цел да се минимизира падот на притисокот низ реакторот. Порозноста на катализаторскиот слој е ϕ = 0,45, додека густината на каталитичките честици со дијаметар D_P = 0,0075 m е ρ_P = 1923 kg/m^3.

– *Медиум за ладење*:

Во меѓупросторот околу цевките со катализатор струи медиум за ладење со константна температура T_a = 505 K.

Топлините на двете реакции и температурните зависности на топлинските капацитети се дадени како заеднички податоци за сите решенија.

Забелешки: 1) При симулација на брзинските изрази ќе се користат исти податоци за активационите енергии како во варијантата 1. 2) Ќе се симулира процес со и без пад на притисокот. 3) Ќе се изведат симулации со пад на притисокот за најмалку два односа дијаметар/должина на цевките.

Решение 1:

Ова решение ќе биде базирано на познат кинетички израз за реакцијата на оксидација на етилен и симулиран кинетички израз за реакцијата на согорување на етилен.

Равенките што треба да се комбинираат за решавање на проблемот се: равенката за дизајн на PBR, кинетичките изрази и топлинскиот биланс.

Кинетички изрази: За реакцијата на оксидација на етилен е познат следниов брзински израз:

$$(-r_A)_1 = k_1 p_A^{1/3} p_B^{2/3} \ \text{kmol/(kg}_{\text{кат}}\text{h)}; \ \ p_A, p_B \ (\text{atm}),$$

додека за реакцијата на согорување на етиленот ќе се симулира следниов брзински израз:

$$(-r_A)_2 = k_2 p_A^{\alpha} p_B^{\beta} \ \text{kmol/(kg}_{\text{кат}}\text{h)}; \ \ p_A, p_B \ (\text{atm}).$$

Брзинските изрази се дополнуваат со нецелосни зависности за брзинските константи:

$$\begin{aligned}
&r_1 = (-r_A)_1 = k_1 p_A^{0,3335} p_B^{0,6665} \ \text{kmol/(kg}_{\text{кат}}\text{h)}\\
&k_1 = A_1 \exp(-23324/(1{,}9872 \cdot T)) = A_1 \exp(-11737/T); \ T(\text{K});\\
&r_2 = (-r_A)_2 = k_2 p_A^{\alpha} p_B^{\beta} \ \text{kmol/(kg}_{\text{кат}}\text{h)}\\
&k_2 = A_2 \exp(-4184/(1{,}9872 \cdot T)) = A_2 \exp(-2105/T); \ T(\text{K}).
\end{aligned} \tag{8}$$

Парцијалните притисоци во брзинските изрази се заменуваат вака:

$$p_i = \frac{F_i}{F_T} P, \tag{9}$$

додека равенката за вкупниот молски проток е следната:

$$F_T = F_A + F_B + F_C + F_D + F_W + F_N. \tag{10}$$

Равенка за дизајн на PBR: Равенката за дизајн ќе ја претставуваат диференцијалните форми на молските биланси на сите учесници во реакциите. Согласно со кинетичкиот израз за брзината на оксидација на етиленот, молските биланси ќе ги опишуваат промените на молските протоци на учесниците во реакциите со положбата во реакторот изразена преку количина катализатор.

Системот диференцијални равенки на молските биланси, заедно со реакционата стехиометрија, е следниот:

$$\begin{aligned}
&\frac{dF_A}{dW} = r_A = r_{A,1} + r_{A,2} = -(r_1 + r_2) \\
&\frac{dF_B}{dW} = r_B = r_{B,1} + r_{B,2} = 0{,}5\, r_{A,1} + 3\, r_{A,2} = -(0{,}5 r_1 + 3 r_2) \\
&\frac{dF_C}{dV} = r_C = (-r_{A,1}) = r_1 \\
&\frac{dF_D}{dV} = r_D = 2(-r_{A,2}) = 2\, r_2 \\
&\frac{dF_W}{dV} = r_W = r_D = 2\, r_2
\end{aligned} \tag{11}$$

Топлински биланс на PBR: Бидејќи реакторот е од ист тип, повеќецевен во обвивка со катализатор сместен во цевките и со ладење со медиум кој струи во меѓуцевниот простор, и во оваа варијанта на задачата равенката на топлинскиот биланс ќе ги вклучува сите членови (топлината што се носи со струењето на реакционата смеса, топлината што се ослободува со случување на реакциите и топлината што се разменува преку ѕидовите на цевките со медиумот за ладење). Топлинскиот биланс во диференцијална форма е како равенката (6):

$$\frac{dT}{dW} = \frac{Ua_W(T_a - T) + \sum_{j=1}^{R=2}(-\Delta H_{r,j})(-r_{A,j})}{\sum_{i=1}^{N} F_i C_{P,i}}. \tag{12}$$

Во равенката (12) се заменуваат нумерички вредности за коефициентот на пренос на топлина и за температурата на медиумот за ладење, потоа температурните зависности за топлинските капацитети (како што се зададени), додека за специфичната површина на топлинска размена, за сумата на топлините на реакциите и за сумата на производите $\Sigma F_i C_{P,i}$ се заменува како што следи:

$$a_W = \frac{n_{\text{цевки}} \pi D_{\text{цевка}} L}{n_{\text{цевки}} (\pi D_{\text{цевка}}^2 / 4)\, L\, \rho_{\text{слој}}} = \frac{4}{D_{\text{цевка}} \rho_{\text{слој}}};$$

$$\rho_{\text{слој}} = \rho_P (1-\phi) = 1923 \cdot (1-0{,}45) = 1057{,}65 \text{ kg/m}^3;$$

$$a_W = \frac{4}{0{,}041 \cdot 1057{,}65} = 0{,}0922 \text{ m}^2/\text{kg}_{\text{кат}}.$$

Забелешка: За првата симулација се избрани цевки со внатрешен дијаметар D = 0,041 m и должина L = 15 m.

$$\sum_{j=1}^{2} (-\Delta H_{r,j})(-r_{A,j}) = (-\Delta H_{r,1})(-r_{A,1}) + (-\Delta H_{r,2})(-r_{A,2})$$

$$= 106000 \cdot r_1 + 1325000 \cdot r_2;$$

$$\sum_{i=1}^{6} F_i C_{P,i} = F_A C_{P,A} + F_B C_{P,B} + F_C C_{P,C} + F_D C_{P,D} + F_W C_{P,W} + F_N C_{P,N}.$$

Со сите замени равенката (12) ќе изгледа вака:

$$\frac{dT}{dW} = \frac{500 \cdot 0{,}0922(505 - T) + (106000 \cdot r_1 + 1325000 \cdot r_2)}{\sum_{i=1}^{6} F_i C_{P,i}}. \qquad (13)$$

Забелешка: Во равенката (13) за коефициентот на пренос на топлина е заменета вредноста U = 500 kJ/(m^2·h·K). Бидејќи овој податок не е зададен, неговата вредност е проценета на следниов начин: во оваа варијанта се разгледува процес со кислород од воздух и со ладење со медиум што не е вода (некое масло, на пример керозин). Се смета дека размената на топлина е помалку ефикасна отколку кога како медиум се користи вода. Затоа за коефициентот на пренос на топлина е претпоставена пониска вредност отколку во варијантата 1.

Системот диференцијални равенки (11), заедно со диференцијалната равенка на топлинскиот биланс (13), се решава со солверот за диференцијални равенки од софтверскиот пакет POLYMATH. Кон овие равенки се додаваат сите други потребни равенки и изрази. Како крајна граница за решавање на равенките се задава количина катализатор $W_{\text{final}} = W_{\text{кат.слој}} = 20000$ kg. Оваа вредност е добиена со пресметка на количината катализатор сместен во сите 1000 цевки:

$$W_{\text{кат}} = V_{\text{кат}}\rho_{\text{слој}} = n_{\text{цевки}}(0{,}785 \cdot D^2)\,L\,\rho_{\text{слој}}$$

$$W_{\text{кат}} = 1000 \cdot (0{,}785 \cdot 0{,}041^2) \cdot 15 \cdot 1057{,}65 = 20934\,\text{kg}$$

Програмата, резултатите и графичкиот приказ на сите $F_i(W)$, $T(W)$, $r_1(W)$ и $r_2(W)$ добиени со POLYMATH се дадени подолу.

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
W	0	0	2.0E+04	2.0E+04
Fa	500	354.29709	500	354.29709
Fb	250	115.77332	250	115.77332
Fc	0	0	121.15282	121.15282
Fd	0	0	49.100178	49.100178
Fw	0	0	49.100178	49.100178
T	533	522.30171	598.12849	522.30171
k1	0.001175	7.484E-04	0.012937	7.484E-04
k2	8.028E-04	7.404E-04	0.0012344	7.404E-04
Fto	1750	1750	1750	1750
Ft	1750	1689.4236	1750	1689.4236
Po	10	10	10	10
P	10	10	10	10
To	533	533	533	533
Fao	500	500	500	500
pa	2.8571429	2.0971478	2.8571429	2.0971478
pb	1.4285714	0.685283	1.4285714	0.685283
r2	0.0020645	5.049E-04	0.0023222	5.049E-04
r1	0.0021151	7.447E-04	0.0182047	7.447E-04
rc	0.0021151	7.447E-04	0.0182047	7.447E-04
ra	0.0041795	0.0012497	0.0200933	0.0012497
rb	0.007251	0.0018871	0.0148976	0.0018871
rd	0.004129	0.0010098	0.0046444	0.0010098
vo	7648.55	7648.55	7648.55	7648.55
rw	0.004129	0.0010098	0.0046444	0.0010098
Cpn	30.42908	30.388854	30.674087	30.388854

Cpa	65.2496	64.381588	70.356021	64.381588
Cpc	78.814923	77.600573	85.82929	77.600573
Cpb	32.497331	32.452323	32.771465	32.452323
Cpd	49.999704	49.906757	50.565827	49.906757
Cpw	35.275315	35.146347	36.060837	35.146347
B	7.118E+04	7.053E+04	7.404E+04	7.053E+04
v	7648.55	7235.5884	8438.0267	7235.5884
A	2959.6382	747.96277	4555.7271	747.96277

ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user

```
[1]  d(Fa)/d(W) = -ra
[2]  d(Fb)/d(W) = -rb
[3]  d(Fc)/d(W) = rc
[4]  d(Fd)/d(W) = rd
[5]  d(Fw)/d(W) = rw
[6]  d(T)/d(W) = (500*0.0922*(505-T)+A)/B
```

Explicit equations as entered by the user

```
[1]  k1 = 4.3*(10^6)*exp(-11737/T)
[2]  k2 = 0.041667*exp(-2105/T)
[3]  Fto = 1750
[4]  Ft = Fa+Fb+Fc+Fd+Fw+1000
[5]  Po = 10
[6]  P = 10
[7]  To = 533
[8]  Fao = 500
[9]  pa = Fa*P/Ft
[10]  pb = Fb*P/Ft
[11]  r2 = k2*(pa^0.3335)*(pb^1.6665)
[12]  r1 = k1*(pa^0.3335)*(pb^0.6665)
[13]  rc = r1
[14]  ra = r1+r2
[15]  rb = r1/2+r2*3
[16]  rd = 2*r2
[17]  vo = Fto*0.082*To/Po
[18]  rw = rd
[19]  Cpn = 28.425+0.00376*T
[20]  Cpa = 11.839+0.11967*T-0.000036515*(T^2)
[21]  Cpc = -3.201+0.19507*T-0.000077287*(T^2)
[22]  Cpb = 30.255+0.004207*T
[23]  Cpd = 45.369+0.008688*T
[24]  Cpw = 28.85+0.012055*T
[25]  B = Fa*Cpa+Fb*Cpb+Fc*Cpc+Fd*Cpd+Fw*Cpw+1000*Cpn
[26]  v = vo*T*Ft/To/Fto
[27]  A = (106000*r1)+(1325000*r2)
```

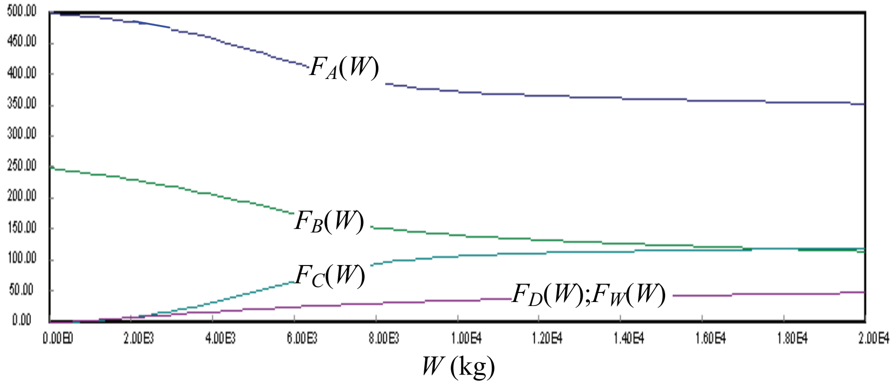


График на зависностите $F_A(W)$, $F_B(W)$, $F_C(W)$, $F_D(W)$ и $F_W(W)$

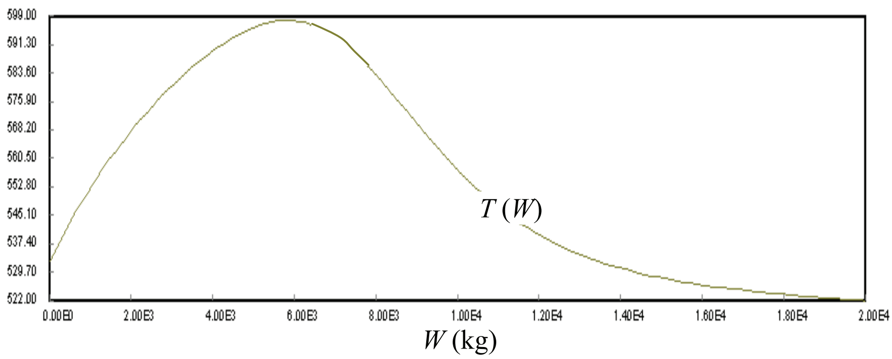


График на зависноста $T(W)$

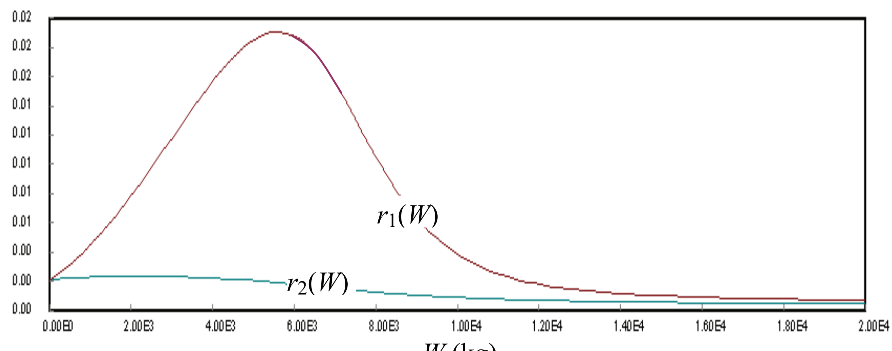


График на зависностите $r_1(W)$ и $r_2(W)$

Со претпоставениот брзински израз за реакцијата на согорување на етиленот, $\alpha = 0{,}3335$ и $\beta = 1{,}6665$, и со вредности за предекспоненцијалните фактори $A_1 = 4{,}3 \cdot 10^6$ и $A_2 = 0{,}041667$ се добиени следниве резултатите:

– *Вкупната конверзија на етилен* е (500 – 354,297)/500 = 0,2914 = 29,14%, што е вредност која се одржува во речиси сите постројки за производство на етиленоксид за да се минимизира реакцијата на согорување на етиленот.

– *Селективноста* кон етиленоксид наспроти реакцијата на согорување е: 121,15/(49,1/2) = 4,93, односно, односот на етилен конвертиран во етиленоксид наспроти количината етилен согорен во јаглероддиоксид и вода е 4,93 наспроти 1. Или вака: 4,93·100/(1+4,93) = 83,13% од изреагираниот етилен се насочени кон создавањето етиленоксид.

– *Температурата* во реакторот не се менува надвор од дозволените рамки: и максималната температура (598,13 K) и температурната разлика помеѓу медиумот за ладење и реакционата смеса (најголемата е $(T{-}T_a) = 598{,}13{-}505 = 93{,}13\ ^{\circ}\mathrm{C}$) се во дозволените рамки.

Решение 2:

Сега ќе претпоставиме дека брзинските изрази за двете реакции се со облик кој произлегува од нивната стехиометрија (односот на реактантите, базирано на главната реакција, е стехиометриски!), односно:

$$r_1 = (-r_A)_1 = k_1 p_A p_B^{0,5} \ \text{kmol/(kg}_{\text{кат}}\text{h)}$$
$$k_1 = A_1 \exp(-23324/(1{,}9872 \cdot T)) = A_1 \exp(-11737/T);\ T(\mathrm{K});$$

и (14)

$$r_2 = (-r_A)_2 = k_2 p_A p_B^{3} \ \text{kmol/(kg}_{\text{кат}}\text{h)}$$
$$k_2 = A_2 \exp(-4184/(1{,}9872 \cdot T)) = A_2 \exp(-2105/T);\ T(\mathrm{K}).$$

Земајќи дека сите други податоци се како за решението 1, со симулирање на предекспоненцијалните фактори за иста количина катализатор се добиваат следниве резултати:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
W	0	0	2.0E+04	2.0E+04
Fa	500	356.62285	500	356.62285
Fb	250	121.06643	250	121.06643
Fc	0	0	120.47915	120.47915
Fd	0	0	45.795994	45.795994
Fw	0	0	45.795994	45.795994
T	533	514.4413	640.88366	514.4413
k1	3.265E-04	1.475E-04	0.0133542	1.475E-04
k2	4.339E-04	3.763E-04	8.442E-04	3.763E-04
Fto	1750	1750	1750	1750
Ft	1750	1689.7604	1750	1689.7604
Po	10	10	10	10
P	10	10	10	10
To	533	533	533	533
Fao	500	500	500	500
pa	2.8571429	2.1104936	2.8571429	2.1104936
pb	1.4285714	0.716471	1.4285714	0.716471
r2	0.0036143	2.921E-04	0.0041093	2.921E-04
r1	0.0011151	2.636E-04	0.0331472	2.636E-04
rc	0.0011151	2.636E-04	0.0331472	2.636E-04
ra	0.0047294	5.557E-04	0.0355346	5.557E-04
rb	0.0114005	0.001008	0.024071	0.001008
rd	0.0072287	5.842E-04	0.0082185	5.842E-04
vo	7648.55	7648.55	7648.55	7648.55
rw	0.0072287	5.842E-04	0.0082185	5.842E-04
Cpn	30.42908	30.359299	30.835275	30.359299
Cpa	65.2496	63.738501	73.546369	63.738501
Cpc	78.814923	76.697072	90.086034	76.697072
Cpb	32.497331	32.419255	32.951815	32.419255
Cpd	49.999704	49.838466	50.938273	49.838466
Cpw	35.275315	35.05159	36.577622	35.05159
B	7.118E+04	7.014E+04	7.589E+04	7.014E+04
v	7648.55	7128.117	9032.8978	7128.117
A	4907.191	414.93838	7118.0451	414.93838

ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user
[1] d(Fa)/d(W) = -ra
[2] d(Fb)/d(W) = -rb
[3] d(Fc)/d(W) = rc
[4] d(Fd)/d(W) = rd
[5] d(Fw)/d(W) = rw
[6] d(T)/d(W) = (500*0.0922*(505-T)+A)/B

Explicit equations as entered by the user
[1] k1 = 1.195*(10^6)*exp(-11737/T)
[2] k2 = 0.02252*exp(-2105/T)

```
Fto = 1750
Ft = Fa+Fb+Fc+Fd+Fw+1000
Po = 10
P = 10
To = 533
Fao = 500
pa = Fa*P/Ft
pb = Fb*P/Ft
r2 = k2*pa*(pb^3)
r1 = k1*pa*(pb^0.5)
rc = r1
ra = r1+r2
rb = r1/2+r2*3
rd = 2*r2
vo = Fto*0.082*To/Po
rw = rd
Cpn = 28.425+0.00376*T
Cpa = 11.839+0.11967*T-0.000036515*(T^2)
Cpc = -3.201+0.19507*T-0.000077287*(T^2)
Cpb = 30.255+0.004207*T
Cpd = 45.369+0.008688*T
Cpw = 28.85+0.012055*T
B = Fa*Cpa+Fb*Cpb+Fc*Cpc+Fd*Cpd+Fw*Cpw+1000*Cpn
v = vo*T*Ft/To/Fto
A = (106000*r1)+(1325000*r2)
```

Споредливи резултати за молските протоци и за температурата на излезот од реакторот со оние добиени во решението 1, се добиени со вредности за предекспоненцијалните фактори во изразите (14) од: $A_1 = 1{,}195 \cdot 10^6$ и $A_2 = 0{,}02252$. Консеквентно, споредливи се и вкупната конверзија на етиленот и селективноста. Единствено е повисока температурата во реакторот (T_{max}= 640 K), меѓутоа температурната разлика $T - T_a = 640{,}88 - 505 = 135{,}88$ °C е во рамките на дозволената.

Решение 3:

Целта на третото решение на варијантата 2 е да се анализира како падот на притисокот надолж реакторот влијае врз излезниот ефект. Оваа анализа ќе биде направена со кинетика како во решението 2, со истиот реактор (1000 цевки со внатрешен дијаметар D = 0,041 m и должина L = 15 m, исполнети со 20000 kg катализатор) и со другите податоци исти како во решенијата 1 и 2.

Равенките што треба да се комбинираат за решавање на проблемот се: 1) равенката за дизајн на PBR (равенките (11)), 2) топлинскиот биланс (равенката (13)), 3) брзинските изрази за двете реакции:

$$\begin{aligned} r_1 &= (-r_A)_1 = 1{,}195 \cdot 10^6 \exp(-11737/T)[p_A p_B^{0,5}] \text{ kmol/(kg}_{\text{кат}}\text{h)} \\ r_2 &= (-r_A)_2 = 0{,}02252 \cdot \exp(-2105/T)[p_A p_B^3] \text{ kmol/(kg}_{\text{кат}}\text{h)} \end{aligned} \tag{15}$$

и 4) равенката за промена на притисокот надолж реакторот.

Диференцијалната равенка што ја опишува промената на притисокот надолж реакторот е равенката:

$$\frac{dP}{dW} = -Y \frac{P_o}{P} \frac{T}{T_o} \frac{F_T}{F_{To}} \ . \tag{16}$$

Равенката (16) треба да се подготви за решавање. Тоа всушност значи да се пресмета вредноста за Y,

$$Y = \frac{1}{A\rho_{\text{слој}}} \frac{G}{\rho_{\text{смеса},o} D_P} \frac{(1-\phi)}{\phi^3} \left(1{,}75G + 150 \frac{(1-\phi)}{D_P} \mu_{\text{смеса}} \right).$$

Претходно се пресметуваат:

– напречниот пресек на реакторските цевки:

$$A = n_{\text{цевки}} \cdot 0{,}785 \cdot D_{\text{цевка}}^2 = 1000 \cdot 0{,}785 \cdot 0{,}041^2 = 1{,}32 \text{ m}^2;$$

– масената брзина по цел напречен пресек G, ќе ја пресметаме од податоците за влезните молски протоци:

$$G = \text{const.} = \frac{\dot{m}}{A} = \frac{\Sigma F_{io} M_i}{A} = \frac{F_{Ao} M_A + F_{Bo} M_B + F_N M_N}{A};$$

$$G = \frac{(500 \cdot 28 + 250 \cdot 32 + 1000 \cdot 28)}{1{,}32} \frac{1}{3600} = 10{,}52 \text{ kg/(m}^2\text{s)}.$$

– Другите податоци се:

$$\rho_{\text{слој}} = 1057{,}65 \text{kg/m}^3; \ \rho_{\text{смеса},o} = 6{,}6186 \text{kg/m}^3; \ \phi = 0{,}45;$$

$$D_P = 0{,}0075 \text{m}; \ \mu_{\text{смеса}} = 2{,}782 \cdot 10^{-5} \text{kg/(m} \cdot \text{s)}.$$

За Y се добива вредноста:

$$Y = \frac{1}{1{,}32 \cdot 1057{,}65} \frac{10{,}52}{6{,}618 \cdot 0{,}0075} \frac{(1-0{,}45)}{0{,}45^3} \left(1{,}75 \cdot 10{,}52 + 150 \frac{(1-0{,}45)}{0{,}0075} 2{,}782 \cdot 10^{-5} \right)$$

$$Y = 16{,}876 \left(\frac{1}{\mathrm{m} \cdot \mathrm{s}^2} \equiv \frac{\mathrm{kg/(m \cdot s^2)}}{\mathrm{kg}_{\text{кат}}} = \frac{\mathrm{Pa}}{\mathrm{kg}_{\text{кат}}} \right).$$

Бидејќи парцијалните притисоци во брзинските изрази се во атмосфери, вредноста за Y ја конвертираме во $\mathrm{atm/kg}_{\text{кат}}$:

$$Y = 16{,}876 / (1{,}013 \cdot 10^5) = 1{,}666 \cdot 10^{-4} \ \mathrm{atm/kg}_{\text{кат}}.$$

Оваа вредност за Y се заменува во равенката (16):

$$\frac{dP}{dW} = -1{,}666 \cdot 10^{-4} \frac{F_T}{F_{To}} \frac{T}{T_o} \frac{P_o}{P} \ \mathrm{atm/kg}_{\text{кат}}. \qquad (17)$$

Решението на системот диференцијални равенки (11), (13) и (17) е следното:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
W	0	0	2.0E+04	2.0E+04
Fa	500	428.19926	500	428.19926
Fb	250	164.26021	250	164.26021
Fc	0	0	51.864974	51.864974
Fd	0	0	39.871538	39.871538
Fw	0	0	39.871538	39.871538
T	533	508.66839	606.90411	508.66839
P	10	5.7530934	10	5.7530934
k1	3.265E-04	1.139E-04	0.0047697	1.139E-04
k2	4.339E-04	3.592E-04	7.019E-04	3.592E-04
Fto	1750	1750	1750	1750
Ft	1750	1724.0675	1750	1724.0675
Po	10	10	10	10
pa	2.8571429	1.4288712	2.8571429	1.4288712
To	533	533	533	533
Fao	500	500	500	500
pb	1.4285714	0.5481249	1.4285714	0.5481249
r1	0.0011151	1.205E-04	0.0129101	1.205E-04
r2	0.0036143	8.452E-05	0.003818	8.452E-05
ra	0.0047294	2.05E-04	0.0156177	2.05E-04
rc	0.0011151	1.205E-04	0.0129101	1.205E-04
rb	0.0114005	3.138E-04	0.0152947	3.138E-04
rd	0.0072287	1.69E-04	0.0076361	1.69E-04
rw	0.0072287	1.69E-04	0.0076361	1.69E-04

vo	7648.55	7648.55	7648.55	7648.55
A	4907.191	124.76435	5625.6392	124.76435
Cpa	65.2496	63.263326	71.017577	63.263326
Cpb	32.497331	32.394968	32.808247	32.394968
Cpc	78.814923	76.027431	86.720499	76.027431
Cpd	49.999704	49.788311	50.641786	49.788311
Cpw	35.275315	34.981997	36.166233	34.981997
Cpn	30.42908	30.337593	30.706961	30.337593
B	7.118E+04	7.007E+04	7.444E+04	7.007E+04
v	7648.55	7648.55	1.25E+04	1.25E+04
X	0	0	0.1436015	0.1436015

ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user

[1] d(Fa)/d(W) = -ra
[2] d(Fb)/d(W) = -rb
[3] d(Fc)/d(W) = rc
[4] d(Fd)/d(W) = rd
[5] d(Fw)/d(W) = rw
[6] d(T)/d(W) = (500*0.0922*(505-T)+A)/B
[7] d(P)/d(W) = -1.666*(10^(-4))*(Po/P)*(T/To)*(Ft/Fto)

Explicit equations as entered by the user

[1] k1 = 1.195*(10^6)*exp(-11737/T)
[2] k2 = 0.02252*exp(-2105/T)
[3] Fto = 1750
[4] Ft = Fa+Fb+Fc+Fd+Fw+1000
[5] Po = 10
[6] pa = Fa*P/Ft
[7] To = 533
[8] Fao = 500
[9] pb = Fb*P/Ft
[10] r1 = k1*pa*(pb^0.5)
[11] r2 = k2*pa*(pb^3)
[12] ra = r1+r2
[13] rc = r1
[14] rb = (r1/2)+(3*r2)
[15] rd = 2*r2
[16] rw = rd
[17] vo = Fto*0.082*To/Po
[18] A = (106000*r1)+(1325000*r2)
[19] Cpa = 11.839+0.11967*T-0.000036515*(T^2)
[20] Cpb = 30.255+0.004207*T
[21] Cpc = -3.201+0.19507*T-0.000077287*(T^2)
[22] Cpd = 45.369+0.008688*T
[23] Cpw = 28.85+0.012055*T
[24] Cpn = 28.425+0.00376*T
[25] B = Fa*Cpa+Fb*Cpb+Fc*Cpc+Fd*Cpd+Fw*Cpw+1000*Cpn
[26] v = vo*(T/To)*(Po/P)*(Ft/Fto)
[27] X = (Fao-Fa)/Fao

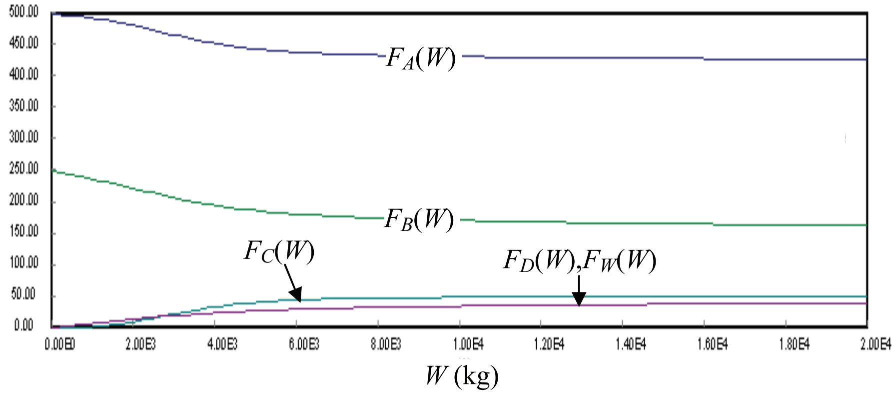


График на зависностите $F_A(W)$, $F_B(W)$, $F_C(W)$, $F_D(W)$ и $F_W(W)$

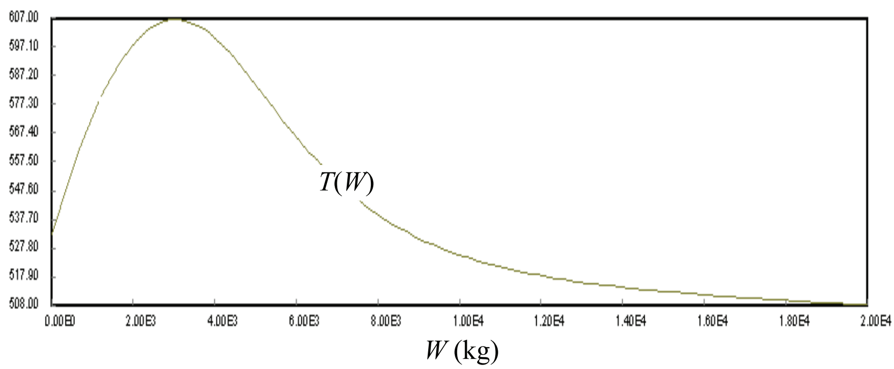


График на зависноста $T(W)$

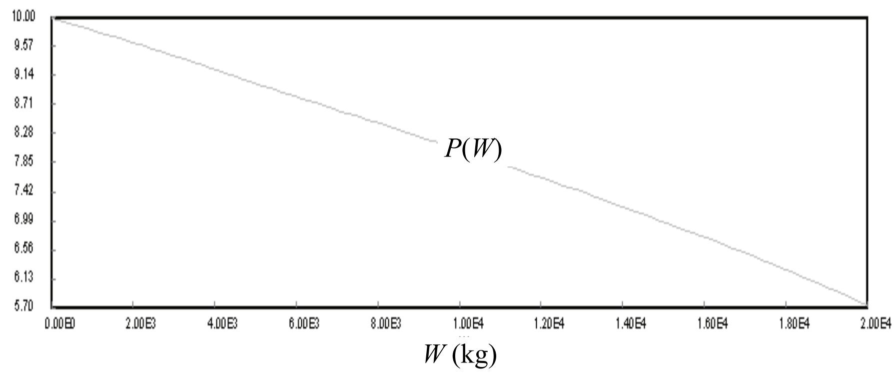


График на зависноста $P(W)$

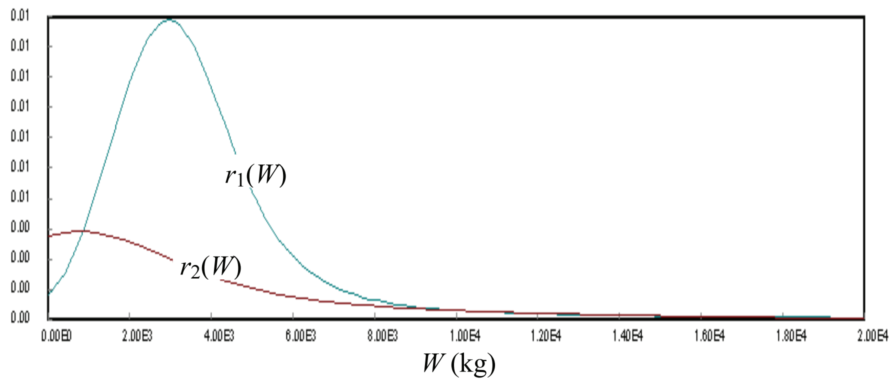


График на зависностите $r_1(W)$ и $r_2(W)$

Како што се гледа од добиените резултати, падот на притисокот низ реакторот (од 10 на 5,753 atm) и пониските температури имаат негативно влијание врз излезниот ефект споредено со пресметката кога падот на притисокот беше занемарен (решението 2). Падот на притисокот речиси на половина значи забрзување на протокот и намалување на времето на задржување. Пониската температура значи помала брзина на реакција. Како резултат на овие промени, излезниот ефект од реакторот е низок (X = 14,36%), особено во поглед на приносот на етиленоксид (F_C = 51,865 kmol/h).

За температурата во реакторот да се одржува повисока, потребно е да се намали количината на топлината што се разменува. Ова се постигнува со промена на температурата на медиумот за ладење (треба да се зголеми неговата температура) и со намалување на специфичната површина на топлинска размена.

За ограничување на падот на притисокот треба да се бара оптимален однос дијаметар/должина на цевки. Овој однос се зголемува со зголемување на дијаметарот и со смалување на должината на цевките при иста количина катализатор, односно ист волумен на катализаторскиот слој. Со овие промени се менува и специфичната површина на топлинска размена (се намалува со зголемување на дијаметарот!). Еве какви резултати се добиваат со друг однос дијаметар/должина на цевки:

$$D_{\text{цевка}} = 0{,}05\,\text{m};\;\; L = ?$$

$$W_{\text{кат}} = V_{\text{кат}} \rho_{\text{слој}} = n_{\text{цевки}} (0{,}785 \cdot D^2) L \rho_{\text{слој}};$$

$$W_{\text{кат}} = 1000 \cdot (0{,}785 \cdot 0{,}05^2) \cdot L \cdot 1057{,}65 = 20000\,\text{kg};$$

$$L = \frac{20000}{1000 \cdot 0{,}785 \cdot 0{,}05^2 \cdot 1057{,}65} = 9{,}64\,\text{m}\,.$$

Со овие вредности за D и L се пресметува нова вредност за a_W и Y и се подготвуваат нови равенки за топлинскиот биланс и за промената на притисокот надолж реакторот.

Равенката на топлинскиот биланс (13), за иста вредност на коефициентот на пренос на топлина (медиумот за ладење не е променет!), ќе се промени поради новата вредност на специфичната површина на топлинската размена и температурата на медиумот за ладење:

$$a_W = \frac{4}{D_{\text{цевка}} \rho_{\text{слој}}} = \frac{4}{0{,}05 \cdot 1057{,}65} = 0{,}07564\ \text{m}^2/\text{kg}_{\text{кат}}\,,$$

$$\frac{dT}{dW} = \frac{500 \cdot 0{,}07564(T_a - T) + (106000 \cdot r_1 + 1325000 \cdot r_2)}{\sum_{i=1}^{6} F_i C_{P,i}}\,. \qquad (18)$$

За равенката за падот на притисокот (17) треба да се пресмета нова вредност за Y:

$$Y = \frac{1}{A \rho_{\text{слој}}} \frac{G}{\rho_{\text{смеса},o} D_P} \frac{(1-\phi)}{\phi^3} \left(1{,}75 G + 150 \frac{(1-\phi)}{D_P} \mu_{\text{смеса}} \right),$$

– напречниот пресек на реакторските цевки е:

$$A = n_{\text{цевки}} \cdot 0{,}785 \cdot D_{\text{цевка}}^2 = 1000 \cdot 0{,}785 \cdot 0{,}05^2 = 1{,}9625\ \text{m}^2;$$

– масената брзина по цел напречен пресек G е:

$$G = \frac{F_{Ao} M_A + F_{Bo} M_B + F_N M_N}{A}$$

$$G = \frac{(500 \cdot 28 + 250 \cdot 32 + 1000 \cdot 28)}{1{,}9625} \frac{1}{3600} = 7{,}077\ \text{kg/(m}^2\text{s)};$$

$Y =$

$$\frac{1}{1{,}9625\cdot 1057{,}65}\,\frac{7{,}077}{6{,}618\cdot 0{,}0075}\,\frac{(1-0{,}45)}{0{,}45^3}\left(1{,}75\cdot 7{,}077+150\frac{(1-0{,}45)}{0{,}0075}2{,}782\cdot 10^{-5}\right)$$

$$Y = 5{,}259\left(\frac{1}{\mathrm{m}\cdot\mathrm{s}^2}\equiv\frac{\mathrm{kg/(m\cdot s^2)}}{\mathrm{kg_{кат}}}=\frac{\mathrm{Pa}}{\mathrm{kg_{кат}}}\right).$$

Оваа вредност за Y конвертирана во atm/$\mathrm{kg_{кат}}$:

$$Y = 5{,}259/(1{,}013\cdot 10^5) = 5{,}191\cdot 10^{-5}\ \mathrm{atm/kg_{кат}}$$

се заменува во равенката (17):

$$\frac{dP}{dW} = -5{,}191\cdot 10^{-5}\frac{F_T}{F_{To}}\frac{T}{T_o}\frac{P_o}{P}\ \mathrm{atm/kg_{кат}}. \qquad (19)$$

Решението на системот диференцијални равенки (11), (18) и (19), со температура на медиумот за ладење T_a = 490 K, е следното (само дел од извештајот и графички приказ):

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
W	0	0	2.0E+04	2.0E+04
Fa	500	346.44914	500	346.44914
Fb	250	122.27095	250	122.27095
Fc	0	0	133.16941	133.16941
Fd	0	0	40.762894	40.762894
Fw	0	0	40.762894	40.762894
T	533	496.50185	646.84954	496.50185
P	10	8.9043767	10	8.9043767
X	0	0	0.3071017	0.3071017

ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user

```
[1] d(Fa)/d(W) = -ra
[2] d(Fb)/d(W) = -rb
[3] d(Fc)/d(W) = rc
[4] d(Fd)/d(W) = rd
[5] d(Fw)/d(W) = rw
[6] d(T)/d(W) = (500*0.07564*(490-T)+A)/B
[7] d(P)/d(W) = -5.191*(10^(-5))*(Po/P)*(T/To)*(Ft/Fto)
```

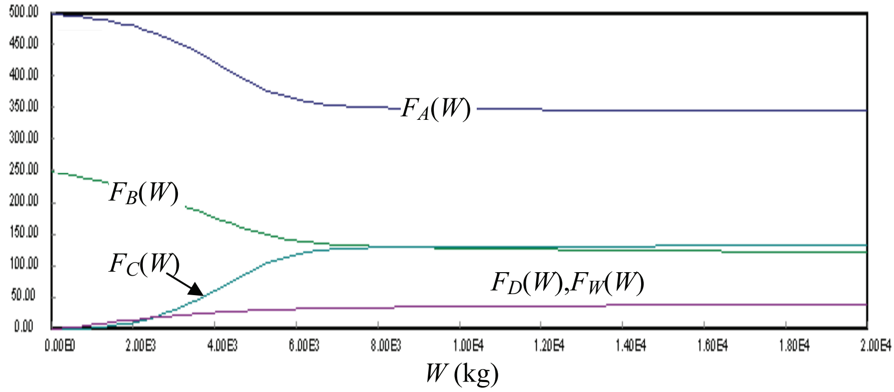


График на зависностите $F_A(W)$, $F_B(W)$, $F_C(W)$, $F_D(W)$ и $F_W(W)$

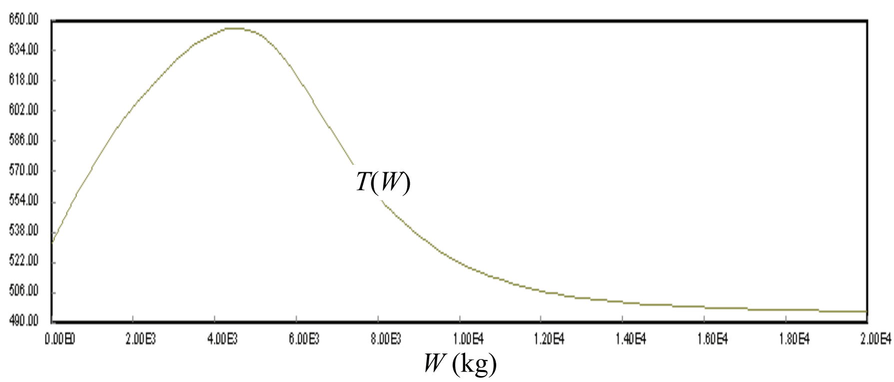


График на зависноста $T(W)$

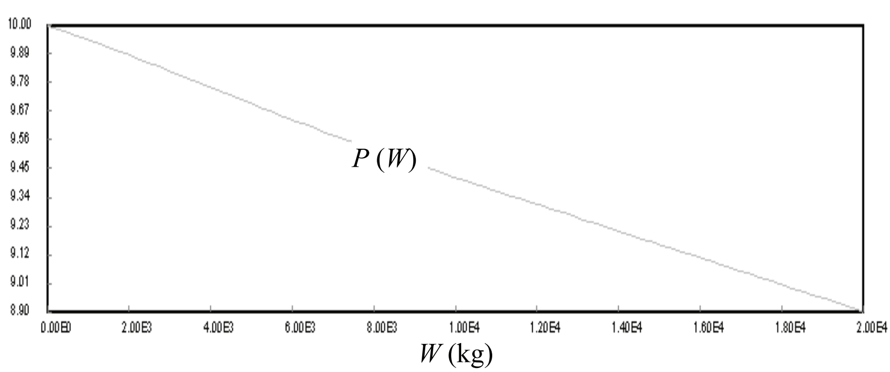


График на зависноста $P(W)$

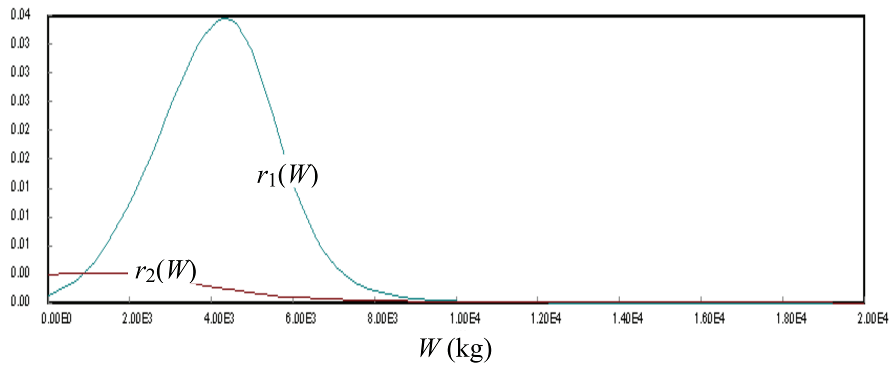


График на зависностите $r_1(W)$ и $r_2(W)$

При споредба на двете решенија добиени со различни односи D/L е очигледно дека падот на притисокот низ реакторот има големо влијание врз излезниот ефект. Во вториов случај промената на притисокот е линеарна со пад од само 11%, додека температурата достигнала повисоки вредности. Значи, биле создадени услови кои поволно влијаат на излезниот ефект од реакторот. Добиена е вкупна конверзија на етилен од X = 30,71% со селективност кон етиленоксид (наспроти реакцијата на согорување) од 133,1694/(40,762/2) = 6,534, или односот на етилен конвертиран во етиленоксид наспроти количината етилен согорен во јаглероддиоксид и вода е 6,534 наспроти 1. Со други зборови, 6,534·100/(1+6,534) = 86,72% од изреагираниот етилен биле насочени кон создавањето на етиленоксид (ова се гледа од графикот за брзините – брзината на реакцијата на согорување е минимизирана). Со понатамошна анализа би требало да се пресмета оптимален однос D/L и да се нагоди температурата на медиумот за ладење.

Варијанта 3. ***Процес со директна оксидација со чист кислород во голем вишок***

Третава варијанта на анализа на процесот на оксидација на етилен до етиленоксид е базирана на нецелосни литературни податоци за процес со директна оксидација со голем вишок кислород. Познати се податоците за влезот и излезот од реакторот (температура и притисок и молски протоци на сите учесници).

Не се познати податоците за конфигурацијата и димензиите на реакторот. И, исто така, не се познати формите на кинетичките изрази, освен активационите енергии. Според тоа, во оваа варијанта ќе треба да се направат повеќе претпоставки за да се пресметаат димензиите на реакторот со кој ќе се добие излезен ефект како што е зададен во следнава табела:

	Влез во реакторот	Излез од реакторот
Етилен (kmol/h)	400 (свежа+рециркулациона струја)	200
Кислород (kmol/h)	3600 (свежа+рециркулациона струја)	3350
Етиленоксид (kmol/h)	0	100
Јаглероддиоксид (kmol/h)	0	200
Вода (kmol/h)	0	200
Азот (kmol/h)	200 (рециркулациона струја)	200
Вкупно (kmol/h):	4200	4250
Температура (K) – влезна струја – вода за ладење (противструјно)	 298 298	 553 (max) 363 (max)
Притисок (atm)	5	5
Конверзија на етилен		50% (50% кон етиленоксид и 50% кон вода и CO_2)

Решение:

Во секој дел од алгоритамот за решавање на проблемот ќе бидат потребни претпоставки. Да одиме по ред!

1) *Кинетички изрази:* Бидејќи станува збор за процес со голем вишок на едниот реактант – кислородот, кинетичките изрази за двете реакции ќе се симулираат со следниве форми:

$$(-r_A)_1 = r_1 = k_1 p_A p_B^{\beta_1} \ \text{kmol/(kg}_{\text{кат}}\text{h)}; \ \ p_A, p_B \ \text{(atm)},$$

и (20)

$$(-r_A)_2 = r_2 = k_2 p_A p_B^{\beta_2} \ \text{kmol/(kg}_{\text{кат}}\text{h)}; \ \ p_A, p_B \ \text{(atm)}.$$

Брзинските изрази (20) се дополнуваат со нецелосни зависности за брзинските константи:

$$k_1 = A_1 \exp(-23324/(1{,}9872 \cdot T)) = A_1 \exp(-11737/T); \ T(\text{K});$$

$$k_2 = A_2 \exp(-4184/(1{,}9872 \cdot T)) = A_2 \exp(-2105/T); \ T(\text{K}).$$

Парцијалните притисоци во брзинските изрази се заменуваат со изразите (9):

$$p_i = \frac{F_i}{F_T} P, \tag{9}$$

додека за вкупниот молски проток се заменува равенката (10):

$$F_T = F_A + F_B + F_C + F_D + F_W + F_N. \tag{10}$$

Бидејќи кислородот е во голем вишок, етилен/кислород = 400/3600 = 1/9, основана е претпоставката дека реакциите ќе бидат линеарни функции од парцијалниот притисок на етиленот, додека за зависноста од парцијалниот притисок на кислородот би можело да се претпостави дека е од нулти ред или дека степените β_1 и β_2 се со вредности многу помали од 1,0.

2) *За реакторот* ќе се претпостави дека е од типот повеќецевен во обвивка, при што катализаторот е сместен во цевките додека околу цевките, во меѓуцевниот простор, противструјно се движи вода за ладење. Внатрешниот дијаметар на цевките да се земе дека е D = 0,041 m, а нивната должина да се пресмета од потребната количина катализатор за 50% конверзија на етиленот.

3) *Водата за ладење*, согласно со литературниот податок, ќе одзема топлина така што ќе се загрева од 298 K до максимум 363 K. За топлинскиот капацитет на водата (течна фаза) да се земе вредноста $C_{P,\text{вода}}$ = 4,18 kJ/(kg·K). Протокот на водата за ладење треба да се процени од топлинскиот биланс.

4) Равенките што треба да се комбинираат за решавање на проблемот се равенката за дизајн и топлинскиот биланс на PBR:

– *Равенката за дизајн на реакторот* е систем од диференцијални равенки на молските биланси на сите учесници во реакциите. Тоа е истиот систем равенки (11) како во варијантата 2, бидејќи е иста и реакционата стехиометрија:

$$
\begin{aligned}
&\frac{dF_A}{dW} = r_A = r_{A,1} + r_{A,2} = -(r_1 + r_2) \\
&\frac{dF_B}{dW} = r_B = r_{B,1} + r_{B,2} = 0{,}5\, r_{A,1} + 3\, r_{A,2} = -(0{,}5 r_1 + 3 r_2) \\
&\frac{dF_C}{dV} = r_C = (-r_{A,1)} = r_1 \\
&\frac{dF_D}{dV} = r_D = 2(-r_{A,2}) = 2\, r_2 \\
&\frac{dF_W}{dV} = r_W = r_D = 2\, r_2
\end{aligned}
\tag{11}
$$

– *Топлинскиот биланс* е ист со равенката (12): реакторот е од ист тип, со ист начин на размена на топлина и се користи за иста реакција. Билансната равенка ќе ги вклучува сите членови:

$$
\frac{dT}{dW} = \frac{Ua_W (T_a - T) + \sum_{j=1}^{R=2} (-\Delta H_{r,j})(-r_{A,j})}{\sum_{i=1}^{N} F_i C_{P,i}}. \tag{12}
$$

Но во равенката (12) за оваа варијанта температурата на медиумот ќе се менува надолж реакторот! Ова значи дека ќе биде потребна и равенка на топлинскиот биланс на медиумот.

За равенката (12) да се подготви за решавање, се заменуваат: нова нумеричка вредност за коефициентот на пренос на топлина; вредноста за специфичната површина на топлинска размена е како во варијанта 2; температурните зависности за топлинските капацитети (како што се зададени); сумата на топлините на реакциите и сумата на производите $\Sigma F_i C_{P,i}$ (како во варијанта 2):

За коефициентот на пренос на топлина ќе се нагодува вредност која треба да е пониска отколку кога медиумот беше вода на точка на вриење (варијанта 1): $U <$ 633 kJ/(m^2·h·/K).

За специфичната површина се заменува вредноста

$$a_W = \frac{4}{D_{\text{цевка}} \cdot \rho_{\text{слој}}} = \frac{4}{0{,}041 \cdot 1057{,}65} = 0{,}0922 \ \mathrm{m}^2/\mathrm{kg}_{\text{кат}}.$$

За сумата на топлините на реакциите се заменува

$$\sum_{j=1}^{2}(-\Delta H_{r,j})(-r_{A,j}) = (-\Delta H_{r,1})(-r_{A,1}) + (-\Delta H_{r,2})(-r_{A,2})$$
$$= 106000 \cdot r_1 + 1325000 \cdot r_2$$

и за сумата на производите $\Sigma F_i C_{P,i}$ се заменува

$$\sum_{i=1}^{6} F_i C_{P,i} = F_A C_{P,A} + F_B C_{P,B} + F_C C_{P,C} + F_D C_{P,D} + F_W C_{P,W} + F_N C_{P,N}.$$

Со сите замени, равенката (12) ќе изгледа вака:

$$\frac{dT}{dW} = \frac{U \cdot 0{,}0922(T_a - T) + (106000 \cdot r_1 + 1325000 \cdot r_2)}{\sum_{i=1}^{6} F_i C_{P,i}}. \qquad (21)$$

– *Топлински биланс на медиумот за ладење:* Во стационарен режим на работа на реакторот водата за ладење се загрева со топлината што ја прима од реакционата смеса преку површината на топлинска размена. Билансната равенка ќе ги содржи само тие два члена и за противструјно движење ќе гласи вака:

$$U\, a_W (T - T_a) = -\dot{w}_a C_{P,\text{вода}} \frac{dT_a}{dW}. \qquad (22)$$

Ако се претпостави дека протокот на водата за ладење е константен, $\dot{w}_a = \text{const.}$, неговата вредност може да се процени преку следниов топлински биланс:

$$\sum_{j=1}^{2}(-\Delta H_{r,j})\Delta F_{A,j} = \sum_{i=1}^{6} F_i C_{P,i}(T_{\text{излез}} - T_{\text{влез}}) + \dot{w}_a C_{P,\text{вода}}(T_{a,2} - T_{a,1}). \qquad (23)$$

Согласно со податоците од табелата, еднакви количини етилен се трошат во двете реакции, па вкупната количина на топлина што ќе се ослободи со двете реакции може да се пресмета вака:

$$\sum_{j=1}^{2}(-\Delta H_{r,j})\Delta F_{A,j} = (-\Delta H_{r,1})\Delta F_{A,1} + (-\Delta H_{r,2})\Delta F_{A,2}$$

$$= 106000 \cdot 100 + 1325000 \cdot 100 = 1{,}43 \cdot 10^{8}\ \text{kJ/h}.$$

Сумата $\Sigma F_i C_{P,i}$ се проценува вака: прво се пресметуваат специфичните топлини на температура од 298 K (влезна температура) и на 553 K (максимална излезна температура); потоа се формираат производите со податоците за молските протоци на влезот и излезот од реакторот од табелата со зададени податоци; за $\Sigma F_i C_{P,i}$ се добива:

$$\sum_{i=1}^{6} F_i C_{P,i} = (1{,}35 \div 1{,}51)10^{5}\ \text{kJ/(h K)}.$$

Температурната разлика ($T_{\text{излез}} - T_o$) зависи од температурата на реакционата смеса на излезот од реакторот. Најголемата температурна разлика е ($T_{\text{излез,max}} - T_o$) = (553 – 298) = 255 K.

Температурната разлика ($T_{a,2} - T_{a,1}$) зависи од температурата на водата за ладење на излезот од реакторот. Најголемата температурна разлика е ($T_{a,2,\max} - T_{a,1}$) = (363 – 298) = 65 K.

Во равенката (23) се заменуваат проценетите вредности и се добива:

$$\dot{w}_a = \frac{(1{,}43 \cdot 10^{8}) - (1{,}35 \div 1{,}51) \cdot 10^{5}(553 - 298)}{4{,}18 \cdot (363 - 298)}$$

$$\dot{w}_a \approx 400000\ \text{kg/h}.$$

Сега имаме доволно податоци за да го комплетираме топлинскиот биланс на водата за ладење (22). Но дали ќе се користи токму вредноста $\dot{w}_a = 400000\,\text{kg/h}$ (добиена за максимални вредности на излезните температури) или ќе се земе повисока вредност, ќе зависи од резултатите што ќе се добиваат за излезните температури и на реакционата смеса и на водата за ладење. Равенката (22) со нумеричките вредности за коефициентот на пренос на топлина и за протокот на водата за ладење, кои дале најдобри сложувања со литературните податоци, изгледа вака:

$$\frac{dT_a}{dW}=\frac{Ua_W(T_a-T)}{\dot{w}_a C_{P,\text{вода}}}=\frac{U\cdot 0{,}0922}{(\approx 400000)\cdot 4{,}18}(T_a-T)\,. \qquad (23)$$

Како што се гледа од равенката (23), температурата на водата за ладење ќе опаѓа од влезот до излезот од реакторот. Тоа е резултат на противнасочното движење на двете струи: температурата на реакционата смеса на влезот во реакторот и температурата на водата за ладење на влезот во меѓуцевниот простор (на ниво на излезот од реакторот) се исти, 298 K! Ова имплицира дека во некоја позиција во реакторот и двете струи ќе достигнат иста температура!

Системот од диференцијалните равенки (11), (21) и (23), заедно со кинетичките изрази (20), се решава во солверот за диференцијални равенки од софтверскиот пакет POLYMATH. Се разбира, се додаваат и сите други потребни равенки, изрази и нумерички вредности.

Решението на овој систем равенки е потребната количина катализатор за да се добијат 50% конверзија на етиленот со еднаква распределба кон етиленоксид и јаглероддиоксид и вода. Значи, границата на интегрирањето се нагодува!

Резулшашош е: $W_{\text{кат.}} = 22000$ kg.

Како што може да се види од извештајот со резултатите, целта е постигната, односно на излезот од реакторот се добиени идентични вредности за сите величини како што се дадени во табелата, со следниве вредности за нагодуваните величини:

– *брзински изрази*:

$$(-r_A)_1 = r_1 = k_1 p_A p_B^{0,01}\ \text{kmol/(kg}_{\text{кат}}\text{h)};$$
$$k_1 = 2{,}565\cdot 10^8 \exp(-11737/T)$$

$$(-r_A)_2 = r_2 = k_2 p_A p_B^{0,01}\ \text{kmol/(kg}_{\text{кат}}\text{h)};$$
$$k_2 = 1{,}19\exp(-2105/T)$$

– *излезна температура на водата за ладење*:

$$T_{a,\text{излез}} = T_{a,\max} = 363 \text{ K}$$

– *проток на водата за ладење*:

$$\dot{w}_a = 460000 \,\text{kg/h}$$

– *коефициент на пренос на топлина*:

$$U = 585{,}68 \text{ KJ/(m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{K)}$$

– за *димензиите на реакторот* можат да се пресметаат следниве податоци:

$$W_{\text{кат}} = 22000 = V_{\text{кат}} \rho_{\text{слој}} = n_{\text{цевки}} (0{,}785 \cdot 0{,}041^2) \cdot L \cdot 1057{,}65$$

$$\Downarrow$$

$$n_{\text{цевки}} L = 15763: \quad n_{\text{цевки}} = 1000 \;\Rightarrow\; L = 15{,}763 \,\text{m}$$

$$n_{\text{цевки}} = 1300 \;\Rightarrow\; L = 12{,}125 \,\text{m} \;\; \text{итн.}$$

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
W	0	0	2.2E+04	2.2E+04
Fa	400	198.55876	400	198.55876
Fb	3600	3247.3557	3600	3247.3557
Fc	0	0	100.67176	100.67176
Fd	0	0	201.53896	201.53896
Fw	0	0	201.53896	201.53896
T	298	298	532.24551	439.53847
Ta	363	298.33842	365.53583	298.33842
k1	2.014E-09	2.014E-09	0.0678842	6.488E-04
k2	0.0010181	0.0010181	0.0227971	0.0099006
Ft	4200	4149.6641	4200	4149.6641
P	5	5	5	5
pa	0.4761905	0.2392468	0.4761905	0.2392468
pb	4.2857143	3.9127934	4.2857143	3.9127934
r2	4.919E-04	4.919E-04	0.0075891	0.0024012
r1	9.73E-10	9.73E-10	0.0209375	1.574E-04
rc	9.73E-10	9.73E-10	0.0209375	1.574E-04
ra	4.919E-04	4.919E-04	0.0281643	0.0025586
rb	0.0014758	0.0014758	0.0322751	0.0072823
rd	9.838E-04	9.838E-04	0.0151781	0.0048024
rw	9.838E-04	9.838E-04	0.0151781	0.0048024
Cpn	29.54548	29.54548	30.426176	30.077665

Cpa	44.257982	44.257982	65.187219	57.384087
Cpc	48.066465	48.066465	78.727853	67.60838
Cpb	31.508686	31.508686	32.494082	32.104138
Cpd	47.958024	47.958024	49.992994	49.18771
Cpw	32.44239	32.44239	35.266005	34.148636
B	1.37E+05	1.37E+05	1.496E+05	1.453E+05
A	651.7973	651.7973	1.195E+04	3198.2968
Fto	4200	4200	4200	4200

ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user

[1] d(Fa)/d(W) = -ra
[2] d(Fb)/d(W) = -rb
[3] d(Fc)/d(W) = rc
[4] d(Fd)/d(W) = rd
[5] d(Fw)/d(W) = rw
[6] d(T)/d(W) = (585.68*0.0922*(Ta-T)+A)/B
[7] d(Ta)/d(W) = 0.281*(10^(-4))*(Ta-T)

Explicit equations as entered by the user

[1] k1 = 2.565*(10^8)*exp(-11737/T)
[2] k2 = 1.19*exp(-2105/T)
[3] Ft = Fa+Fb+Fc+Fd+Fw+200
[4] P = 5
[5] pa = Fa*P/Ft
[6] pb = Fb*P/Ft
[7] r2 = k2*pa*(pb^0.01)
[8] r1 = k1*(pa^1)*(pb^0.01)
[9] rc = r1
[10] ra = r1+r2
[11] rb = (r1/2)+(3*r2)
[12] rd = 2*r2
[13] rw = rd
[14] Cpn = 28.425+0.00376*T
[15] Cpa = 11.839+0.11967*T-0.000036515*(T^2)
[16] Cpc = -3.201+0.19507*T-0.000077287*(T^2)
[17] Cpb = 30.255+0.004207*T
[18] Cpd = 45.369+0.008688*T
[19] Cpw = 28.85+0.012055*T
[20] B = Fa*Cpa+Fb*Cpb+Fc*Cpc+Fd*Cpd+Fw*Cpw+200*Cpn
[21] A = (106000*r1)+(1325000*r2)
[22] Fto = 4200

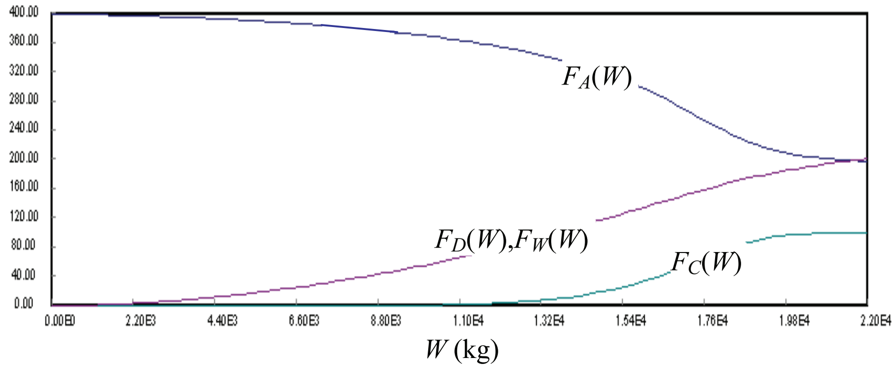


График на зависностите $F_A(W)$, $F_C(W)$, $F_D(W)$ и $F_W(W)$

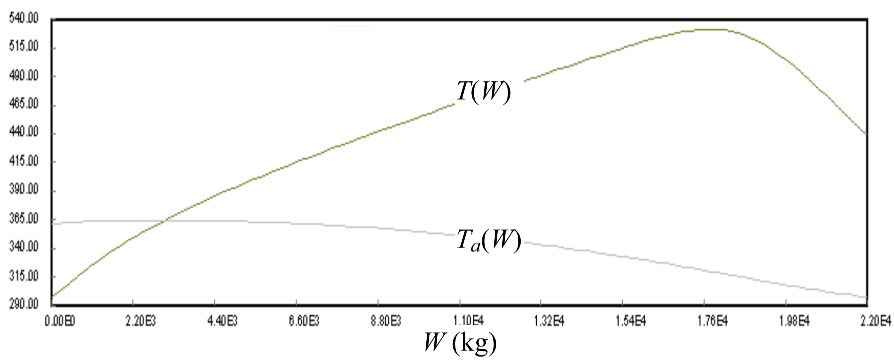


График на зависностите $T(W)$ и $T_a(W)$

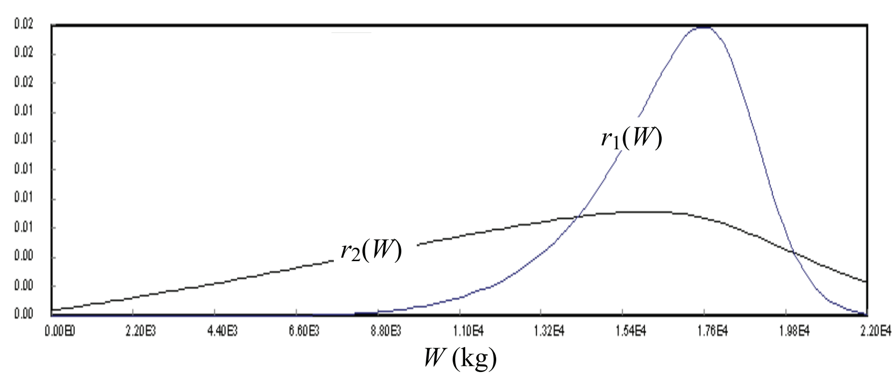


График на зависностите $r_1(W)$ и $r_2(W)$

На првиот график не е претставена зависноста $F_B(W)$, бидејќи е несразмерна во однос на другите зависности $F_i(W)$, а оваа промена и не е значајна. Тоа што е важно да се види од овој график е дека реакцијата на согорување на етиленот започнува прва и дека со поголем реактор би продолжило формирањето на вода и јаглероддиоксид! Овој ефект е видлив и од графикот на промената на брзините на двете реакции: брзината на оксидација на етиленот станува значителна дури од половината на реакторот, односно кога температурата се приближува кон максимумот. Ваква осетливост на оксидацијата на етиленот од температурата се покажа во сите три варијанти на анализата на разгледуваниот процес, од што следува дека контролата на температурата на реакционата смеса во реакторот е важна.

Графикот каде што е прикажана промената на температурата на реакционата смеса и на медиумот за ладење само ги потврдува претпоставките направени при поставувањето на топлинските биланси и за реакторот и за медиумот за ладење .

Со спореба на резултатите добиени со варијантите 2 и 3 би се констатирало дека во третата варијанта се користи целиот волумен на катализаторскиот слој, а дека и во двете варијанти потребната количина катализатор е слична. Последново е веројатно повеќе во врска со процесираните количини струи отколку со другите услови, бидејќи двата процеса се различни во смисла на односот на двата реактанта.

Задача 10

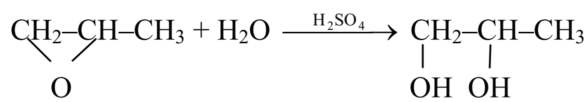
Продукција на пропиленгликол во CSTR

Продукцијата на пропиленгликол се изведува во CSTR со волумен $V = 5{,}375$ m^3. Максимално дозволената температура при работа на реакторот се ограничува на 60,85 ^{o}C = 334 K поради ниската точка на вриење на пропиленоксидот. Бидејќи реакцијата е егзотермна, со адијабатска работа на реакторот би се добила највисока температурна разлика. Затоа во решенијата што следат ќе се испитаат сите можни начини на работа на реакторот: адијабатска, работа со размена на топлина и изотермна работа.

Што е познато или е ограничување:

1) Волуменот на реакторот е познат и тој е ограничувачки фактор.

2) Реакцијата се одвива во течна фаза во присуство на сулфурна киселина како катализатор (хомогена катализа):



$$A + B \xrightarrow{H_2SO_4} C$$

$$(-r_A) = k\,C_A \quad \text{kmol/(m}^3\cdot\text{h)}$$

$$k = 16{,}96 \cdot 10^{12} \exp(-9058/T) \;\; (\text{h}^{-1});\;\; T(\text{K}).$$

3) Реактантите, раствор на пропиленоксид (во метанол) и вода која содржи 0,1% (w/w) H_2SO_4, се додаваат како две одвоени струи за кои се познати следниве податоци:

$$F_{Ao} = 181{,}44\,\text{kmol/h};\;\; F_{Mo} = 9{,}07\,\text{kmol/h};\;\; F_{Bo} = 2268\ \text{kmol/h};$$

$$M_A = 58{,}08;\quad M_B = 18;\quad M_M = 32;$$

$$\rho_A = 859\ \text{kg/m}^3;\;\; \rho_B = 994\ \text{kg/m}^3;\;\; \rho_M = 791\,\text{kg/m}^3.$$

4) Температурата на струјата на влезот во реакторот е T_o = 23,9 °C = 297 K, додека температурата на медиумот за ладење се зема константна, T_a = 29,44 °C = 302,6 K.

5) Топлината на реакцијата и топлинските капацитети на сите учесници во процесот се:

$$\Delta H_r(293) = -20235{,}89\ \text{kcal/kmol};$$

$$\widetilde{C}_{P,A} = 35\ \text{kcal/(kmol·K)};\quad \widetilde{C}_{P,B} = 18\ \text{kcal/(kmol·K)};$$

$$\widetilde{C}_{P,C} = 46\ \text{kcal/(kmol·K)};\quad \widetilde{C}_{P,M} = 19{,}5\ \text{kcal/(kmol·K)}.$$

6) Кога реакторот работи со размена на топлина, се користи змиевник со вкупна површина на топлинска размена која овозможува ефикасно ладење на реакционата смеса. Производот на коефицентот на преносот на топлина и површината на топлинската размена на змиевникот е UA = 31770 kcal/(h·K).

Да се пресметаат и анализираат следниве решенија:

1) Дали со овој реактор, во стационарни услови, може да се изведе операција во адијабатски услови, а температурата да не ја надмине максимално дозволената вредност од 334 K.

2) Ако одговорот под 1) е не, да се определи каков излезен ефект ќе се постигне со предвидените услови за размена на топлина.

3) Да се пресмета изотермна работа на реакторот за конверзија како пресметаната под 2).

4) Да се пресмета времето на периодот на нестационарен режим на работа на реакторот за сите три начини на работа: адијабатска, изотермна и со размена на топлина. Да се земе дека на почетокот реакторот е наполнет само со вода во количина колку што е неговиот работен волумен, со температура како на влезната струја.

Решение:

1) *Адијабатска работа – стационарен режим*

Најнапред ќе се анализира адијабатската работа на реакторот во стационарен режим, со цел да се утврди дали е изводлива од аспект на дозволената максимална температура, но и за да се определат границите до кои ќе се пресметува периодот на нестационарна работа.

Бидејќи волуменот на реакторот е познат, тој ќе претставува ограничување за излезниот ефект! Затоа во ова решение ќе се определат стационарните точки и максималната температура. За таа цел се решаваат симултано равенката на молскиот биланс и равенката на топлинскиот биланс за адијабатски CSTR. Со оглед на едноставната кинетика на реакцијата, се определуваме за равенките изразени преку конверзија на реактантот.

Равенката за дизајн:

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X}{(-r_A)}. \tag{1}$$

Топлинскиот биланс:

$$F_{Ao}\sum_{i=1}^{N}\theta_i \widetilde{C}_{P,i}(T-T_o)=(-\Delta H_r(T))(-r_A)V\ . \qquad (2)$$

Следниот чекор е да ги изведеме равенките за промена на конверзијата со температурата од молскиот и од топлинскиот биланс.

Во равенката на молскиот биланс го заменуваме брзинскиот израз:

$$\frac{V}{F_{Ao}}=\frac{X}{k\,C_A}=\frac{X}{k\,C_{Ao}(1-X)};\qquad \frac{V}{F_{Ao}}C_{Ao}=\tau\ .$$

Се добива првата равенка:

$$X_{MB}=\frac{k\cdot\tau}{1+k\cdot\tau}\ . \qquad (3)$$

За да се реши равенката (3), потребно е да се пресмета волуменското време, а за тоа е потребно да се пресмета волуменскиот проток на смесата на влезот во реакторот:

$$\tau=\frac{V}{\upsilon_o}\ ;\ \ V=5{,}375\ \text{m}^3$$

$$\upsilon_o=\upsilon_{o,A}+\upsilon_{o,M}+\upsilon_{o,B}=\frac{F_{Ao}M_A}{\rho_A}+\frac{F_{Mo}M_M}{\rho_M}+\frac{F_{Bo}M_B}{\rho_B}$$

$$\upsilon_o=\frac{181{,}44\cdot 58{,}08}{859}+\frac{9{,}07\cdot 32}{791}+\frac{2268\cdot 18}{994}$$

$$\upsilon_o=12{,}27+0{,}36+41{,}07=53{,}7\ \text{m}^3/\text{h}$$

$$\tau=\frac{5{,}375}{53{,}7}=0{,}10\ \text{h}\ .$$

Ги пресметуваме и влезните концентрации:

$$C_{Ao}=\frac{F_{Ao}}{\upsilon_o}=\frac{181{,}.44}{53{,}7}=3{,}38\ \text{kmol/m}^3$$

$$C_{Bo}=\frac{F_{Bo}}{\upsilon_o}=\frac{2268}{53{,}7}=42{,}234\ \text{kmol/m}^3$$

$$C_{Mo} = \frac{F_{Mo}}{\upsilon_o} = \frac{9,07}{53,7} = 0,169 \text{ kmol/m}^3 .$$

Равенката на топлинскиот биланс (2) се комбинира со равенката на молскиот биланс (1),

$$F_{Ao} \sum_{i=1}^{N} \theta_i \widetilde{C}_{P,i} (T - T_o) = (-\Delta H_r (T)) F_{Ao} X ,$$

$$T - T_o = \frac{(-\Delta H_r (T))}{\Sigma \theta_i \widetilde{C}_{P,i}} X . \tag{4}$$

Понатаму, во равенката (4) треба да се замени температурната зависност за топлината на реакцијата и да се развие и пресмета сумата во именителот. Претпоставувајќи константни вредности за топлинските капацитети, се добива следново:

$$\Delta H_r (T) = \Delta H_r (T_R) + \Delta \widetilde{C}_P (T - T_R)$$

$$\Delta \widetilde{C}_P = \widetilde{C}_{P,C} - \widetilde{C}_{P,A} - \widetilde{C}_{P,B} = 46 - 35 - 18 = -7 \text{ kcal/(kmol·K)}$$

$$\Delta H_r (T) = -20235,89 - 7(T - 293) \text{ kcal/kmol}$$

$$\Sigma \theta_i \widetilde{C}_{P,i} = \theta_A \widetilde{C}_{P,A} + \theta_B \widetilde{C}_{P,B} + \theta_M \widetilde{C}_{P,M}$$

$$\Sigma \theta_i \widetilde{C}_{P,i} = 35 + 12,5 \cdot 18 + 0,05 \cdot 19,5 = 261 \text{ kcal/(kmol·K)}$$

$$\theta_A = 1,0; \quad \theta_B = \frac{F_{Bo}}{F_{Ao}} = \frac{2268}{181,44} = 12,5; \quad \theta_M = \frac{F_{Mo}}{F_{Ao}} = \frac{9,07}{181,44} = 0,05 ;$$

$$T - T_o = \frac{20235,89 + 7(T - 293)}{261} X . \tag{5}$$

На крајот равенката (5) ја пишуваме експлицитно во однос на конверзијата:

$$X_{EB} = \frac{261(T - T_o)}{20235,89 + 7(T - 293)} . \tag{6}$$

Двете равенки што треба да се решат се равенките (3) и (6).

Решението и графичкото претставување со примена на POLYMATH е како што следи:

POLYMATH Results

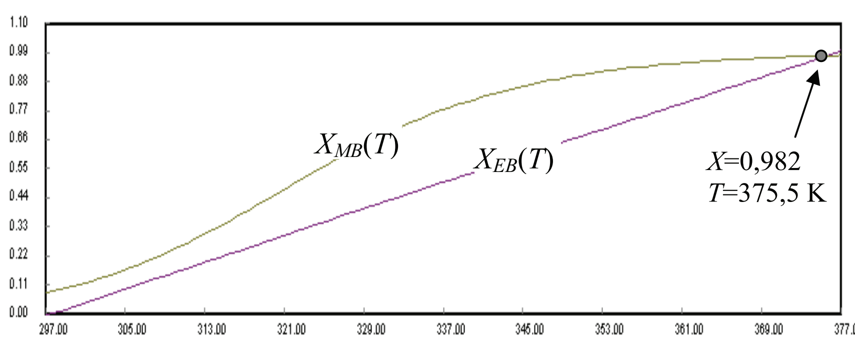
Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0	0	80	80
T	297	297	377	377
k	0.9642181	0.9642181	623.50298	623.50298
To	297	297	297	297
tau	0.1	0.1	0.1	0.1
Xmb	0.0879423	0.0879423	0.9842148	0.9842148
Xeb	0	0	1.0026945	1.0026945

ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user
[1] d(T)/d(t) = 1

Explicit equations as entered by the user
[1] k = 16.96*(10^12)*exp(-9058/T)
[2] To = 297
[3] tau = 0.1
[4] Xmb = k*tau/(1+k*tau)
[5] Xeb = (T-To)*261/(20235.89+7*(T-293))



Како што се гледа од решението, добиена е само една пресечна стационарна точка во подрачјето на висока конверзија, но и висока температура, повисока од максимално дозволената:

$$X = 0{,}982;\ T = 375{,}5\,\mathrm{K} > T_{\max} = 334\,\mathrm{K}\,.$$

2) *Работа со размена на топлина – стационарен режим*

Од резултатот добиен за адијабатска работа на реакторот е очигледно дека реакционата смеса треба да се лади. За пресметка на излезниот ефект при работа со размена на топлина повторно треба да се решат равенката на молскиот биланс (3) и нова равенка на топлинскиот биланс.

Топлинскиот биланс за реактор во стационарен режим на работа и со размена на топлина со медиум кој струи со голема брзина и со константна температура, е равенката:

$$0 = \dot{Q} - F_{Ao}\Sigma\theta_i\widetilde{C}_{P,i}(T - T_o) + (-\Delta H_r(T))(-r_A)V \,.$$

Оваа равенка се комбинира со молскиот биланс (3) и со израз за протокот на топлината што се разменува:

$$0 = UA(T_a - T) - F_{Ao}\Sigma\theta_i\widetilde{C}_{P,i}(T - T_o) + \left(-\Delta H_r(T)\right)F_{Ao}X \,. \qquad (7)$$

Податоците што треба да се заменат во равенката (7) се:

$$\Delta H_r(T) = -20235{,}89 - 7(T - 293) \text{ (kcal/kmol)}$$

$$\Sigma\theta_i\widetilde{C}_{P,i} = 35 + 12{,}5 \cdot 18 + 0{,}05 \cdot 19{,}5 = 261 \text{ kcal/(kmol·K)}$$

$$UA = 31770 \text{ kcal/(K·h)}; \quad T_a = 302{,}6 \text{ K}$$

$$F_{Ao} = 181{,}44 \text{ kmol/h}; \quad T_o = 297 \text{ K}$$

Равенката за конверзија од топлинскиот биланс (7) ќе гласи вака:

$$X_{EB} = \frac{261(T - T_o) - 31770(T_a - T)/F_{Ao}}{20235{,}89 + 7(T - 293)} \,. \qquad (8)$$

Решението на равенките (3) и (8) со POLYMATH во форма на извештај, резултати и графички приказ е следното:

POLYMATH Results

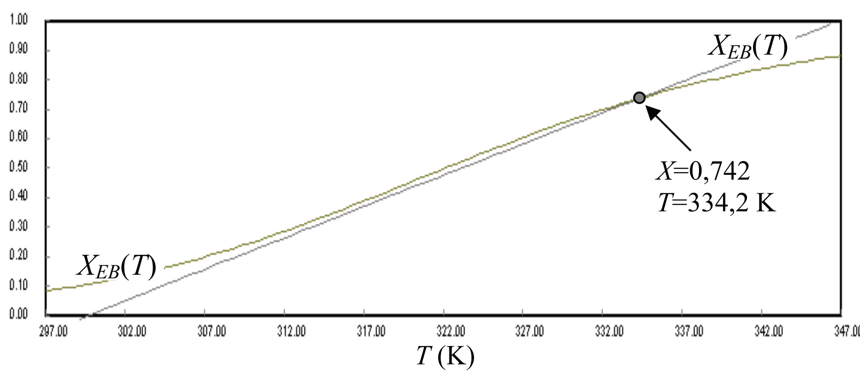
Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0	0	50	50
T	297	297	347	347
k	0.9642181	0.9642181	78.111114	78.111114
To	297	297	297	297
tau	0.1	0.1	0.1	0.1
Xmb	0.0879423	0.0879423	0.8865069	0.8865069
Ta	302.6	302.6	302.6	302.6
Fao	181.44	181.44	181.44	181.44
Xeb	-0.0483893	-0.0483893	1.0102123	1.0102123

ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user
[1] d(T)/d(t) = 1

Explicit equations as entered by the user
[1] k = 16.96*(10^12)*exp(-9058/T)
[2] To = 297
[3] tau = 0.1
[4] Xmb = k*tau/(1+k*tau)
[5] Ta = 302.6
[6] Fao = 181.44
[7] Xeb = ((261*(T-To))-(31770*(Ta-T)/Fao))/(20235.89+7*(T-293))



Во оваа варијанта на задачата се добива само едно заедничко решение – една стационарна точка, и точно такво какво што се бараше:

$$X = 0{,}742; \quad T = 334{,}2 \text{ K} \approx T_{\max}.$$

3) *Изотермна работа – стационарен режим*

Ако сакаме ист излезен ефект како во решението под 2), но со изотермна работа на реакторот, тоа значи со помош на равенката (1) односно (3) да се пресмета која е таа температура! Но веќе имаме податоци за $X_{MB}(T)$: секоја точка од оваа крива е решение за изотермна работа на одредена температура. Ова значи дека решението под 2), односно излезна конверзија од $X = 0{,}742$, ќе го добиеме и кога реакторот би работел изотермно на температура T = 334,2 K. За да се обезбеди овој резултат со изотермна работа на реакторот, размената на топлина би морала да се одвива така влезната температура на реакционата смеса од 334,2 K да се одржува и во реакторот. На крајот, изотермната работа на реакторот со максимално дозволената температура ќе значи дека реактантите треба да се загреат до таа температура пред да влезат во реакторот, а размената на топлина да се дизајнира така оваа температура да се одржува!

4-1) *Нестационарен период на работа на реакторот. Адијабатска работа*

Сега треба да се пресмета времето на периодот на нестационарна работа на реакторот. За таа цел се решаваат равенките на молските биланси на сите учесници во реакцијата. Тоа се равенки како равенката (84). Кон равенките на молските биланси за неизотермна работа се додава и равенката на топлинскиот биланс.

Забелешка: Секако не ќе можеме да работиме со равенка за дизајн преку конверзија, бидејќи во проточните системи во нестационарен режим на работа конверзијата нема некое значење едноставно затоа што не можат да се раздвојат моловите што реагираат од моловите што се акумулираат!

Учесниците во реакцијата се пропиленоксид, вода и пропиленгликол, додека метанолот е во улога на растворувач (инерт). Бидејќи реакцијата е во течна фаза, равенката (84)

$$F_{io} - F_i + r_i V = \frac{d(C_i V)}{dt} \tag{84}$$

ја пишуваме преку волуменско време,

$$\upsilon = \upsilon_o = \text{const.},\ \tau \frac{dC_i}{dt} = C_{io} - C_i + r_i \tau \ ,$$

ги составуваме сите четири молски биланси,

$$\frac{dC_A}{dt} = r_A + \frac{C_{Ao}}{\tau} - \frac{C_A}{\tau} \tag{9}$$

$$\frac{dC_B}{dt} = r_B + \frac{C_{Bo}}{\tau} - \frac{C_B}{\tau} \tag{10}$$

$$\frac{dC_C}{dt} = r_C + \frac{C_{Co}}{\tau} - \frac{C_C}{\tau} \tag{11}$$

$$\frac{dC_M}{dt} = \frac{C_{Mo}}{\tau} - \frac{C_M}{\tau} \tag{12}$$

и ја пишуваме релацијата на брзини,

$$(-r_A) = (-r_B) = r_C = k\,C_A\,. \tag{13}$$

Влезните концентрации на пропиленоксидот, водата и метанолот се:

$$C_{Ao} = \frac{F_{Ao}}{\upsilon_o} = \frac{181,.44}{53,7} = 3{,}38\ \text{kmol/m}^3$$

$$C_{Bo} = \frac{F_{Bo}}{\upsilon_o} = \frac{2268}{53,7} = 42{,}234\ \text{kmol/m}^3$$

$$C_{Mo} = \frac{F_{Mo}}{\upsilon_o} = \frac{9{,}07}{53{,}7} = 0{,}169\ \text{kmol/m}^3$$

Влезната концентрација на пропиленгликолот е $C_{Co} = 0$, волуменското време е $\tau = 0{,}1$ h.

Топлинскот биланс за адијабатска работа се добива од равенката (125),

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - F_{Ao}\sum_{i=1}^{N}\theta_i \widetilde{C}_{P,i}(T - T_o) + (-\Delta H_r)(-r_A)\,V}{\sum_{i=1}^{N} n_i \widetilde{C}_{P,i}}, \tag{125}$$

со условот $\dot{Q} = 0$. Со замената

$$\sum_{i=1}^{N} n_i \widetilde{C}_{P,i} = V\Sigma C_i \widetilde{C}_{P,i}$$

се добива равенката:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{-F_{Ao}\Sigma\theta_i \widetilde{C}_{P,i}(T - T_o) + (-\Delta H_r)(-r_A)\,V}{V\Sigma C_i \widetilde{C}_{P,i}}, \tag{14}$$

каде што се:

$$\Sigma\theta_i\widetilde{C}_{P,i} = 35 + 12{,}5\cdot 18 + 0{,}05\cdot 19{,}5 = 261\ \text{kcal/(kmol·K)}$$

$$\Sigma C_i\widetilde{C}_{P,i} = C_A\widetilde{C}_{P,A} + C_B\widetilde{C}_{P,B} + C_C\widetilde{C}_{P,C} + C_M\widetilde{C}_{P,M}$$

$$\Sigma C_i\widetilde{C}_{P,i} = C_A\cdot 35 + C_B\cdot 18 + C_C\cdot 46 + C_M\cdot 19{,}5$$

$$\Delta H_r(T) = -20235{,}89 - 7(T-293)\ \text{kcal/kmol}$$

$$F_{Ao} = 181{,}44\ \text{kmol/h};\ \ T_o = 297\,\text{K};\ \ V = 5{,}375\ \text{m}^3\,.$$

Почетниот услов за решавање на равенките (9), (10), (11), (12) и (14) е составот и температурата на она што е во реакторот на почетокот. Во поставувањето на овој проблем е нагласено дека реакторот на почетокот се полни со вода со температура како на влезната струја:

$$t = 0:\ C_{B,i} = \frac{1000\ \text{kg/m}^3}{18\ \text{kg/kmol}} = 55{,}55\ \text{kmol/m}^3$$

$$C_{A,i} = C_{C,i} = C_{M,i} = 0 \qquad (15)$$

$$T_i = 297\ \text{K}.$$

Системот од диференцијалните равенки се решава со примена на солверот за диференцијални равенки од POLYMATH. Границите за решавање на равенките се од време t = 0 до она време кога режимот на работа ќе се стационира, односно кога концентрациите и температурата ќе престанат да се менуваат со времето. Бидејќи стационарната адијабатска работа е веќе пресметана (решение под 1)), значи дека за времето ќе се задаваат вредности сè додека не се постигнат следниве услови:

$$X = 0{,}982;\ \ T = 375{,}5\,\text{K}\,;$$

$$C_A = C_{Ao}(1-X) = 3{,}38(1-0{,}982) = 0{,}060\ \text{kmol/m}^3\,.$$

Иако адијабатската работа нема да биде применета и покрај високата конверзија (зголемувањето на температурата е значително над максимално дозволената), овој дел од проблемов нека се разбере како вежба. Еве ги резултатите:

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0	0	1	1
Ca	0	0	2.7220813	0.0588092
Cb	55.55	38.913567	55.55	38.913567
Cc	0	0	3.3210374	3.3210374
Cm	0	0	0.1689923	0.1689923
T	297	297	375.45325	375.45325
tau	0.1	0.1	0.1	0.1
To	297	297	297	297
k	0.9642181	0.9642181	564.74349	564.74349
Fao	181.44	181.44	181.44	181.44
r	0	0	131.03957	33.212092
V	5.375	5.375	5.375	5.375
Cao	3.38	3.38	3.38	3.38
Cbo	42.234	42.234	42.234	42.234
Cmo	0.169	0.169	0.169	0.169
delta	2.026E+04	2.026E+04	2.081E+04	2.081E+04
suma	261	261	261	261
suman	999.9	858.5656	999.9	858.5656

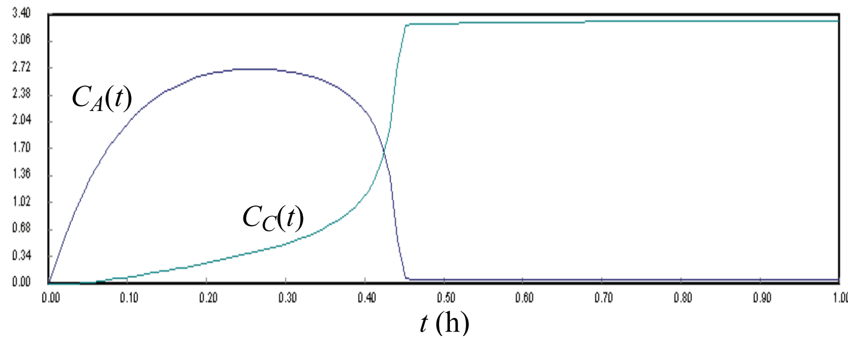
ODE Report (RKF45)

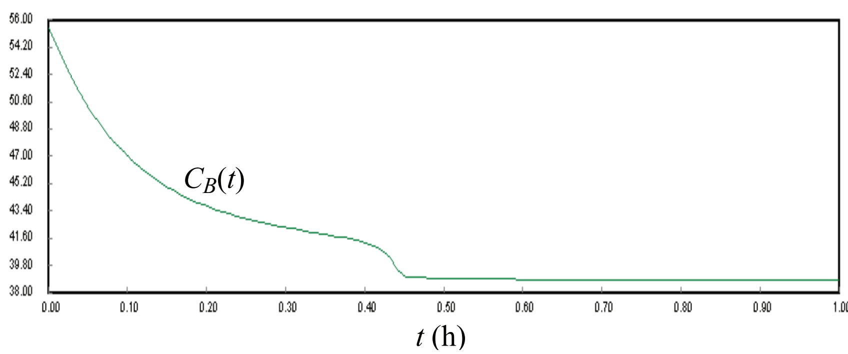
Differential equations as entered by the user

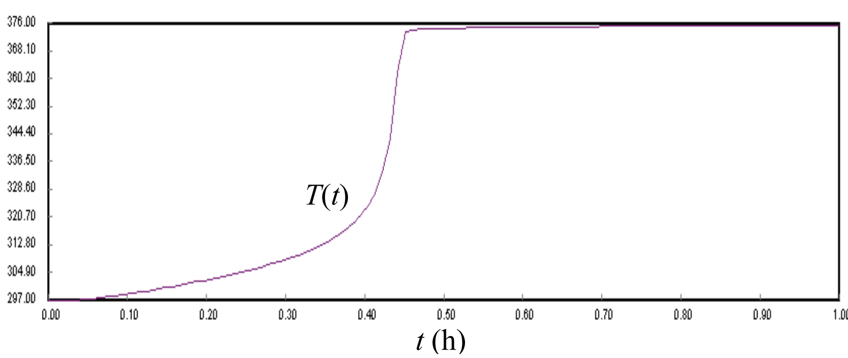
[1] d(Ca)/d(t) = -r+(Cao/tau)-(Ca/tau)
[2] d(Cb)/d(t) = -r+(Cbo/tau)-(Cb/tau)
[3] d(Cc)/d(t) = r-(Cc/tau)
[4] d(Cm)/d(t) = (Cmo/tau)-(Cm/tau)
[5] d(T)/d(t) = ((-Fao*suma*(T-To))+(delta*r*V))/V/suman

Explicit equations as entered by the user

[1] tau = 0.1
[2] To = 297
[3] k = 16.96*(10^12)*exp(-9058/T)
[4] Fao = 181.44
[5] r = k*Ca
[6] V = 5.375
[7] Cao = 3.38
[8] Cbo = 42.234
[9] Cmo = 0.169
[10] delta = 20235.89+7*(T-293)
[11] suma = 261
[12] suman = 35*Ca+18*Cb+46*Cc+19.5*Cm







Времето на нестационарниот период на работа на реакторот, во однос на составот или температурата, сеедно, е околу $t = 0{,}5$ h $= 5\tau$. По ова време не се менуваат ниту концентрациите ниту температурата. Нивните плато вредности се како веќе пресметаните под 1).

4-2) *Нестационарен период на работа на реакторот. Работа со размена на топлина*

Ова решение ќе се побара со решавање на системот диференцијални равенки на молските биланси (9)–(12) и со нова равенка на топлинскиот биланс. Тоа е равенката (125) применета на условите во овој проблем:

$$\frac{dT}{dt}=\frac{UA(T_a-T)-F_{Ao}\sum_{i=1}^{N}\theta_i\widetilde{C}_{P,i}(T-T_o)+(-\Delta H_r)(-r_A)\,V}{\sum_{i=1}^{N}n_i\widetilde{C}_{P,i}}.$$

Со замената $\sum_{i=1}^{N}n_i\widetilde{C}_{P,i}=V\Sigma C_i\widetilde{C}_{P,i}$ се добива равенката:

$$\frac{dT}{dt}=\frac{UA(T_a-T)-F_{Ao}\Sigma\theta_i\widetilde{C}_{P,i}(T-T_o)+(-\Delta H_r)(-r_A)\,V}{V\Sigma C_i\widetilde{C}_{P,i}},\quad(16)$$

каде што се:

$$\Sigma\theta_i\widetilde{C}_{P,i}=35+12{,}5\cdot18+0{,}05\cdot19{,}5=261\ \text{kcal/(kmol·K)}$$

$$\Sigma C_i\widetilde{C}_{P,i}=C_A\cdot35+C_B\cdot18+C_C\cdot46+C_M\cdot19{,}5$$

$$\Delta H_r(T)=-20235{,}89-7(T-293)\ \text{kcal/kmol}$$

$$F_{Ao}=181{,}44\ \text{kmol/h};\ \ T_o=297\,\text{K};\ \ V=5{,}375\ \text{m}^3.$$

$$UA=31770\ \text{kcal/(K·h)};\ \ T_a=302{,}6\ \text{K}.$$

Почетниот услов за решавање на равенките (9), (10), (11), (12) и (16) е составот и температурата на она што е во реакторот на почетокот. Тоа е условот (15):

$$t=0:\ C_{B,i}=\frac{1000\ \text{kg/m}^3}{18\ \text{kg/kmol}}=55{,}55\ \text{kmol/m}^3$$

$$C_{A,i}=C_{C,i}=C_{M,i}=0\qquad(15)$$

$$T_i=297\,\text{K}.$$

Влезните концентрации се исти како за адијабатската работа:

$$C_{Ao} = \frac{F_{Ao}}{\upsilon_o} = \frac{181,.44}{53,7} = 3,38 \text{ kmol/m}^3$$

$$C_{Bo} = \frac{F_{Bo}}{\upsilon_o} = \frac{2268}{53,7} = 42,234 \text{ kmol/m}^3$$

$$C_{Mo} = \frac{F_{Mo}}{\upsilon_o} = \frac{9,07}{53,7} = 0,169 \text{ kmol/m}^3$$

$$C_{Co} = 0;\ \tau = 0,1 \text{ h.}$$

Границите за решавање на равенките се од време $t = 0$ до она време кога режимот на работа ќе се стационира, односно кога концентрациите и температурата ќе престанат да се менуваат со времето. Согласно со решението под 2), за времето ќе се задаваат вредности сѐ додека не се постигнат следниве вредности за концентрацијата и температурата:

$$X = 0,742; \quad T = 334,2 \text{ K};$$

$$C_A = C_{Ao}(1 - X) = 3,38(1 - 0,742) = 0,872 \text{ kmol/m}^3.$$

Добиени се следниве резултати:

POLYMATH Results

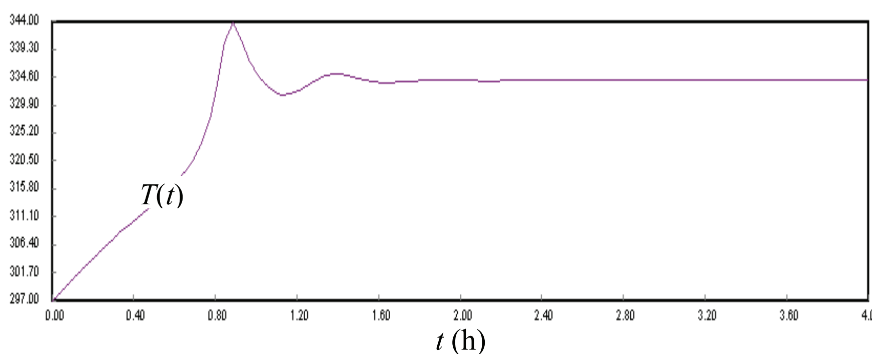
Calculated values of the DEQ variables

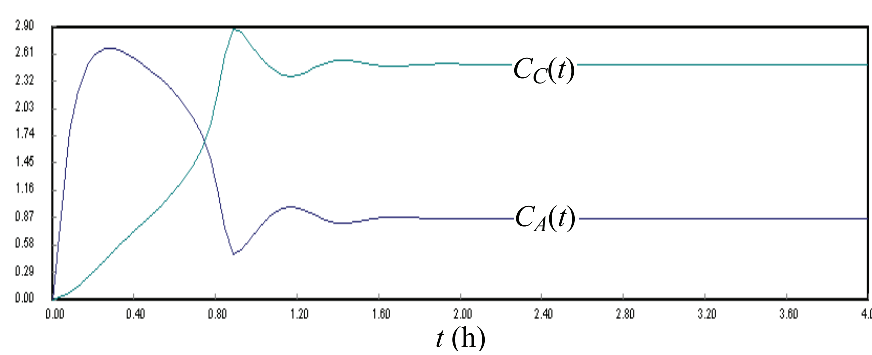
Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
t	0	0	4	4
Ca	0	0	2.6828728	0.8705943
Cb	55.55	39.352866	55.55	39.724594
Cc	0	0	2.8830596	2.5094057
Cm	0	0	0.169	0.169
T	297	297	343.88019	334.23528
tau	0.1	0.1	0.1	0.1
To	297	297	297	297
k	0.9642181	0.9642181	62.027676	28.824008
Fao	181.44	181.44	181.44	181.44
r	0	0	37.257243	25.094016
V	5.375	5.375	5.375	5.375
Cao	3.38	3.38	3.38	3.38
Cbo	42.234	42.234	42.234	42.234
Cmo	0.169	0.169	0.169	0.169
delta	2.026E+04	2.026E+04	2.059E+04	2.052E+04
suma	261	261	261	261
suman	999.9	861.69743	999.9	864.24166
Ta	302.6	302.6	302.6	302.6

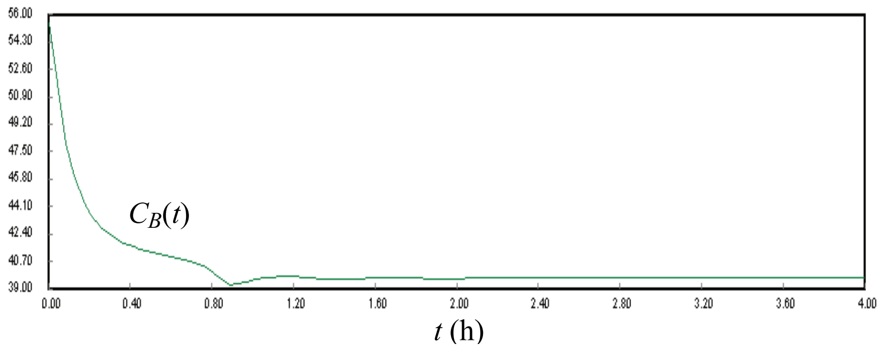
ODE Report (RKF45)

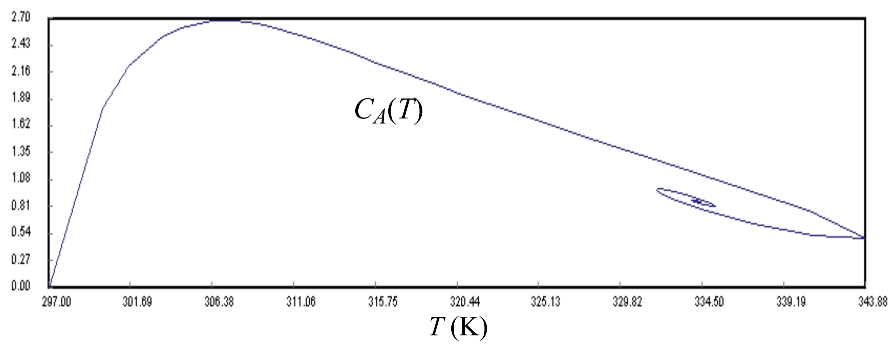
Differential equations as entered by the user
[1] d(Ca)/d(t) = -r+(Cao/tau)-(Ca/tau)
[2] d(Cb)/d(t) = -r+(Cbo/tau)-(Cb/tau)
[3] d(Cc)/d(t) = r-(Cc/tau)
[4] d(Cm)/d(t) = (Cmo/tau)-(Cm/tau)
[5] d(T)/d(t) = ((31770*(Ta-T))-(Fao*suma*(T-To))+(delta*r*V))/V/suman

Explicit equations as entered by the user
[1] tau = 0.1
[2] To = 297
[3] k = 16.96*(10^12)*exp(-9058/T)
[4] Fao = 181.44
[5] r = k*Ca
[6] V = 5.375
[7] Cao = 3.38
[8] Cbo = 42.234
[9] Cmo = 0.169
[10] delta = 20235.89+7*(T-293)
[11] suma = 261
[12] suman = 35*Ca+18*Cb+46*Cc+19.5*Cm
[13] Ta = 302.6









Како што се гледа од добиените резултати, стационарен режим на работа на реакторот се постигнува со позитивно-негативна варијација, или осцилирање, на температурата и концентрациите на реактантот (пропиленоксид) и продуктот (пропиленгликол) околу нивните стационарни вредности (како паричка која се врти на својот обем сѐ додека не падне на едната своја голема површина, додека не се смири!). Стационарните вредности, C_A = 0,87 kmol/m^3 и T = 334 K, се постигнуваат за време од најмногу 2 h во однос на сите параметри, но реално тоа е времето t = 1,6 h = 16τ. Интересен е последниот график кој го претставува фазниот (реакционен) план преку температурата и концентрацијата на пропиленоксидот за зададениот сет на иницијални услови. Највисоката температура во транзициониот период на работа на реакторот е нешто повисока од дозволената. Ако се стартува со други иницијални услови, а решенијата се прикажат на истиот овој график, тогаш тој би ги покажувал ограничувањата во поглед на температурата!

4-3) *Нестационарен период на работа на реакторот. Изотермна работа*

За да го добиеме ова решение, ќе биде доволно да се реши равенката (9):

$$\frac{dC_A}{dt} = r_A + \frac{C_{Ao}}{\tau} - \frac{C_A}{\tau}. \tag{9}$$

Со замена на брзинскиот израз, влезната концентрација на реактантот и волуменското време, за температура T = 334,2 K ќе се нагодува времето за кое излезната концентрација ќе ја достигне и ќе ја одржува вредноста:

$$X = 0{,}742 \ \Rightarrow C_A = C_{Ao}(1 - X) = 3{,}38(1 - 0{,}742) = 0{,}872 \text{ kmol/m}^3 .$$

Оваа концентрација се постигнува по t = 0,2 h = 2τ.

Ако се споредат сите резултати, ќе се заклучи следново:

1) Адијабатската работа не би се применила поради големиот пораст на температурата, од 297 K на 375,5 K, но и поради тоа што оваа операциона температура е многу повисока од точката на вриење на пропиленоксидот.

2) Работата на CSTR со размена на топлина со медиум со голем проток и константна температура (T_a = 302,6 K) најлесно се организира, а се добиваат и добри резултати, со една стационарна стабилна точка (конверзија од 74%). Температурата на реакционата смеса расте, но не многу над дозволената (T = 334,2 K).

3) Периодот на нестационарна работа на реакторот е најкраток за изотермен процес. Меѓутоа, овој начин на работа најтешко се обезбедува, особено за реакции со силен егзотермен ефект, каква што е реакцијата во овој пример. Кога реакторот работи со размена на топлина, времето за постигнување стационарен режим за избраните услови T_a, T_o и UA е најдолго, t = 1,6 h. Но овој начин на работа на реакторот е со најголем избор на услови: само мала промена на површината на топлинска размена или на T_a или T_o , или пак на протокот на медиумот, веќе дава големи промени на излезните ефекти вклучувајќи го и времето на нестационарниот период на работа!

Задача 11

Производство на акрилна киселина со каталитичка оксидација на пропилен

За производство на акрилна киселина се користат повеќе различни суровини. Но евтиниот пропилен и селективните катализатори (комплексни оксиди со молибден и ванадиум) на производството со оксидација на пропилен му даваат предност.

Во реакторот за производство на акрилна киселина се случуваат три иреверзибилни реакции: оксидација на пропилен до акрилна киселина, оксидација на пропилен до оцетна киселина и реакција на согорување на пропиленот.

Во оваа задача ќе биде направена пресметка на реакторот за производство на акрилна киселина врз база на нецелосни литературни податоци. Резултатите што ќе се добијат ќе бидат анализирани и споредувани со достапните литературни податоци.

1) *Стехиометрија и кинетика*

Реакциона стехиометрија:

$$C_3H_6 + 1{,}5O_2 \rightarrow C_3H_4O_2 + H_2O$$

$$C_3H_6 + 2{,}5O_2 \rightarrow C_2H_4O_2 + CO_2 + 2H_2O$$

$$C_3H_6 + 4{,}5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 3H_2O$$

Хемиските формули ги заменуваме со симболите:

C_3H_6 – (P) – пропилен
$C_3H_4O_2$ – (AK) – акрилна киселина
$C_2H_4O_2$ – (OK) – оцетна киселина
O_2 – (O) – кислород
H_2O – (W) – вода
CO_2 – (C) – јаглероддиоксид

и стехиометриските равенки ги пишуваме вака:

$$P + 1{,}5O \rightarrow AK + W$$

$$P + 2{,}5O \rightarrow OK + C + W$$

$$P + 4{,}5O \rightarrow 3C + 3W$$

Изразите за брзина на реакциите се добиени со испитувања изведени со ист катализатор каков што се користи во процесот, во температурен интервал 250–330 °C, и се со ист облик:

$$R_j = (-r_{P,j}) = k_j(T)\,p_P\,p_O \ \ \text{kmol/(m}^3_{\text{слој}}\cdot\text{h}\cdot\text{(kPa)}^2\text{)}; \ \ p_i\,\text{(kPa)};$$

$$k_j = A_j \exp(-E_j/(RT));\ E_j\,\text{(kcal/kmol)};\ T\,\text{(K)};\ R\,\text{(kcal/(kmol}\cdot\text{K)}.$$

Изразите за секоја реакција поединечно се следниве:

$$\begin{aligned} R_1 &= (-r_{P,1}) = 1{,}952\cdot 10^5 \exp(-15765/(RT))\,p_P\,p_O; \\ R_2 &= (-r_{P,2}) = 9{,}3594\cdot 10^5 \exp(-20013/(RT))\,p_P\,p_O; \qquad (1) \\ R_3 &= (-r_{P,3}) = 1{,}6197\cdot 10^8 \exp(-24997/(RT))\,p_P\,p_O. \end{aligned}$$

2) *Реактор и операциони услови*

Реакторот за парцијална оксидација на пропилен до акрилна киселина е од типот повеќецевен во обвивка. Цевките се исполнети со катализатор низ кој струи реакционата смеса, додека во меѓуцевниот простор струи медиум за ладење (сите три реакции се егзотермни). Смесата со реактанти на влезот во реакторот, покрај реактантите пропилен и кислород, содржи и азот (од воздухот) и водна пареа, чиј молски проток треба да е најмалку четири пати поголем од молскиот проток на пропиленот. Влезната температура не треба да биде пониска од 200 °C (брзината на реакциите нагло опаѓа под 250 °C), додека максималната температура до која смее да се загрее смесата во реакторот не треба да ја помине вредноста од 330–350 °C, за да не се случи деактивација на катализаторот со формирање на кокс. Водната пареа ја има улогата да го инхибира формирањето на кокс. Притисокот на влезот во реакторот треба да е 4,3 bar, а падот на притисокот низ реакторските цевки 0,8 bar. Како медиум за ладење се користат растопи од нитрати и нитрити, водна пареа, синтетички органски флуиди и друго. Во секој случај медиумот треба да е во течна фаза и до 400 °C.

Реакторот што ќе се пресметува во оваа задача е наменет за производство на *50000 тони акрилна киселина годишно*. Молските протоци на влезот во реакторот се базираат на овој податок и на податоците за приносот на акрилната киселина во однос на изреагиран пропилен ($AK/\Delta P \approx 0{,}82–0{,}73$) и вкупната конверзија на пропилен ($X = 0{,}8 – 0{,}9$). Молскиот проток на водна пареа е најмалку четири пати поголем од молскиот проток на пропилен, додека молскиот проток на кислород е приближно два пати поголем од протокот на пропилен (минималниот проток на кислород е соодветен на 5,6 mol % и е базиран, покрај на потребниот за реакциите, и врз безбедносни услови). Молскиот проток на азот е соодност со протокот на кислород како во воздухот. За пресметките што следат, сметано на 8000 работни часа годишно, се избрани следниве вредности:

$$F_{AK} = \frac{50000000}{8000 \cdot M_{AK}} = \frac{50000000}{8000 \cdot 72} = 86{,}8\,\text{kmol/h},$$

$$F_{Po} = \frac{F_{AK}}{X\,(AK/\Delta P)} = \frac{86{,}8}{(0{,}8-0{,}9)(0{,}85-0{,}73)} = 113-148\ \text{kmol/h}$$

За молскиот проток на пропилен на влезот во реакторот е избрана вредноста $F_{Po} = 127$ kmol/h.

Другите протоци на влезот се:

$$F_{Oo} = 280\ \text{kmol/h},$$
$$F_{\mathrm{N}_2} = 1430\ \text{kmol/h},$$
$$F_{Wo} = 1020\ \text{kmol/h}.$$

Температурата на реакционата смеса на влезот во реакторот е $T_o = 200\ ^{\circ}\mathrm{C} = 473$ K, додека притисокот е $P_o = 4{,}3$ bar = 430 kPa. Падот на притисокот надолж катализаторскиот слој е ограничен на $\Delta P = 0{,}8$ bar = 80 kPa. Во пресметките ќе се претпостави дека притисокот ќе се менува линеарно согласно со равенката,

$$P = P_o - 10V\ (\text{kPa});\ \ V(\text{m}^3).$$

Како медиум за ладење е избрана смеса од растопени соли со густина $\rho = 2000$ kg/m^3, специфична топлина $C_{P,a} = 1{,}56$ kJ/(kg $^{\circ}$C) и таа е во течна фаза во температурниот интервал во кој ќе се случува размената на топлина во реакторот. Масениот проток на медиумот за ладење е $\dot{w}_a = 1070\,\text{t/h}$ и се очекува дека ќе се загрева од 200 $^{\circ}$C до 250 $^{\circ}$C .

За размената на топлина, односно за количината топлина што ќе се одведува од реакторот, од литературни податоци е познато дека е од редот 10^7–10^8 kJ/h. Исто така, за зададениот капацитет на реакторот е познато дека површината на топлинска размена е од редот 1500 m^2. Бидејќи не се познати податоците за големината на реакторот, односно волуменот на катализаторскиот слој, вредноста на производот Ua_V ќе се нагодува согласно со овие податоци и потоа ќе се анализира.

3) *Топлини на реакција*

$$\Delta H_{r,1} = -590000 \text{ kJ/kmol}_P$$
$$\Delta H_{r,2} = -1086000 \text{ kJ/kmol}_P$$
$$\Delta H_{r,3} = -1928000 \text{ kJ/kmol}_P$$

Забелешка: Зададените вредности за топлините на реакциите се средни вредности во температурниот интервал во кој ќе се случува реакцијата во реакторот. Се покажало дека тие незначително се менуваат со температурата (вредностите на ΔC_P се во рамките од околу –20 до околу +20 kJ/(kmol·K)).

4) *Температурни зависности на топлински капацитети*

$$C_{P,i}(T) = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad \text{kJ/(kmol} \cdot \text{K)}:$$

C_3H_6 (*P*):	$C_{P,P} = 59{,}58 + 0{,}1771 \cdot T - 0{,}0001017 \cdot T^2 + 0{,}0000000246 \cdot T^3$
O_2 (*O*):	$C_{P,O} = 29{,}1 + 0{,}01158 \cdot T - 0{,}000006976 \cdot T^2 + 0{,}000000001311 \cdot T^3$
C_3H_4O (*AK*):	$C_{P,AK} = 7{,}046 + 0{,}2898 \cdot T - 0{,}00000187 \cdot T^2 + 0{,}000000000461 \cdot T^3$
$C_2H_4O_2$ (*OK*):	$C_{P,OK} = 8{,}433 + 0{,}2347 \cdot T - 0{,}00000142 \cdot T^2 + 0{,}000000000336 \cdot T^3$
H_2O (*W*):	$C_{P,W} = 33{,}46 + 0{,}00688 \cdot T + 0{,}000007604 \cdot T^2 - 0{,}000000003593 \cdot T^3$
CO_2 (*C*):	$C_{P,C} = 36{,}11 + 0{,}04233 \cdot T - 0{,}00002887 \cdot T^2 + 0{,}000000007464 \cdot T^3$
N_2 (*N*):	$C_{P,N} = 29 + 0{,}002199 \cdot T + 0{,}000005723 \cdot T^2 - 0{,}00000002871 \cdot T^3$

5) *Нето-брзини*

Нето-брзините на сите учесници во реакциите,

$$r_i = \sum_{j=1}^{R} r_{i,j} \ ,$$

се добиваат преку стехиометриските равенки, брзинските изрази (1) и релацијата помеѓу брзините на поединечните учесници во реакциите,

$$\frac{r_{i,j}}{\nu_{i,j}} = \frac{r_{P,j}}{\nu_{P,j}} = R_j \ :$$

– *пропилен*: $r_P = \sum_{j=1}^{3} r_{P,j} = r_{P,1} + r_{P,2} + r_{P,3} = -(R_1 + R_2 + R_3)$

– *кислород*: $r_O = \sum_{j=1}^{3} r_{O,j} = r_{O,1} + r_{O,2} + r_{O,3} = -(1{,}5R_1 + 2{,}5R_2 + 4{,}5R_3)$

– *акрилна киселина*: $r_{AK} = \sum_{j=1}^{3} r_{AK,j} = r_{AK,1} + 0 + 0 = R_1$

– *оцетна киселина*: $r_{OK} = \sum_{j=1}^{3} r_{OK,j} = 0 + r_{AK,2} + 0 = R_2$

– *јаглероддиоксид*: $r_C = \sum_{j=1}^{3} r_{C,j} = 0 + r_{C,2} + r_{C,3} = R_2 + 3R_3$

– *вода*: $r_W = \sum_{j=1}^{3} r_{W,j} = r_{W,1} + r_{W,2} + r_{W,3} = R_1 + R_2 + 3R_3$

Откако се зададени податоците за процесот на парцијална оксидација на пропилен до акрилна киселина, следното е пресметка на реактор што ќе обезбедува производство на акрилна киселина од 50000 тони годишно.

Решение:

Значи треба да пресметаме реактор со $n_{\text{цевки}}$ исполнети со катализатор, околу кои струи медиумот за ладење. Работата на реакторот е неизотермна неадијабатска, а размената на топлина се случува со флуид чија температура исто така се менува.

За оваа пресметка потребни се равенка за дизајн, топлински биланс на PBR и топлински биланс на медиумот за ладење. Равенката за промена на притисокот надолж реакторот е зададената линеарна форма.

Равенка за дизајн на PBR: Реакционит систем е комплексен со три паралелни реакции помеѓу пропиленот и кислородот: првата е оксидацијата на пропилен до акрилна киселина и вода, втората е оксидацијата на пропилен до оцетна киселина и вода и третата е реакцијата на согорување на пропилен до јаглерод-диоксид и вода. Затоа равенката за дизајн ќе ја претставуваат молските биланси во диференцијална форма на сите учесници во реакциите. Согласно со зададените кинетички податоци, равенките ќе ги опишуваат промените на молските протоци со положбата во реакторот изразена преку волуменот на катализаторскиот слој.

Системот диференцијални равенки на молските биланси заедно со реакционата стехиометрија е следниот:

$$\begin{aligned}
\frac{dF_P}{dV} &= r_P = r_{P,1} + r_{P,2} + r_{P,3} = -(R_1 + R_2 + R_3) \\
\frac{dF_O}{dV} &= r_O = r_{O,1} + r_{O,2} + r_{O,3} = -(1{,}5R_1 + 2{,}5R_2 + 4{,}5R_3) \\
\frac{dF_{AK}}{dV} &= r_{AK} = r_{AK,1} = R_1 \\
\frac{dF_{OK}}{dV} &= r_{OK} = r_{OK,2} = R_2 \\
\frac{dF_C}{dV} &= r_C = r_{C,2} + r_{C,3} = R_2 + 3R_3 \\
\frac{dF_W}{dV} &= r_W = r_{W,1} + r_{W,2} + r_{W,3} = R_1 + R_2 + 3R_3
\end{aligned} \tag{2}$$

Изразите за брзините на реакциите R_1, R_2 и R_3 се заменуваат со равенките (1). Парцијалните притисоци на пропилен и кислород во брзинските изрази се заменуваат со молските протоци и притисокот:

$$p_P = \frac{F_P}{F_T}P; \;\; p_O = \frac{F_O}{F_T}P; \;\; P = P_o + 10V \;\; \text{(kPa)},$$

додека за вкупниот молски проток се додава равенката:

$$F_T = \Sigma F_i = F_P + F_O + F_{AK} + F_{OK} + F_C + F_W + F_N\,.$$

Границите за решавање на равенките (2) се влезот и излезот од реакторот. Притоа за втората граница – волумен на реакторот, се задаваат вредности, се добиваат решенија и тие се оценуваат според литературните податоци. Волуменот на реакторот е онаа вредност за втората граница со која ќе се добие зададената вредност за селективноста на реакциите и вкупната конверзија на пропилен. Но равенките (2) не можат да се решат без топлинските биланси на реакторот и медиумот за ладење.

Топлински биланс на PBR: Реакторот е од типот повеќецевен со обвивка и работи неизотермно неадијабтски. Ова значи дека топлинскиот биланс ќе ги вклучува сите членови (топлината што се носи со струењето на реакционата смеса, топлината што се ослободува со случувањето на реакциите и топлината што се разменува преку ѕидовите на цевките со медиумот за ладење). Топлинскиот биланс во диференцијална форма е следнава равенка:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{Ua_V(T_a - T) + \sum_{j=1}^{R}(-\Delta H_{r,j})(-r_{A,j})}{\sum_{i=1}^{N} F_i C_{P,i}}. \qquad (3)$$

Во равенката (3) за сумата со топлините на реакциите и за сумата на производите $\Sigma F_i C_{P,i}$ се заменува како што следува:

$$\sum_{j=1}^{3}(-\Delta H_{r,j})(-r_{P,j}) = (-\Delta H_{r,1})(-r_{P,1}) + (-\Delta H_{r,2})(-r_{P,2}) + (-\Delta H_{r,2})(-r_{P,2});$$

$$\sum_{j=1}^{3}(-\Delta H_{r,j})(-r_{P,j}) = (-\Delta H_{r,1})R_1 + (-\Delta H_{r,2})R_2 + (-\Delta H_{r,3})R_3;$$

$$\sum_{j=1}^{3}(-\Delta H_{r,j})(-r_{P,j}) = 590000 \cdot R_1 + 1086000 \cdot R_2 + 1928000 \cdot R_3;$$

$$\sum_{i=1}^{7} F_i C_{P,i} =$$

$$F_P C_{P,P} + F_O C_{P,O} + F_{AK} C_{P,AK} + F_{OK} C_{P,OK} + F_C C_{P,C} + F_W C_{P,W} + F_N C_{P,N}$$

Топлинските капацитети во сумата на производите $\Sigma F_i C_{P,i}$ се заменуваат со зададените температурни зависности $C_{P,i}(T)$. За брзините на реакциите се заменуваат равенките (1), температурата на медиумот ќе се менува согласно со равенката на топлинскиот биланс на медиумот и производот Ua_V ќе се нагодува. И за равенката (3) границите за решавање се влезот и излезот од реакторот.

Равенка на топлинскиот биланс на медиумот за ладење: Оваа билансна равенка содржи само два члена: 1) топлината што во единица време се пренесува низ ѕидовите на цевките (од реакционата смеса кон медиумот за ладење) и 2) топлинскиот проток што го носи струјата на медиумот. Билансната равенка гласи вака:

$$\frac{dT_a}{dV} = \pm \frac{Ua_V (T_a - T)}{w_a C_{P,a}}. \qquad (4)$$

Знакот минус ќе го употребиме за противструјно движење на реакционата смеса и медиумот за ладење. Масениот проток и специфичната топлина (по единица маса) се зададени. Сепак, ако е потребно, протокот може да се нагодува во интервалот 100–200 l/s.

Пресметка на реакторот: Со солверот за диференцијални равенки од POLYMATH се решава системот од диференцијалните равенки (2) заедно со диференцијалните равенки на топлинскиот биланс на реакторот (3) и на медиумот за ладење (4). Кон овие равенки се додаваат брзинските изрази (1) и сите други потребни равенки и изрази. Крајната граница за решавање на равенките се нагодува сè додека за акрилната киселина не се добие проектираната вредност од околу F_{AK} = 86,8 kmol/h. Како доволна се покажува вредноста $V_{\text{final}} = V_{\text{кат.слој}} = 10$ m^3.

Извештајот од користењето на софтверот (програмата и резултатите) и графичкиот приказ на $F_P(V)$, $F_{AK}(V)$, $F_{OK}(V)$, $F_C(V)$, $T(V)$, $T_a(V)$, $R_1(V)$, $R_2(V)$ и $R_3(V)$ се дадени подолу.

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
V	0	0	10	10
FAK	0	0	85.662131	85.662131
FOK	0	0	7.8770506	7.8770506
FP	127	19.373527	127	19.373527
FO	280	68.421365	280	68.421365
FC	0	0	50.138925	50.138925
FW	1020	1020	1155.8011	1155.8011
T	473	473	591.83154	519.93501
Ta	473	473	518.25272	518.25272
FT	2857	2817.2741	2857	2817.2741
P	430	330	430	330
pO	42.142107	8.0145027	42.142107	8.0145027
pP	19.114456	2.2693085	19.114456	2.2693085
R2	0.427048	0.0659007	4.2091111	0.0659007
R3	0.3679978	0.0916508	10.036189	0.0916508
R1	8.1745446	0.8388752	34.392585	0.8388752
rP	8.9695905	0.9964267	48.138341	0.9964267
rOK	0.427048	0.0659007	4.2091111	0.0659007
rO	14.985427	1.8354932	106.44181	1.8354932
rAK	8.1745446	0.8388752	34.392585	0.8388752
rC	1.5310415	0.3408531	34.234302	0.3408531
rW	9.7055861	1.1797283	68.155135	1.1797283
A	5.996E+06	7.432E+05	4.388E+07	7.432E+05
CpN	31.016708	31.016708	31.712433	31.286915
CpP	123.41833	123.41833	134.11292	127.84534
CpO	33.155342	33.155342	33.78298	33.419276
CpAK	143.75181	143.75181	178.07592	157.28244
CpOK	119.16396	119.16396	146.97017	130.1251
CpC	50.462903	50.462903	52.601612	51.363457
CpW	38.03525	38.03525	39.45361	38.587745
B	1.081E+05	1.081E+05	1.143E+05	1.112E+05
X	0	0	0.8474525	0.8474525
AKOK	0	0	18.311144	10.874899
AKP	0	0	0.9056169	0.7959206

ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user

[1] d(FAK)/d(V) = rAK
[2] d(FOK)/d(V) = rOK
[3] d(FP)/d(V) = -rP
[4] d(FO)/d(V) = -rO
[5] d(FC)/d(V) = rC
[6] d(FW)/d(V) = rW
[7] d(T)/d(V) = (430000*(Ta-T)+A)/B
[8] d(Ta)/d(V) = -430000*(Ta-T)/1150000/1.56

Explicit equations as entered by the user

```
[1]  FT = FP+FO+FAK+FOK+FW+FC+1430
[2]  P = 430-10*V
[3]  pO = (FO/FT)*P
[4]  pP = (FP/FT)*P
[5]  R2 = 935940*pP*pO*exp(-20013/1.9872/T)
[6]  R3 = 161970000*pP*pO*exp(-24997/1.9872/T)
[7]  R1 = 195200*pP*pO*exp(-15765/1.9872/T)
[8]  rP = R1+R2+R3
[9]  rOK = R2
[10]  rO = 1.5*R1+2.5*R2+4.5*R3
[11]  rAK = R1
[12]  rC = R2+3*R3
[13]  rW = R1+R2+3*R3
[14]  A = 590000*R1+1086000*R2+1928000*R3
[15]  CpN = 29+0.002199*T+0.000005723*(T^2)-0.000000002871*(T^3)
[16]  CpP = 59.8+0.1771*T-0.0001017*(T^2)+0.0000000246*(T^3)
[17]  CpO = 29.1+0.01158*T-0.000006976*(T^2)+0.000000001311*(T^3)
[18]  CpAK = 7.046+0.2898*T-0.00000187*(T^2)+0.000000000461*(T^3)
[19]  CpOK = 8.433+0.2347*T-0.00000142*(T^2)+0.000000000336*(T^3)
[20]  CpC = 36.11+0.04233*T-0.00002887*(T^2)+0.000000007464*(T^3)
[21]  CpW = 33.46+0.00688*T+0.000007604*(T^2)-0.000000003593*(T^3)
[22]  B = FP*CpP+FO*CpO+FAK*CpAK+FOK*CpOK+FC*CpC+FW*CpW+1430*CpN
[23]  X = (127-FP)/127
[24]  AKOK = FAK/(FOK+0.0000001)
[25]  AKP = FAK/(127.0000001-FP)
```

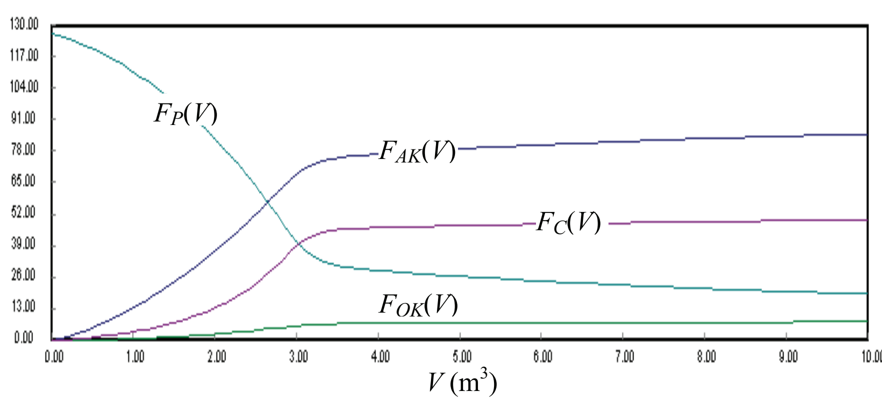


График 1. *Промена на молските протоци на пропилен (P), акрилна киселина (AK), оцетна киселина (OK) и јаглероддиоксид (C)*

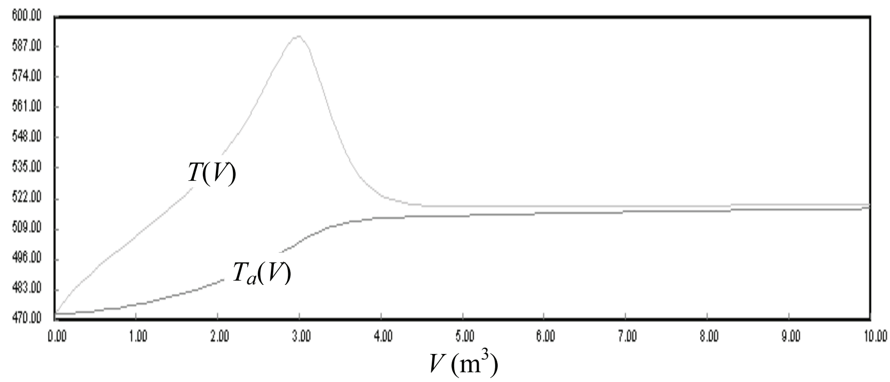


График 2. *Промена на температурите, $T(V)$ и $T_a(V)$*

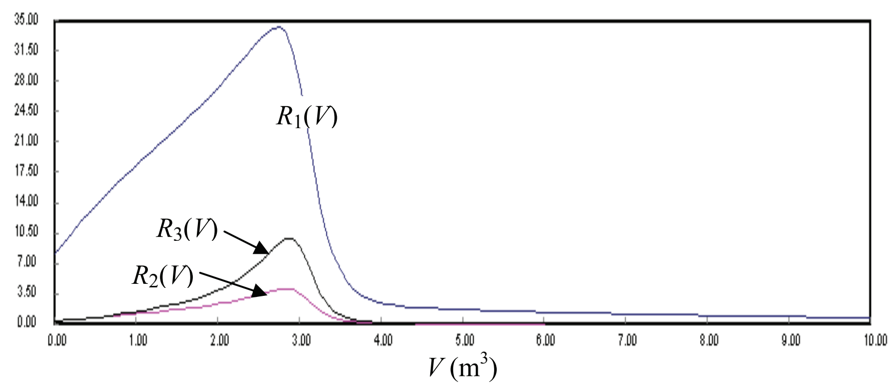


График 3. *Промена на брзините на реакциите,* $R_1(V)$, $R_2(V)$ и $R_3(V)$

Анализа на резултатите: Општа оцена е дека според сите параметри на процесот на парцијална оксидација на пропилен до акрилна киселина се добиени вредности во пропишаните рамки според литературата:

1) *Реакторот треба да е со волумен* од V = 5–10 m^3. На позиција V = 4–6 m^3 (графиците 2 и 3), температурата на реакционата смеса е околу 250 $^{\circ}$C и потоа сосема бавно опаѓа. Реакцијата на оксидација на пропилен до оцетна киселина и реакцијата на согорување на етиленот се практично нула, додека реакцијата на оксидација на пропилен до акрилна киселина бавно опаѓа кон нула. Температурниот максимум се случува на позиција $V \approx 3$ m^3 (графикот 2), тоа е и позиција на максимумите на сите три брзини (графикот 3), како и позиција од која понатаму приносите на

продуктите растат бавно (графикот 1). Оттука произлегува дека $V \approx 7$ m^3 е доволен волумен на реакторот, односно на катализаторскиот слој со кој се постигнува зададеното годишно производство од 50000 тони акрилна киселина (F_{AK} = 86,8 kmol/h). Што се однесува до конфигурацијата на реакторот, тој е од типот повеќецевен во обвивка. Колку цевки, со каков дијаметар и со каква должина ќе го обезбедат потребниот волумен, се добива со анализа која ќе ги вклучува ограничувањето на падот на притисокот и обезбедувањето доволна површина на топлинска размена.

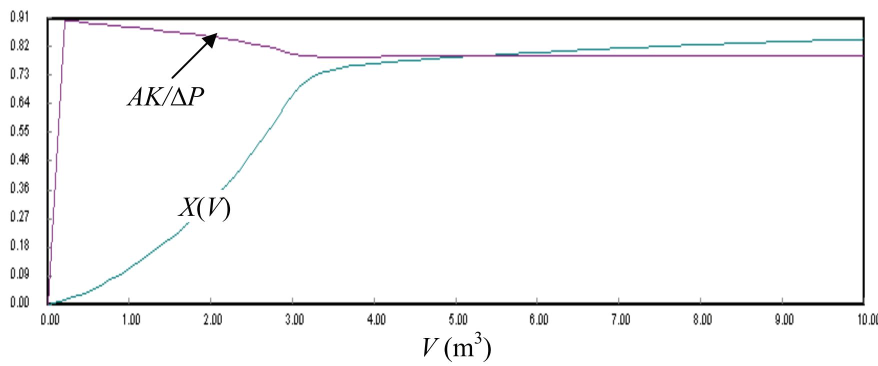


График 4. *Конверзија на пропилен и принос на акрилна киселина*

2) *Селективноста* на реакциите (изразена како однос на акрилна спрема оцетна киселина) и *приносот* на акрилна киселина (изразен како однос на акрилна киселина спрема вкупно изреагиран пропилен) се силни функции од температурата. Тие во температурниот интервал 290 °C – 330 °C (563 K – 604 K) опаѓаат вака: за селективноста од 15,65 до 11,6, додека за приносот од 0,82 до 0,736. Вкупната *конверзија на пропилен* е повисока при повисоки операциони температури и за истиот температурен интервал се движи од 0,8 до 0,9. Селективноста во овие пресметки се менувала од 18,311 до 10,875 (се менувала како што растела температурата). Вредноста 10,875 е селективност која се постигнува на позицијата $V \approx 3$ m^3 (каде што е максимумот на температурата, $T_{\max} \approx 592$ K) и не се менува понатаму. Конверзијата на пропилен и приносот на акрилна киселина се менуваат по должината на реакторот како што е прикажано на графикот 4. Тие се изедначуваат на $V \approx 6$ m^3 ($X = AK/\Delta P \approx 0{,}8$), каде што темпера-

турата е $T \approx 520$ K. Во оваа пресметка за вкупната потрошувачка на пропилен е добиена вредноста $X = 0{,}8474$, додека за приносот $AK/\Delta P = 0{,}796$. По сите овие параметри може да се смета дека пресметката е во рамките на реален процес.

3) Промената на операционата температура и температурата на медиумот за ладење е дадена на графикот 2. Како што се гледа од пресметката, реакторот работи во дозволени и препорачани температурни граници: максималната температура во реакторот достигнува вредност $T_{\max} \approx 592$ K (ова е помалку од максимално дозволената $T = 350\ ^{\circ}\mathrm{C} = 623$ K), додека температурата на излезот од реакторот е $T_{\text{излез}} \approx 520\ \mathrm{K} \approx 250\ ^{\circ}\mathrm{C}$, што е долната граница под која не треба да работи реакторот. Медиумот за ладење се загрева од 473 до 518 K, т.е. за 45 K, што е и зададената рамка за промена на оваа температура. Ова се постигнува со проток од $\dot{w}_a = 1150\,\mathrm{t/h}$, што повторно е во рамките на зададените вредности: $\dot{w}_a = 100 - 200\ \mathrm{l/s} = (100-200)\cdot 3600 \cdot 2000 \cdot 10^{-3} = 720 - 1440\,\mathrm{t/h}$.

4) За количината на топлината што во единица време се одведува од реакторот ќе ја пресметаме следнава вредност:

$$Q_r = \dot{w}_a C_{P,a}(T_{\text{влез}} - T_{\text{излез}}) = 1150000 \cdot 1{,}56(518{,}25 - 473)$$
$$= 8{,}11785 \cdot 10^7\,\mathrm{kJ/h}.$$

И овој параметар е во дадените рамки (10^7–10^8 kJ/h).

5) Што се однесува до површината на топлинска размена (а таа е во врска со конфигурацијата на реакторот!) и коефициентот на пренос на топлина, врз база на нагодуваната вредност за Ua_V може да се направи следнава процена:

$$Ua_V = 430000\,\mathrm{kJ/(m^3 \cdot h \cdot K)}$$
$$Ua_V \frac{V}{A} = U = \frac{430000 \cdot 10}{> 1500\,\mathrm{m}^2} < 2 \cdot 10^3\,\mathrm{kJ/(m^2 \cdot h \cdot K)}.$$

Коефициентот на пренос на топлина, со оглед на тоа дека се познати двете струи што разменуваат топлина, може да се пресмета со примена на критеријални равенки или пак да се побараат готови вредности во литературата посветена на карактеристиките на медиумот за ладење и за производство на акрилна киселина.

Задача 12

Синтеза на амонијак во PBR со автотермичка работа. (Реактор со размена на топлина од типот feed-effluent)

Во оваа задача, врз база на литературни податоци, ќе биде изведена пресметка на реакторот за синтеза на амонијак. Реакторот е цевен со фиксен слој катализатор, со автотермичка работа: се остварува размена на топлина помеѓу смесата со реактанти и реакционата смеса (реактор со размена на топлина од типот *feed-effluent*). Работата на реакторот е неизотермна неадијабатска, при што топлината на реакцијата се користи за загревање на смесата со реактанти. При автотермичка работа на реакторот ќе се менуваат температурите и на смесата со реактанти (*feed*) и на реакционата смеса (*effluent*).

Во пресметките што следат се разгледува конфигурација на реактор во кој смесата со реактанти се движи во цевките поставени во катализаторскиот слој, оддолу спрема горе. На овој начин смесата со реактанти остварува противструјно движење во однос на реакционата смеса која се движи низ катализаторскиот слој одгоре спрема долу. Температурата на смесата со реактанти T_f ќе расте од позицијата дефинирана со излезот од реакторот (од катализаторскиот слој) до температура која ќе ја претставува температурата на реакционата смеса на влезот во реакторот (во катализаторскиот слој), т.е. $T_o = T\big|_{V=0} = T_f\big|_{V=0}$. Влезната струја во реакторот е всушност загреаната смеса со реактанти (бидејќи реакцијата е хетерогена каталитичка, реакција нема да се случува додека смесата со реактанти се движи низ цевките!). Излезната струја од катализаторскиот слој е излезна продуктна струја од реакторот.

За анализа и дизајнирање на вакви проблеми се потребни равенки на молските биланси (или еден молски биланс!), равенка на топлинскиот биланс на реакторот и равенка на топлинскиот биланс на смесата со реактанти.

Променливи големини во однос на волуменот на катализаторскиот слој се составот и температурата на реакционата смеса (се движи низ катализаторот) и температурата на смесата со реактанти (се движи во цевките). Ако составот на реакционата смеса може да се изрази преку единствена променлива (на пример, степенот на конверзија), тогаш конверзијата X, температурата на реакционата смеса T и температурата на смесата со реактанти во цевките T_f ќе бидат трите зависно променливи во однос на независно променливата волумен на катализаторскиот слој V.

Во литературата има многу податоци за процесот на синтеза на амонијак. Целта на оваа задача е со користење на такви податоци

1) да се прикаже зависноста на рамнотежата на процесот од составот на реакционата смеса, температурата и притисокот и со најмногу користениот брзински израз да се состави реакционен план, и

2) да се изведе дизајн на избраниот тип реактор.

Забелешка: Потребните податоци за пресметките ќе бидат дадени во соодветните делови од решенијата.

Решение:

1) *Рамнотежа и реакционен план X–T на процесот на синтеза на амонијак од азот и водород*

Синтезата на амонијак од азот и водород се опишува со следната стехиометриска равенка:

$$N_2 + 3H_2 \leftrightarrows 2NH_3 \quad \text{или} \quad A + 3B \leftrightarrows 2C. \tag{1}$$

За да се опише рамнотежата на процесот, можни се два прида:

1) Преку термодинамички податоци – се пресметува промената на слободната Gibbs-ова енергија на реакцијата на различни температури во избран температурен интервал, потоа се пресметува рамнотежната константа на избраните температури и се комбинира со стехиометријата и, на крајот, се пресметува рамнотежниот состав.

2) Преку кинетиката – условот за рамнотежа се применува на познат брзински израз, потоа од податоците за температурната зависност на брзинските константи и комбинацијата со стехиометријата се пресметува рамнотежниот состав.

Се определуваме за вториот приод.

За *израз за брзината на реакцијата* на каталитичка синтеза на амонијак од азот и водород најдобар избор е равенката на *Temkin* и *Pyzhev*. Иако брзинскиот израз може да биде даден во различни варијанти во смисла на вклучен фактор на активност на катализаторот, различните единици, различен избор на реакционен простор и сл., се определуваме за следнава форма заедно со температурните зависности на брзинските константи:

$$(-r_{N2}) = k_1 \frac{p_{\mathrm{N_2}} p_{\mathrm{H_2}}^{1,5}}{p_{\mathrm{NH_3}}} - k_2 \frac{p_{\mathrm{NH_3}}}{p_{\mathrm{H_2}}^{1,5}} \ \mathrm{kmol/(m^3_{кат.}h)};\ p_i\,(\mathrm{atm})$$

$$(-r_A) \equiv R = k_1 \frac{p_A p_B^{1,5}}{p_C} - k_2 \frac{p_C}{p_B^{1,5}} \ \mathrm{kmol/(m^3_{кат.}h)};\ \ p_i\,(\mathrm{atm}) \qquad (2)$$

$$k_1(T) = 1{,}79 \cdot 10^4 \exp(-20800/(RT));\ T(\mathrm{K});\ R = 1{,}9872$$

$$k_2(T) = 2{,}57 \cdot 10^{16} \exp(-47400/(RT));\ T(\mathrm{K});\ R = 1{,}9872$$

Иако механизамот на оваа реакција е сложен (дифузија и атсорпција на реактантите, реакција во атсорбирана фаза помеѓу создадените интермедијарни комплекси како ограничувачки брзински степен и десорпција и дифузија на продуктот), преку евалуација на изразот врз база на претпоставениот сложен механизам и со експериментални кинетички мерења е добиен еден брзински израз комплетиран со температурните зависности на брзинските константи.

Брзинскиот израз (2) е добиен со мерења со железо како катализатор што е и најчесто користениот катализатор во индустриските постројки. Катализаторот се подготвува со фузија на железни оксиди со промотори и потоа со редукција на оксидите. Добиениот активиран катализатор е со порозна структура. Како промотори се употребуваат кисели или амфотерни оксиди (Al_2O_3, SiO_2 и TiO_2) или оксиди на алкални или алкално-земни метали.

Составот, температурниот интервал и интервалот за вкупниот притисок при кои е добиен брзинскиот израз (2) се во рамките на овие варијабли како во индустриските постројки.

Составот на смесата со реактанти може да биде чисти реактанти со стехиометриски однос, или пак да биде смеса со инерти и амонијак. Кога второто е случај, реактантите и понатаму се најчесто со стехиометриски однос.

Во оваа задача се анализирани три варијанти:

1) $A/B/C/I$ = 1/3/0/0 (во молски единици);

2) $A/B/C/I$ = 1/3/0/0,5 (во молски единици);

3) $A/B/C/I$ = 1/3/0,174/0,174 (во молски единици).

Анализираниот *температурен интервал* е 300–1000 K. Процесот во индустриски рамки се одвива во температурен интервал 400–520 ^{o}C = 670–820 K.

Анализираниот интервал за *притисокот* е 200–300 atm. Процесниот притисок, зависно од тоа дали се работи за нискo-, средно- или високопритисочен поединечен индустриски процес, е во рамките 100–900 atm. Денес се практикуваат среднопритисочните процеси со 200–500 atm. Во оваа задача за дизајн на реакторот е избран притисок од 286 atm. Согласно со брзинскиот израз, високиот притисок, при исти други услови, ја зголемува брзината и рамнотежата ја поместува кон повисоки конверзии!

Бидејќи рамнотежата и кинетиката за избран катализатор зависат од температурата, притисокот и појдовниот состав, за да се воспостави релација помеѓу овие променливи, се тргнува од стехиометријата. Како *клучна променлива* се избира реактантот *азот*, бидејќи неговиот стехиометриски коефициент е $\nu_A = -1$ и никогаш не е во стехиометриски вишок!

Стехиометриската табилица применлива за секој состав, температура и притисок е дадена подолу во текстот.

Зависно од појдовниот состав, за θ_C и θ_I се заменува соодветна нумеричка вредност и се добиваат конечни изрази за молските протоци или молските удели како зависност од конверзијата на азотот. Како што се гледа од табелата, за водородот е избран стехиометриски однос со азотот!

Бидејќи во брзинскиот израз се појавуваат *парцијалните притисоци* на учесниците во реакцијата, тие преку конверзијата ќе се изразат со примена на последната колона од стехиометриската таблица:

$$p_i = y_i P$$

$$p_A = \frac{(1-X)}{[(4+\theta_C+\theta_I)-2X]}P; \;\; p_B = \frac{3(1-X)}{[(4+\theta_C+\theta_I)-2X]}P;$$

$$p_C = \frac{(\theta_C+2X)}{[(4+\theta_C+\theta_I)-2X]}P; \;\; p_I = \frac{\theta_I}{[(4+\theta_C+\theta_I)-2X]}P. \tag{3}$$

	θ_i	F_{io}	$F_i(\xi)$	$F_i(X)$	$y_i(X) = F_i(X)/F_T(X)$
A (N_2)	1	F_{Ao}	$F_{Ao}-\xi$	$F_{Ao}(1-X)$	$y_A = \\ = \frac{(1-X)}{(4+\theta_C+\theta_I)-2X}$
B (H_2)	3	$3F_{Ao}$	$3F_{Ao}-3\xi$	$3F_{Ao}(1-X)$	$y_B = \\ = \frac{3(1-X)}{(4+\theta_C+\theta_I)-2X}$
C (NH_3)	θ_C	$F_{Ao}\theta_C$	$F_{Ao}\theta_C+2\xi$	$F_{Ao}(\theta_C+2X)$	$y_C = \\ = \frac{(\theta_C+2X)}{(4+\theta_C+\theta_I)-2X}$
I	θ_I	$F_{Ao}\theta_I$	$F_{Ao}\theta_I$	$F_{Ao}\theta_I$	$y_I = \\ = \frac{\theta_I}{(4+\theta_C+\theta_I)-2X}$
Σ		$F_{To} = F_{Ao}(4+\theta_C+\theta_I)$		$F_T = F_{Ao}(4+\theta_C+\theta_I-2X)$	$\Sigma y_i = 1,0$
$\xi = F_{Ao}-F_A;\; X = \frac{F_{Ao}-F_A}{F_{Ao}} \Rightarrow \xi = F_{Ao}X.$					

За анализа на *рамнотежата* се составува равенка која ќе ја претставува зависноста на рамнотежната конверзија од температурата за даден притисок и даден состав. Користејќи го условот за рамнотежа, согласно со равенката (2) се добива:

$$(-r_{N2}) = k_1 \frac{p_{N_2} p_{H_2}^{1,5}}{p_{NH_3}} - k_2 \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{1,5}};$$

$$(-r_A) \equiv R = k_1 \frac{p_A p_B^{1,5}}{p_C} - k_2 \frac{p_C}{p_B^{1,5}};$$

$$R = 0 \quad \Rightarrow \quad K_P = \frac{k_1}{k_2} = \frac{p_C^2}{p_A p_B^3} \quad (\text{atm}^{-2})\,; \qquad (4)$$

$$k_1(T) = 1{,}79 \cdot 10^4 \exp(-20800/(RT))\,;$$

$$k_2(T) = 2{,}57 \cdot 10^{16} \exp(-47400/(RT));$$

$$K_p(T) = \frac{k_1(T)}{k_2(T)} = 6{,}965 \cdot 10^{-13} \exp(13385{,}67/T) \;\; (\text{atm}^{-2})\,. \qquad (4_T)$$

Во равенката за рамотежната константа (4) се заменуваат изразите за парцијалните притисоци преку конверзијата и притисокот, изразите (3), и се добива конечната равенка за зависноста на рамнотежната константа од почетниот состав, конверзијата и температурата:

$$K_P(T) \equiv K = \frac{1}{P^2 3^3} \frac{(\theta_C + 2X^*)^2[(4 + \theta_C + \theta_I) - 2X^*]^2}{(1 - X^*)^4} (\text{atm}^{-2})\,. \quad (5)$$

Равенката (5) се решава за различни почетни состави и различни притисоци. Постапката е следнава: 1) Се избира почетен состав и притисок и нивните нумерички вредности (θ_i и P) се внесуваат во равенката (5). Се добива равенка со две непознати, рамнотежната константа и степенот на конверзија. 2) Се задаваат вредности за температурата во избраниот температурен интервал и со равенката (4_T) се пресметуваат вредности за рамнотежната константа. 3) Со пресметаните вредности за рамнотежната константа равенката (5) има само една непозната – рамнотежната конверзија. Се пресметуваат нејзините вредности за различни температури.

Значи, со решавање на равенката (5) се добиваат парови вредности *температура–рамнотежен степен на конверзија*. Со овие податоци потоа се црта рамнотежната линија $X^*(T)$ во избраниот температурен интервал (300–1000 K). Колку рамнотежни линии ќе се нацртаат на ист график ќе зависи од тоа колку различни почетни состави и притисоци ќе се анализираат.

За решавање на равенката (5), алгебарска равенка од четврти ред, е потребна компјутерска поддршка. Во оваа задача се користени двата софтверски пакета, POLYMATH и *E-Z Solve*. На графикот 1 се прикажани четири рамнотежни линии (или криви) за четири комбинации на почетен состав и притисок.

Реакцијата на синтеза на амонијак од азот и водород е изразито егзотермен процес. Како што се гледа од графикот 1, најголем пад на рамнотежната конверзија се случува во температурниот интервал 500–800 K (ова е индикација за избор на операционите услови), независно за која рамнотежна линија станува збор. Притисокот и составот имаат влијание врз рамнотежата, при што влијанието на притисокот при ист состав е поголемо отколку влијанието на составот за ист притисок . Во сите четири случаи влијанието на составот и притисокот се намалува во области на многу ниски и многу високи температури.

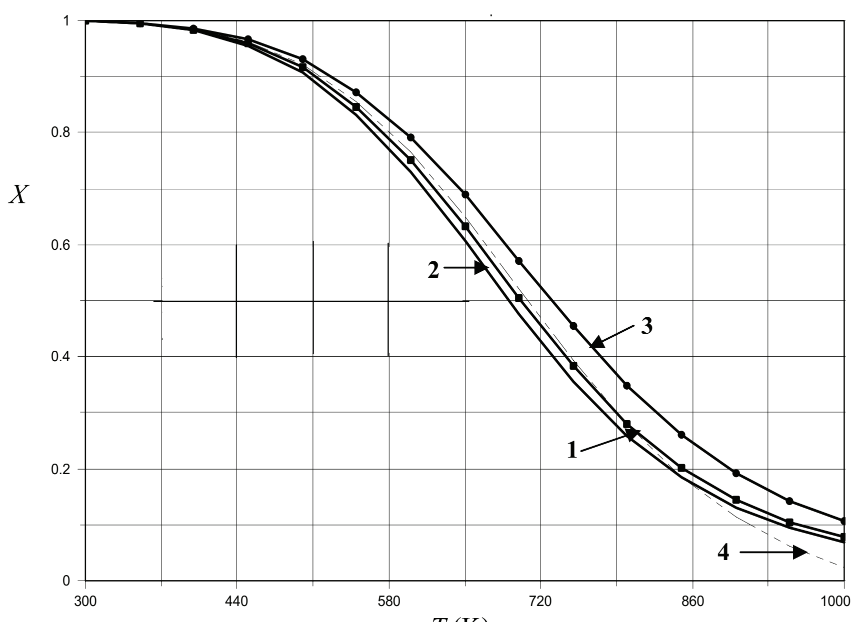


График 1. *Рамнотежни линии $X^*(T)$*
1 – $A/B/C/I$ = 1/3/0/0; P = 200 atm., **2** – $A/B/C/I$ = 1/3/0/0,5; P = 200 atm.,
3 – $A/B/C/I$ = 1/3/0/0; P = 295 atm., **4** – $A/B/C/I$ = 1/3/0,174/0,174; P = 286 atm.

Со цртање на параметарски криви за брзината на реакцијата во графикот 1 ќе се добие *реакциониот план X–T* за разгледуваната реакција. Оваа операција треба да се изврши за секоја рамнотежна линија одделно.

Понатаму ќе бидат пресметани и нацртани два реакциони плана за услови што ќе се користат за дизајн на реакторот:

1) состав $A/B/C/I$ = 1/3/0/0 и притисок P = 200 atm,

2) состав $A/B/C/I$ = 1/3/0,174/0,174 и притисок P = 286 atm.

За изведба на реакциониот план X–T потребен е израз за брзина на реакцијата како зависност од степенот на конверзија и температурата. За таа цел во брзинскиот израз (2) се заменуваат изразите за парцијалните притисоци (3):

$$(-r_A) = R = k_1 \frac{p_A p_B^{1,5}}{p_C} - k_2 \frac{p_C}{p_B^{1,5}}$$

$(-r_A) = R =$

$$k_1(T) \frac{3^{1,5}(1-X)^{2,5} P^{1,5}}{[(4+\theta_C+\theta_I)-2X]^{1,5}(\theta_C+2X)} - k_2(T) \frac{(\theta_C+2X)[(4+\theta_C+\theta_I)-2X]^{0,5}}{3^{1,5}(1-X)^{1,5} P^{0,5}}. \tag{6}$$

Брзинскиот израз (6) се дополнува со температурните зависности за брзинските константи:

$$k_1(T) = 1,79 \cdot 10^4 \exp(-20800/(RT))$$

$$k_2(T) = 2,57 \cdot 10^{16} \exp(-47400/(RT))$$

$$R = 1,9872 \,\text{cal/(mol} \cdot \text{K)}; \; T(\text{K}).$$

Равенката (6) се решава со некој солвер за нелинеарни алгебарски равенки: се задава вредност за брзината на реакција $(-r_A) = R =$ const. и за таа константна вредност се пресметуваат паровите вредности конверзија–температура; се црта параметарска крива за таа константна вредност на брзината во графикот $X(T)$; постапката се повторува за повеќе различни вредности за брзината.

За овие пресметки, и особено поради можностите за графичка презентација, избран е софтверскиот пакет *E-Z Solve*. Реакциониот план за состав $A/B/C/I$ = 1/3/0/0 и притисок P = 200 atm е претставен на графикот 2, а реакциониот план за состав $A/B/C/I$ = 1/3/0,174/0,174 и притисок P = 286 atm е даден на графикот 3.

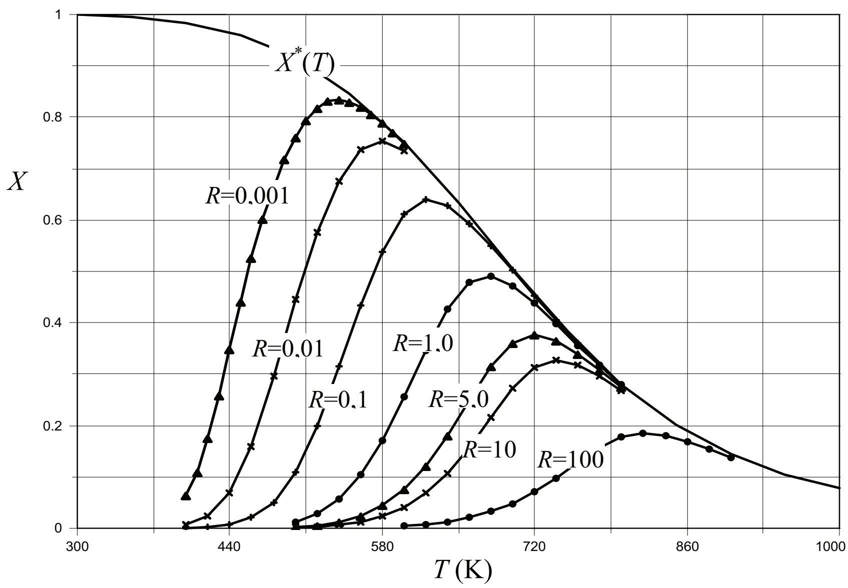


График 2. *Реакционен ӣлан,* $A/B/C/I$ = 1/3/0/0; P = 200 atm

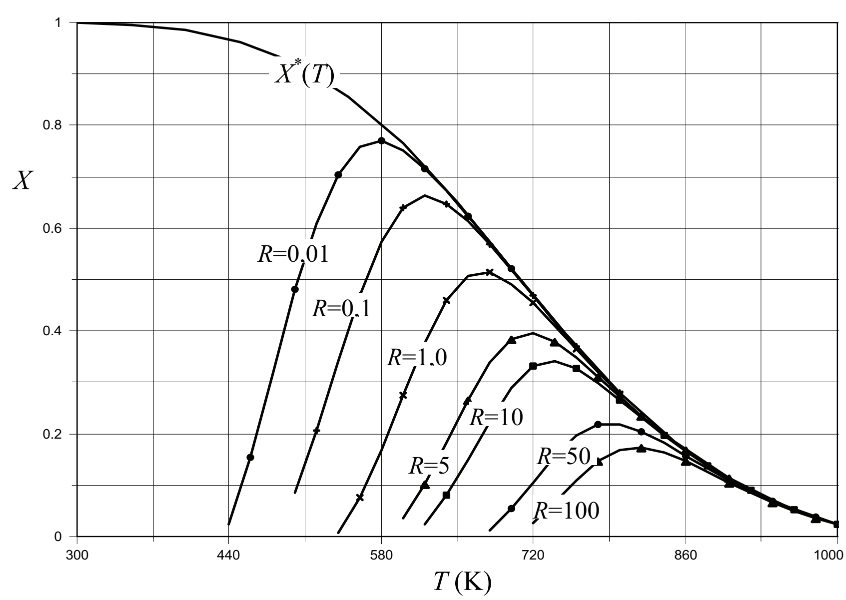


График 3. *Реакционен ӣлан,* $A/B/C/I$ = 1/3/0,174/0,174; P = 286 atm

И двата графика, 2 и 3, покажуваат дека локусот на максимумите на брзините е многу блиску до рамнотежната линија. Извесната разлика помеѓу двата реакциони плана, иако незначителна, е резултат и на влијанието на притисокот и на влијанието на составот како врз брзината на реакцијата така и врз рамнотежната состојба!

2) *Пресметка на реакторот за синтеза на амонијак и анализа на решенијата*

Откако се претставени рамнотежата и кинетиката на процесот, во овој дел од задачата, а согласно со избраната конфигурација на реакторот со автотермичка работа, може да се изведат пресметки во смисла да се докажат литературни податоци за процесот и да се анализираат влијанијата на релевантните променливи врз перформансата на реакторот. Податоците што ќе се користат за пресметките се дадени подолу.

1) *Состав на смесата со реактанти* (молски %):

азот/водород/амонијак/инерти = $A/B/C/I$ = 23/69/4/4.

2) *Температура на влезот во катализаторскиот слој*:

$T_o = T\big|_{V=0} = 421\ ^{\mathrm{o}}\mathrm{C} = 694\,\mathrm{K}.$

Оваа температура е и температурата до која смесата се загрева движејќи се оддолу спрема горе во цевките поставени во слојот од катализаторот.

3) Според процесни (литературни) податоци, максималната промена на температурата на реакционата смеса во катализаторскиот слој е околу 100 K, додека смесата со реактанти се загрева за околу 200 K. Овие податоци ќе бидат користени за анализа на промената на температурите што ќе се добијат со пресметките за овие две струи.

4) Во случај кога односот на дијаметарот и висината на катализаторскиот слој е многу мал, *падот на притисокот* низ слојот се занемарува. Во пресметките што следат за притисокот се зема вредноста P = 286 atm.

5) *Податоци за реакторот*:

– волумен на катализаторскиот слој, $V_{\text{кат}}$ = 4,07 m^3;

– површина на напречен пресек на слојот, $A_{\text{кат}}$ = 0,78 m^2;

– висина на слојот, L = 5,18 m;

– дијаметарот на обвивката во која е сместен катализаторот со цевките, целиот напречен пресек и волуменот на реакторот се,

$$D_R = 1{,}1 \text{ m};\ A_R = 0{,}95 \text{ m}^2;\ V_R = 4{,}92 \text{ m}^3,$$

– површина на топлинска размена: во катализаторскиот слој се сместени 84 цевки низ кои струи смесата со реактанти. Вкупната површина на топлинска размена што ја обезбедуваат цевките е 52 m^2, односно 69,4 m^2, сметано на внатрешниот, односно надворешниот дијаметар на цевките.

6) *Производнос̄ на реак̄оро̄*: 120 тони амонијак дневно.

7) *Волуменска брзина* (сметано на NTP): $S_V = 13800$ h^{-1}.

8) *С̄е̄ено̄ на конверзија* на азот е во рамките 30–40%, додека *молскио̄ удел на амонијако̄* во излезната смеса е ~ 0,2.

9) Вредноста на производот на коефициентот на пренос на топлина и вкупната површина на топлинска размена е во рамките $UA_{\text{вк}}$ = 84000–100000 kJ/(h·K). Во топлинскиот биланс се појавува производ на коефициентот на пренос на топлина и специфичната површина на топлинска размена. Од податоците за волуменот на катализаторскиот слој и $UA_{\text{вк}}$ се пресметува:

$$Ua_V = UA_{\text{вк}}/V_{\text{кат}} = (84000\text{–}100000)/4{,}07 = 20640\text{–}24570 \text{ kJ/(m}^3\cdot\text{h}\cdot\text{K)}.$$

10) *Той̄лина на реакција̄а и с̄ецифичниӣе ̄ой̄лини*:

$$\Delta H_r(298) = -92215 \text{ kJ/kmol}_{\text{N}_2}$$

$$C_{P,\text{N}_2} = C_{P,A} = 28{,}425 + 0{,}00376 \cdot T \text{ kJ/(kmol}\cdot\text{K)}$$

$$C_{P,\text{H}_2} = C_{P,B} = 27{,}196 + 0{,}004184 \cdot T \text{ kJ/(kmol}\cdot\text{K)}$$

$$C_{P,\text{NH}_3} = C_{P,C} = 28{,}033 + 0{,}0264 \cdot T \text{ kJ/(kmol}\cdot\text{K)}$$

За специфичната топлина на инертите, иако тие се само мал дел од вкупниот проток на реакционата смеса, да се земе дека е константна. Бидејќи инертите се главно метан и аргон, кои пак се со многу различни специфични топлини, да се земе средна вредност во интервалот: $C_{P,I}$ = 25–50 kJ/(kmol·K).

11) *Изразиӣе за рамноӣежнаӣа консиӣанш̄а и за брзинаӣа на реакцијаӣа* како функции од конверзија и температура, за зададен состав на смесата со реактанти, се добиваат со помош на стехиометриската таблица на следниов начин:

$$\theta_C = \frac{F_{Co}}{F_{Ao}} = \frac{y_{Co}}{y_{Ao}} = \frac{4}{23} = 0{,}174;\ \ \theta_I = \frac{F_I}{F_{Ao}} = \frac{y_I}{y_{Ao}} = \frac{2}{23} = 0{,}174;$$

$$F_{To} = F_{Ao}(4 + \theta_C + \theta_I) = F_{Ao}(4 + 2 \cdot 0{,}174) = 4{,}348 F_{Ao}$$

$$F_T = F_{Ao}(4 + \theta_C + \theta_I - 2X) = F_{Ao}(4 + 2 \cdot 0{,}174 - 2X)$$

$$F_T = F_{Ao}(4{,}348 - 2X)$$

Изразите за парцијалните притисоци се:

$$p_i(X) = y_i(X)P = \frac{F_i(X)}{F_T(X)}P$$

$$p_A = \frac{(1-X)}{(4{,}348-2X)}P;\ \ p_B = \frac{3(1-X)}{(4{,}348-2X)}P;$$
$$p_C = \frac{(0{,}174+2X)}{(4{,}348-2X)}P;\ \ P = 286\,\text{atm}. \quad (7)$$

Изразот за рамнотежната константа е:

$$K_P(T) \equiv K = \frac{1}{P^2 3^3}\frac{(0{,}178+2X^*)^2[(4{,}348-2X^*]^2}{(1-X^*)^4}(\text{atm}^{-2})\,. \quad (8)$$

Изразот за брзината на реакцијата е:

$$(-r_A) = R = k_1(T)\frac{3^{1,5}(1-X)^{2,5}P^{1,5}}{(4{,}348-2X)^{1,5}(0{,}174+2X)} - k_2(T)\frac{(0{,}174+2X)(4{,}348-2X]^{0,5}}{3^{1,5}(1-X)^{1,5}P^{0,5}}$$

Со замената P = 286 atm се добива:

$$(-r_A) = R =$$
$$k_1(T)\cdot 25132\frac{(1-X)^{2,5}}{(4{,}348-2X)^{1,5}(0{,}174+2X)} - k_2(T)\cdot 0{,}01138\frac{(0{,}174+2X)(4{,}348-2X)^{0,5}}{(1-X)^{1,5}} \quad (9)$$

Брзинскиот израз (9) се дополнува со температурните зависности за брзинските константи:

$$k_1(T) = 1{,}79\cdot 10^4\exp(-10467/T);\ T(\text{K})$$
$$k_2(T) = 2{,}57\cdot 10^{16}\exp(-23852{,}657/T).$$

Реакциониот план X–T прикажан на графикот 3 е изведен со изразите (8) и (9).

12) За определување на *молските протоци* на сите компоненти од смесата со реактанти (или на влезната струја во катализаторскиот слој, седно) може да се употреби податокот за производноста на реакторот или податокот за волуменската брзина. Ќе ги употребиме двата податока:

– преку производноста:

$$Pr(C) = \frac{120 \cdot 1000}{17 \cdot 24} \approx 300 \text{ kmol}_{\mathrm{NH_3}}/\text{h}$$

$$F_C = F_{Ao}(\theta_C + 2X) = F_{Ao}(0{,}174 + 2X) \approx 300 \text{ kmol}_{\mathrm{NH_3}}/\text{h}$$

$$F_{Ao} \approx \frac{300}{(0{,}174 + 2X)} \Rightarrow \text{ за } X = 40\%,\ F_{Ao} \approx 300 \text{ kmol}_{\mathrm{N_2}}/\text{h}$$

$$\text{за } X = 30\%,\ F_{Ao} \approx 400 \text{ kmol}_{\mathrm{N_2}}/\text{h}$$

итн.

– преку волуменската брзина:

$$S_V = \frac{1}{\tau} = \frac{\upsilon_{o,\mathrm{NTP}}}{V_{\text{кат}}} = 13800 \text{ h}^{-1}$$

$$\upsilon_{o,\mathrm{NTP}} = 13800 \cdot 4{,}07 = 56166 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$\upsilon_o = \upsilon_{o,\mathrm{NTP}} \frac{T}{293} \frac{1}{P} = 56166 \frac{(421 + 273)}{293} \frac{1}{286} = 465 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$F_{Ao} = \upsilon_o C_{Ao}$$

$$C_{Ao} = \frac{y_{Ao} P}{RT} = \frac{0{,}23 \cdot 286}{0{,}082 \cdot 694} = 1{,}15 \text{ mol}_{\mathrm{N_2}}/\text{m}^3$$

$$F_{Ao} = 465 \cdot 1{,}15 = 535 \text{ kmol}_{\mathrm{N_2}}/\text{h}$$

Избрани вредности за молските протоци:

$$F_{Ao} = 500 \text{ kmol/h}$$

$$F_{Bo} = 3F_{Ao} = 1500 \text{ kmol/h}$$

$$F_{Co} = \theta_C F_{Ao} = 0{,}174 \cdot 500 = 87 \text{ kmol/h}$$

$$F_I = \theta_I F_{Ao} = 0{,}174 \cdot 500 = 87 \text{ kmol/h}$$

$$F_{To} = 2174 \text{ kmol/h}$$

Следниот чекор е да се состават молскиот биланс на азот (само оваа билансна равенка, бидејќи промената на составот на реакционата смеса се изразува преку промената на конверзијата на избраниот реактант), топлинскиот биланс на реакторот и топлинскиот биланс на смесата со реактанти, бидејќи размената на топлина се случува во зоната на катализаторскиот слој. Тоа се следниве три диференцијални равенки:

– Равенка за дизајн на PBR, односно молски биланс на азот:

$$F_{Ao}\frac{dX}{dV}=(-r_A)=R\,. \tag{10}$$

Равенката (10) се дополнува со брзинскиот израз (9). Граничен услов за решавање на равенката (1) е $V = 0$, $X = 0$, додека интегрирањето ќе завршува на $V_{\text{final}} = V_{\text{кат}} = 4{,}07\ \text{m}^3$, $X = X_{\text{излез}}$.

– Равенка на топлински биланс на реакторот:

$$\frac{dT}{dV}=\frac{Ua_V(T_f-T)+(-\Delta H_r)(-r_A)}{\sum\limits_{i=1}^{4}F_iC_{P,i}}\,. \tag{11}$$

Во равенката (11) со T_f е обележена температурата на смесата со реактанти. Во равенката се заменуваат: температурните зависности за специфичните топлини (како што се дадени); за молските протоци се заменуваат изразите преку конверзија од стехиометриската таблица; брзинскиот израз (9); сумата во именителот,

$$\Sigma F_iC_{P,i}=F_AC_{P,A}+F_BC_{P,B}+F_CC_{P,C}+F_IC_{P,I}$$

и температурната зависност за топлината на реакцијата,

$$\Delta H_r(T)=\Delta H_r(298)+\int_{298}^{T}\Delta C_P\,dT$$

$$\Delta C_P=2C_{P,C}-C_{P,A}-3C_{P,B}=$$
$$=2(28{,}033+0{,}0264T)-(28{,}425+0{,}00376T)-3(27{,}196+0{,}004184T)$$

$$\Delta C_P=-54+0{,}0365T$$

$$\Delta H_r(T) = -92215 + \int_{298}^{T} (-54 + 0{,}0365T)\,dT$$

$$\Delta H_r(T) = -77743 - 54T + 0{,}01825T^2 \ \text{kJ/kmol.}$$

Во топлинскиот биланс (11) производот на коефициентот на пренос на топлина и специфичната површина на топлинска размена ќе се земе во дадените рамки:

$$Ua_V = 20640\text{–}24570 \ \text{kJ/(m}^3\cdot\text{h}\cdot\text{K).}$$

За граници на интегрирање на равенката (11) се земаат,

$$V = 0,\ T = T\big|_{V=0} = T_o = 694\,\text{K} \ \text{и}\ V_{\text{final}} = V_{\text{кат}} = 4{,}07\ \text{m}^3,\ T = T_{\text{излез}}.$$

Треба да се нагласи дека оваа влезна температура може да се нагодува, да биде пониска или повисока. Таа е земена од литературата каде што, исто така, некои параметри на процесот се нагодуваат.

– *Равенка на топлински биланс на смесата со реактанти:*

Оваа билансна равенка ќе содржи само два члена: 1) топлината што во единица време се пренесува низ ѕидовите на цевките (од реакционата смеса што се движи низ катализаторскиот слој одгоре спрема долу кон смесата со реактанти, која се движи во цевките оддолу спрема горе) и 2) топлинскиот проток што го носи струјата на смесата со реактанти (се загрева). Бидејќи движењето на двете струи е во спротивни насоки (противструјно движење), билансната равенка ќе гласи вака:

$$\frac{dT_f}{dV} = \frac{Ua_V(T_f - T)}{\sum_{i=1}^{4} F_{io} C_{P,if}}. \tag{12}$$

Разликата во ознаките на специфичните топлини во равенките (11) и (12), $C_{P,i}$ наспроти $C_{P,if}$, покажува дека нивните исти температурни зависности треба да бидат претставени вака: за равенката (11) преку температурата на реакционата смеса T, додека за равенката (12) преку температурата на смесата со реактанти T_f. За производот на коефициентот на пренос на топлина и специфичната површина на топлинска размена и во оваа равенка се зема истата вредност како што е дадено за равенката (11), Ua_V = 20640–24570 kJ/(m^3·h·K). Сумата во именителот се заменува со равенката,

$$\Sigma F_{io}C_{P,i} = F_{Ao}C_{P,A} + F_{Bo}C_{P,B} + F_{Co}C_{P,C} + F_I C_{P,I}\ .$$

За граници на интегрирање на равенката (12) се земаат,

$$V = 0,\ T_f = T_f\big|_{V=0} = T_o = 694\,\mathrm{K}\ \text{ и } V_{\mathrm{final}} = V_{\text{кат}} = 4{,}07\ \mathrm{m}^3,\ T_f = T_{fo}.$$

Забелешка: Со T_{fo} е обележена температурата на смесата со реактанти на влезот во цевките. Оваа температура зависи од температурата на влезот во катализаторскиот слој, што значи дека нејзината вредност ќе се пресметува. Притоа, како што е веќе нагласено во податокот под реден број 3), смесата со реактанти може да се загрее за најмногу 200 K, додека максималната промена на температурата на реакционата смеса во слојот од катализаторот може да биде 100 K.

Системот од три диференцијални равенки, (10), (11) и (12), е подготвен за решавање. Може да се реши со солверот за диференцијални равенки од POLYMATH, но овој софтверски пакет не овозможува креирање заеднички графици! Затоа равенките ќе бидат решени и со софтверскиот пакет *E-Z Solve*.

Решенијата добиени за две температури на влезот во катализаторскиот слој,

$$T_o = T\big|_{V=0} = T_f\big|_{V=0} = 694\,\mathrm{K}\ \text{ и } 674\,\mathrm{K}$$

се претставени на заеднички графици (графиците 4, 5, 6 и 7), додека решението со извештај и програма од POLYMATH е прикажано само за T_o = 694 K.

За двете решенија се користени следниве нумерички вредности за нагодуваните величини:

$$Ua_V = 21000\ \mathrm{kJ/(m^3{\cdot}h{\cdot}K)},\ C_{P,I} = 30\ \mathrm{kJ/(kmol{\cdot}K)}.$$

POLYMATH Results

Calculated values of the DEQ variables

Variable	initial value	minimal value	maximal value	final value
V	0	0	4.07	4.07
X	**0**	**0**	**0.3170862**	**0.3170862**
T	**694**	**694**	**830.09401**	**716.43458**
Tf	**694**	**460.03753**	**694**	**460.03753**
Fao	500	500	500	500
k2	30.430476	30.430476	8520.8855	89.273833
A	0.6338937	0.0666313	0.6338937	0.0666313
B	0.3628223	0.3628223	2.7597266	2.7597266
k1	0.005044	0.005044	0.0597915	0.0080888
R	80.230045	10.741601	130.54251	10.741601
Cpi	30	30	30	30
Fa	500	341.4569	500	341.4569
Fb	1500	1024.3707	1500	1024.3707
Fc	87	87	404.0862	404.0862
Fi	87	87	87	87
Ua	2.1E+04	2.1E+04	2.1E+04	2.1E+04
Cpcf	46.3546	40.177991	46.3546	40.177991
Fbo	1500	1500	1500	1500
Ft	2174	1856.9138	2174	1856.9138
yC	**0.0400184**	**0.0400184**	**0.2176117**	**0.2176117**
Cpa	31.03444	31.03444	31.546142	31.118794
Cpb	30.099696	30.099696	30.669101	30.193562
Cpc	46.3546	46.3546	49.947401	46.946873
suma	6.731E+04	6.314E+04	6.731E+04	6.314E+04
Cpaf	31.03444	30.154741	31.03444	30.154741
Cpbf	30.099696	29.120797	30.099696	29.120797
deltaH	1.064E+05	1.064E+05	1.1E+05	1.071E+05
Fco	87	87	87	87
C	6.731E+04	6.486E+04	6.731E+04	6.486E+04
yA	0.2299908	0.1838841	0.2299908	0.1838841
yB	0.6899724	0.5516523	0.6899724	0.5516523
P	286	286	286	286
pA	65.777369	52.590849	65.777369	52.590849
pB	197.33211	157.77255	197.33211	157.77255
pC	11.445262	11.445262	62.236952	62.236952

ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user

[1] d(X)/d(V) = R/Fao
[2] d(T)/d(V) = (Ua*(Tf-T)+deltaH*R)/(suma)
[3] d(Tf)/d(V) = Ua*(Tf-T)/C

Explicit equations as entered by the user

[1] Fao = 500
[2] k2 = 2.57*(10^16)*exp(-47400/1.9872/T)
[3] A = ((1-X)^2.5)/(0.174+2*X)/((4.348-2*X)^1.5)
[4] B = (0.174+2*X)*((4.348-2*X)^0.5)/((1-X)^1.5)

```
k1 = 1.79*(10^4)*exp(-20800/1.9872/T)
R = (k1*25132*A)-(k2*0.01138*B)
Cpi = 30
Fa = Fao*(1-X)
Fb = 3*Fao*(1-X)
Fc = Fao*(0.174+2*X)
Fi = 87
Ua = 21000
Cpcf = 28.033+0.0264*Tf
Fbo = 3*Fao
Ft = Fao*(4.348-2*X)
yC = Fc/Ft
Cpa = 28.425+0.00376*T
Cpb = 27.196+0.004184*T
Cpc = 28.033+0.0264*T
suma = Fa*Cpa+Fb*Cpb+Fc*Cpc+Fi*Cpi
Cpaf = 28.425+0.00376*Tf
Cpbf = 27.196+0.004184*Tf
deltaH = 77743+(54*T)-(0.01825*(T^2))
Fco = 87
C = Fao*Cpaf+Fbo*Cpbf+Fco*Cpcf+Fi*Cpi
yA = Fa/Ft
yB = Fb/Ft
P = 286
pA = yA*P
pB = yB*P
pC = yC*P
```

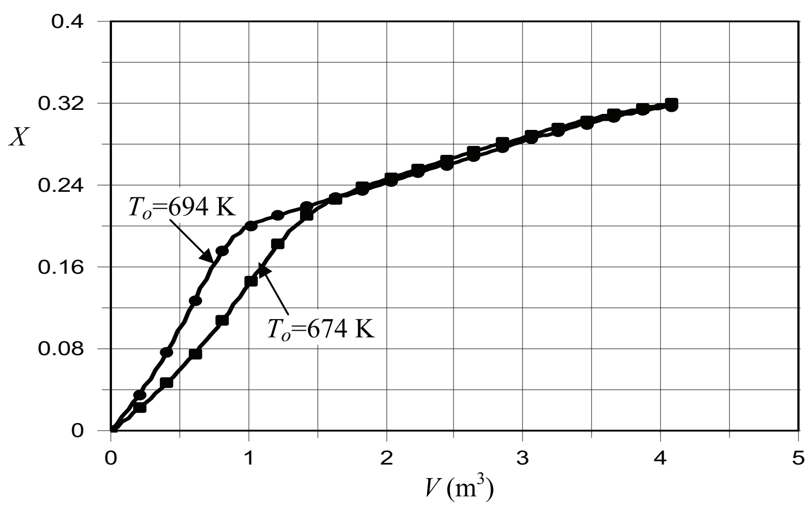


График 4. *Промена на конверзијата, X(V)*

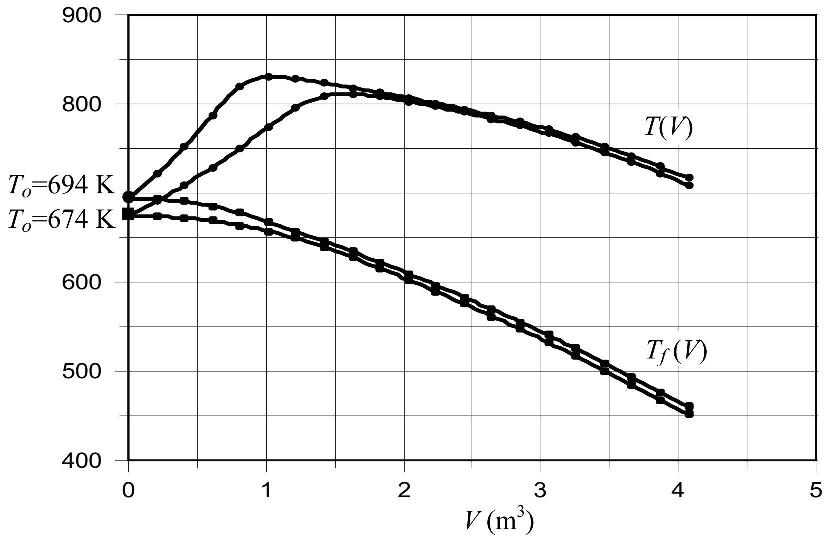


График 5. *Промена на температурите, T(V) и $T_f(V)$*

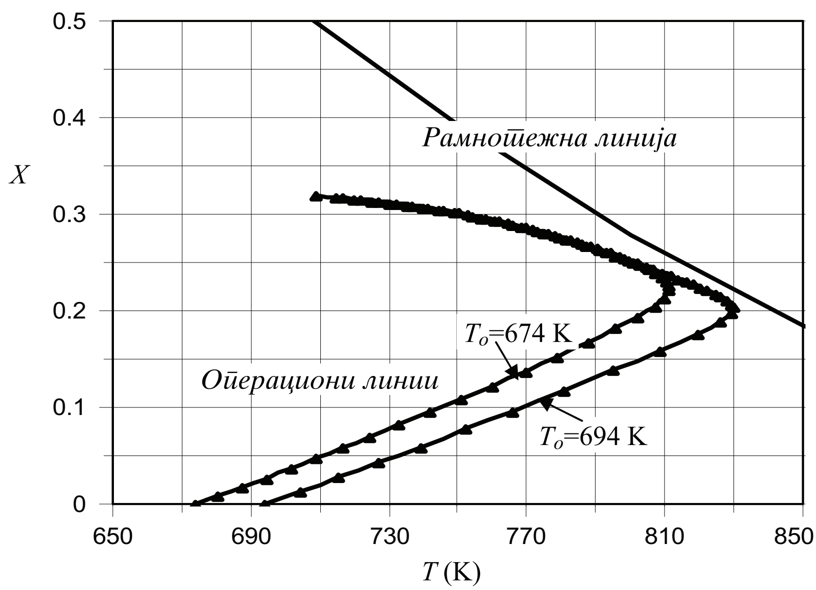


График 6. *Операциони линии X(T)*

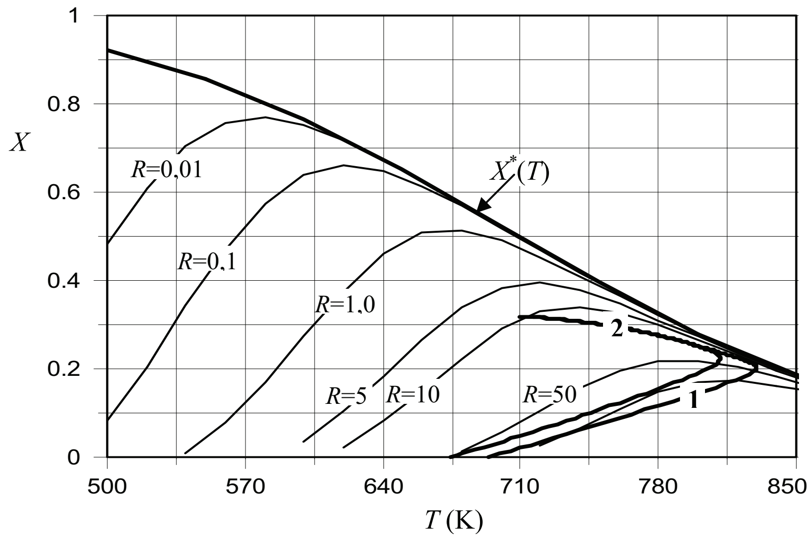


График 7.1. *Операциони линии во реакционен план X–T.*
Операциона линија 1, T_o = 694 K. *Операциона линија* 2, T_o = 674 K.

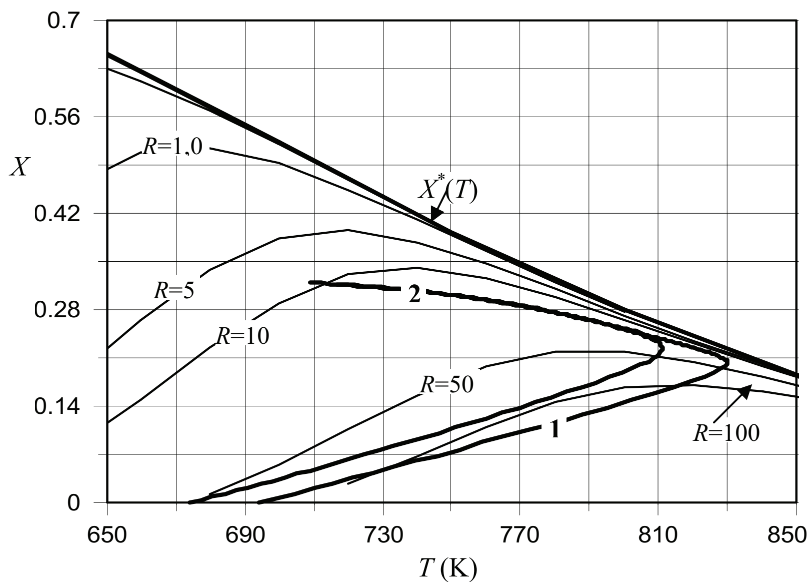


График 7.2. *Операциони линии во реакционен план X–T*
(зумирано од график 7.1.)

Како што се гледа од графичкиот приказ на добиените резултати, разликите на двете решенија, за двете влезни температури во катализаторскиот слој, T_o = 694 K и T_o = 674 K, во поглед на конверзијата, температурните разлики и уделот на амонијак во излезната струја, не се големи! И сите тие вредности се како во реалните процеси! Единствено поголема разлика се појавува во максималната температура на реакционата смеса во катализаторскиот слој. Ако таа треба да биде ограничена, тогаш е подобро смесата со реактанти во катализаторскиот слој да влезе со пониска температура T_o.

Која е таа температура T_o се определува со анализа на нејзината зависност од температурата на смесата со реактанти на влезот во цевките. За сите услови исти се задаваат вредности за T_o и се пресметува каква треба да биде температура на смесата со реактанти T_{fo} на влезот во цевките. Оваа анализа е направена за два случаја на интензитет на размена на топлина:

Ua_V = 21000 kJ/(m^3·h·K) и Ua_V = 25000 kJ/(m^3·h·K),.

Резултатите се прикажани на графикот 8.

Решенија за двете влезни температури во катализаторскиот слој, T_o = 694 K и T_o = 674 K, и за двата анализирани интензитета на размена на топлина се следните:

1) Ua_V = 21000 kJ/(m^3·h·K)

$V = 4{,}07\ \mathrm{m}^3$
$X = 0{,}317$
$y_C = 0{,}217$
$T_o = 694$ K; $T_{\max} = 830{,}09$; $T_{\text{излез}} = 716{,}43$ K
$T_f\big|_{V=0} = T_o = 694\,\mathrm{K}$; $T_{fo} = 460{,}04$ K

и

$V = 4{,}07\ \mathrm{m}^3$
$X = 0{,}319$
$y_C = 0{,}219$
$T_o = 674$ K; $T_{\max} = 811{,}25$; $T_{\text{излез}} = 709{,}05$ K
$T_f\big|_{V=0} = T_o = 674\,\mathrm{K}$; $T_{fo} = 451{,}10$ K

1) $Ua_V = 25000$ kJ/(m^3·h·K)

$V = 4{,}07$ m^3
$X = 0{,}3173$
$y_C = 0{,}2178$
$T_o = 694$ K; $T_{\max} = 825{,}89$; $T_{\text{излез}} = 662{,}41$ K
$T_f\big|_{V=0} = T_o = 694\,\text{K}$; $T_{fo} = 407{,}34$ K

и

$V = 4{,}07$ m^3
$X = 0{,}3171$
$y_C = 0{,}2175$
$T_o = 674$ K; $T_{\max} = 802{,}92$; $T_{\text{излез}} = 659{,}82$ K
$T_f\big|_{V=0} = T_o = 674\,\text{K}$; $T_{fo} = 405{,}19$ K

Со споредба на резултатите за иста влезна температура во катализаторскиот слој, но за различна количина топлина што се разменува, повторно ефектот врз излезната конверзија е незначителен, но затоа температурата со која смесата со реактанти треба да влезе во цевките, T_{fo}, и максималната и излезната температура на реакционата смеса во/од катализаторскиот слој, се очигледно различни!

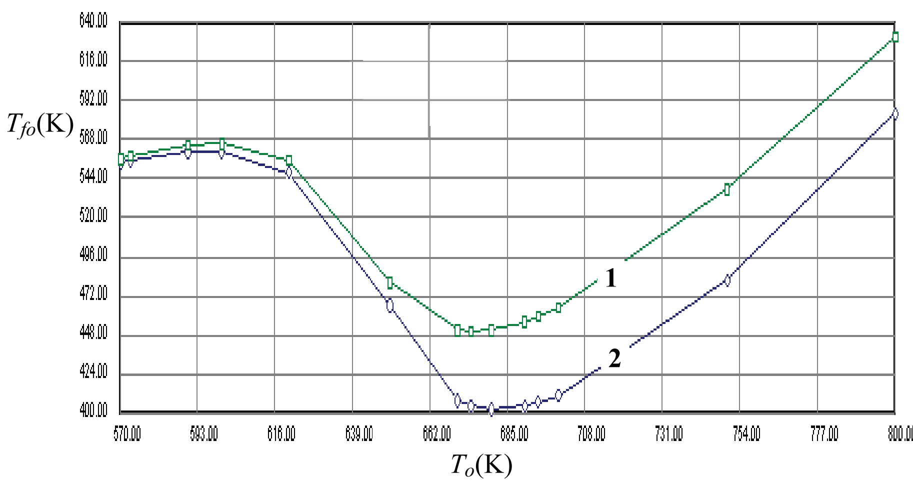


График 8. *Зависности* $T_{fo} = f(T_o)$.
1 – $Ua_V = 21000$ kJ/(m^3·h·K); **2** – $Ua_V = 25000$ kJ/(m^3·h·K).

Анализата на зависноста $T_{fo} = f(T_o)$ прикажана на графикот 8 дава јасна слика за тоа каква треба да биде температурата на смесата со реактанти на влезот во цевките. Оваа вредност се определува од вредностите околу минимумот на кривите.

Резултатите со кои се нацртани кривите покажуваат дека во интервалот T_o = 670–700 K за двата интензитета на размена на топлина се добива конверзија X = 0,317–0,319, но со различни T_{fo}: за Ua_V = 21000 со T_{fo} околу 450 K, додека за Ua_V = 25000 со T_{fo} околу 405 K. Надвор од овие рамки конверзијата е значително пониска. Резултатите исто така покажаа дека смесата со реактанти во случајот со Ua_V = 25000 се загрева за околу 300 K, додека во случајот со Ua_V = 21000 за околу 220 K. Максималната температурна разлика на реакционата смеса во катализаторскиот слој, во двата случаја, е во рамките 120–130 K. Согласно со податоците под реден број 3), максималната промена на температурата на реакционата смеса во катализаторскиот слој треба да е околу 100 K, додека смесата со реактанти да се загрева за околу 200 K. Овие услови се обезбедуваат со контрола на размената на топлина. Согласно со пресметките направени тука, размена на топлина со вредност за Ua_V од 21000 kJ/($m^3 \cdot h \cdot K$) и помалку ќе ги обезбедува тие услови.

ЛИТЕРАТУРА

1. Levenspiel, Octave, *Chemical Reaction Engineering*, 3rd ed., John Wiley&Sons, New York, 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. Fogler, H. Scott, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 4th ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, N.J., 2006 (POLYMATH Software Package, 1999).
4. Coker, A. Kayode, *Modeling of Chemical Kinetics and Reactor Design*, Gulf Professional Publishing, Houston, Texas, 2001.
5. Felder, R. M. and R. W. Rousseau, *Elementary Principles of Chemical Processes*, 3rd ed., John Wiley&Sons, New York, 2000.
6. Froment, G. F. and K. B. Bischoff, *Chemical Reactor Analysis and Design*, John Wiley&Sons, New York, 1979 (Paperback, Jan. 16, 1990).
7. Holland, C. D. and R. G. Anthony, *Fundamentals of Chemical Reaction Engineering*, 2nd ed., Prentice-Hall Inc, N.J., 1989.
8. Aris, Rutherford, *Elementary Chemical Reactor Analysis*, Dover Publications Inc, Mineola, New York, 1999.
9. Smith, J. M., *Chemical Engineering Kinetics*, 3rd ed., McGraw-Hill, New York, 1981.
10. Nauman, E. Bruce, *Chemical Reactor Design*, *Optimization, and Scaleup*, McGraw-Hill, New York, 2002.
11. Schmidt, L. D., *The Engineering of Chemical Reactions*, Second ed., Oxford University Press, 2005.
12. Belfiore, A. Lourence, *Transport Phenomena for Chemical Reactor Design*, John Wiley&Sons, 2003.
13. http://www.che.cemr.wvu.edu
14. Попоска, Филимена, *Хемиски реактори 1*, Магнаскен, Скопје, 2009.
15. Попоска, Филимена, *Хемиски реактори 2*, Магнаскен, Скопје, 2009.

Филимена Попоска
ХЕМИСКИ РЕАКТОРИ 3
Збирка решени задачи

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(0.034.44)

ПОПОСКА, Филимена
Хемиски Реактори 3 : збирка решени задачи / Филимена Попоска. - Скопје : Попоска Ф. - 606 стр. ; 24 см

Библиографија: стр. 605

ISBN 978-608-65044-3-4

а) Хемиски реактори
COBISS.MK-ID 84471050

ISBN 978-608-65044-3-4