

*Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Zavod za reakcijsko inženjerstvo i katalizu*

Vanja Kosar

KEMIJSKO REAKCIJSKO INŽENJERSTVO

(nastavni tekstovi)

Zagreb, ožujak 2017.

PREPORUČENA LITERATURA

- FOGLER S. H., Elements of Chemical Reaction Engineering, 3rd ed., Prentice-Hall, New Jersey, 1999.
- FROMENT G. F., BISCHOFF K. N., Chemical Reactor Analysis and Design, J. Wiley, New York, 1979.
- GOMZI Z., Kemijski reaktori, 2nd ed. Hinus, Zagreb, 2009.
- HIMMELBLAU D. M., Process Analysis by Statistical Methods, J. Wiley, New York, 1970.
- HOLMAN J. P., Heat Transfer, McGraw Hill, New York, 1981.
- LEVENSPIEL O., Chemical Reaction Engineering, 2nd ed., J. Wiley, New York, 1972.
- NAUMAN E. B., Chemical Reactor Design, J. Wiley, New York, 1987.
- WEN C. Y., FAN L. T., Models for Flow Systems and Chemical Reactors, Marcel Dekker, New York, 1975.
- ZRNČEVIĆ S., Kataliza i katalizatori, Hinus, Zagreb, 2005.
- Nastavni materijali na mrežnim stranicama FKIT-a.

SADRŽAJ

1.	Osnovni tipovi kemijskih reaktora	1
1.1.	Uvod	1
1.2.	Opće bilance množine tvari i topline	2
1.3.	Reaktorski modeli idealnih kemijskih reaktora	4
1.3.1.	Kotlasti reaktor	5
1.3.2.	Protočnokotlasti reaktor	6
1.3.2.1.	Protočnokotlasti reaktor u nestacionarnom radu	8
1.3.3.	Cijevni reaktor	9
1.4.	Računski primjeri	11
2.	Brzine kemijskih reakcija	12
2.1.	Uvod	12
2.2.	Kinetički modeli	13
2.3.	Definiranje brzine(napredovanja) reakcije preko dosega, konverzije, iskorištenja i selektivnosti	14
2.4.	Zavisnost brzine reakcije o temperaturi	15
2.4.1.	Brzina reakcije u homogenim sustavima	17
2.5.	Računski primjeri	19
3.	Kinetika reakcija u heterogenim sustavima	20
3.1.	Uvod	20
3.2.	Brzina reakcije u heterogenom sustavu	21
3.3.	Međufazni i unutarfazni prijenos tvari	24
3.4.	Kinetika nekatalitičkih reakcija fluid – krutina	25
3.5.	Kinetika reakcija plin – kapljevina	30
3.5.1.	Ravnoteža plin - kapljevina	31
4.	Kinetička analiza i eksperimentalne metode	34
4.1.	Uvod	34
4.2.	Metode procjene parametara	36
4.2.1.	Integralna metoda	36
4.2.2.	Diferencijalna metoda	37
4.2.3.	Izmijenjena diferencijalna metoda	38
4.3.	Kinetički eksperiment i modeli pojedinih reakcija	40
4.4.	Računski primjeri	45
5.	Odstupanje od idealnog strujanja i miješanja	46
5.1.	Uvod	46
5.2.	Raspodjela vremena zadržavanja	47
5.2.1.	RVZ funkcije za idealno strujanje i idealno miješanje	48
5.3.	Modeli strujanja	49
5.3.1.	Model aksijalne disperzije	49
5.3.2.	Model laminarnog strujanja	52
5.3.3.	Model ćelija vezanih slijedno/PKR model	54
5.3.4.	Gama model	55
5.4.	Eksperimentalne metode određivanja rvz funkcija	56
5.5.	Računski primjeri	59

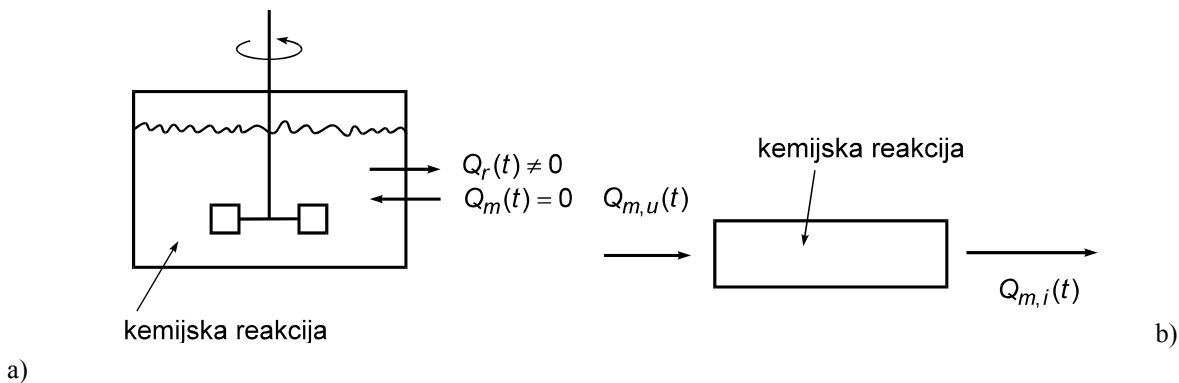
1. OSNOVNI TIPOVI KEMIJSKIH REAKTORA

1.1. UVOD

Sa stajališta kemijskog inženjerstva kao tehničke znanosti, kemijski reaktor je procesni aparat u kome se svrhovito odigrava i vodi kemijska reakcija u cilju dobivanja određenog korisnog produkta. Kemijski reaktor je polazna osnova u dimenzioniranju i projektiranju određenog kemijskog procesa te predstavlja središte svakog tehnološkog procesa. Svi procesi, bilo kemijski, bilo fizički, koji se odigravaju unutar reaktora ili kojima reaktor izmjenjuje masu i energiju s okolinom čine kemijsko reakcijsko inženjerstvo (KRI). Nakon Drugog svjetskog rata započinje vrlo brz i intenzivan razvoj ovog područja koje se na taj način izdvaja u zasebnu disciplinu unutar kemijskog inženjerstva. Nove tehnologije zahtijevaju ujedinjavanje različitih znanstvenih disciplina u jednu cjelinu, zahtijevaju interdisciplinarnost pristupa i integralna rješenja koja se očekuju u budućnosti. Opis kemijskom reakcijskom inženjerstvu počinje definiranjem, klasifikacijom i podjelom reaktora. Ukazujući posebno na ulogu i mjesto pojedinih veličina u matematičkim modelima reaktora, proširuje se i analizira znanje o vezama i utjecaju svih činilaca na reaktorski sustav. Postoji velik broj reakcija u homogenim sustavima, a još je više onih u heterogenim sustavima. Uvjeti pod kojima se pojedine reakcije mogu događati međusobno se drastično razlikuju. Reakcije u živim organizmima koje su većinom katalizirane enzimima i koje zahtijevaju niske temperature do 40 °C, a koje su specifične i s obzirom na okružujuću sredinu (pH, koncentraciju, itd.) te ih usporedimo s reakcijom sinteze amonijaka koja se odigrava na temperaturi od nekih 450 °C i tlakova do 1000 bara. Upravo ta raznolikost, kako uvjeta reakcije tako i svojstava reakcijskih komponenata uvjetuje i raznolikost tipova kemijskih reaktora. Očigledno je da određene grupe kemijskih reakcija zahtijevaju i posebne tipove reaktora s obzirom na njihovu konstruktivnu izvedbu. Prema tome, smatrajući reaktor procesnim prostorom, osnovna podjela razvrstava sve tipove kemijskih reaktora u dvije grupe:

1. Reaktori koji su zatvoreni sustavi
2. Reaktori koji su otvoreni sustavi

To znači da se sva količina reakcijske mase u unese na početku reakcije. Reakcija započinje, traje izvjesno vrijeme, završava i tek po završetku, reaktor se prazni, slika 1a)



Slika 1. a) Reaktor kao zatvoreni sustav b) Reaktor kao otvoreni sustav

U ovom razmatranju treba napomenuti da navedena podjela ne uključuje i energetska zatvorenost sustava, tj. energija, uglavnom toplina, može se izmjenjivati s okolinom. To je bitna razlika u odnosu na termodinamičko definiranje zatvorenog sustava. Predstavnik ove grupe je kotlasti reaktor (KR).

U drugu grupu ulaze sve ostale vrste reaktora kod kojih je bitna značajka da se za vrijeme reakcije izmjenjuje određena količina reakcijske mase s okolinom. To može značiti da se reaktanti dodaju tokom reakcije postepeno u reaktor ili kontinuirano ulaze, ili da se produkti odstranjuju za vrijeme reakcije ili samo jedan dio. Najvažniji tipovi unutar ove grupe su tzv. cijevni (CR) i protočnokotlasti reaktor (PKR), slika 1b).

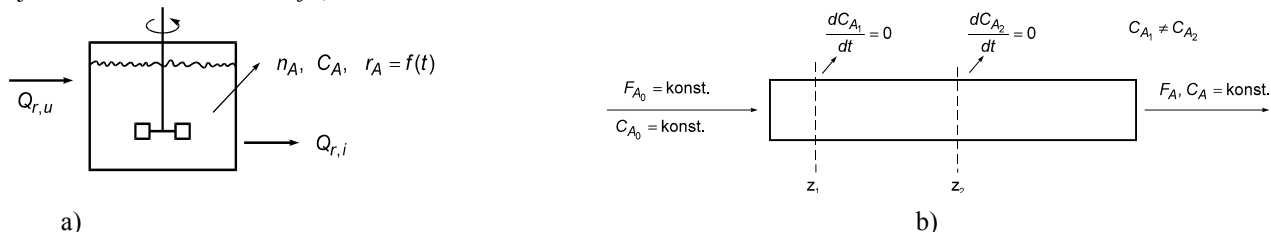
Osnovna podjela reaktora na zatvorene i otvorene sustave nije dovoljna da ukaže na sve bitne značajke koje su zajedničke mnogim grupama reaktora. Zbog toga dalja podjela osniva se na tome da li veličine stanja - kao što su to koncentracija i temperatura zavise od osnovnih nezavisnih varijabli odnosno o vremenu i položaju (prostornim koordinatama) unutar reaktora.

S obzirom na vremensku zavisnost parametara i veličina stanja svi reaktori mogu se svrstati u dvije skupine. U prvoj skupini veličine stanja nezavisne su od vremena, odnosno njihova vremenska promjena jednaka je nuli,

$$\frac{dT}{dt} = \frac{dc_A}{dt} = \frac{dn_A}{dt} = \frac{dX_A}{dt} = 0 \quad (1.1)$$

Takvi reaktori tada rade u *stacionarnom stanju*. slika 2b.

U zatvorenom sustavu, kao što je kotlasti reaktor, nije moguće zamisliti da veličine stanja reaktora ne zavise od vremena. To je logično jer je kemijska reakcija vremenski proces bez obzira na njenu brzinu. S toga je kotlasti reaktor uvijek u *nestacionarnom stanju*, slika 2a.



Slika 2. a) Kotlasti reaktor kao nestacionarni sustav b) Cijevni reaktor u stacionarnom stanju

Treća razina podjele je s obzirom na stalnost iznosa veličina stanja i parametara unutar reaktora. U prvoj se skupini nalaze svi oni reaktori kod kojih su vrijednosti parametara i zavisnih veličina (veličina stanja) npr. brzine reakcije, koncentracije ili temperature nezavisne od položaja unutar reaktorskog prostora. Kaže se da su to reaktori s homogenim sastavom odnosno s dobrim ili *idealnim miješanjem*. Tipični su predstavnici te skupine kotlasti i PKR reaktor. U drugu skupinu ulaze svi oni reaktori kod kojih se veličine stanja mijenjaju od točke do točke unutar reaktorskog prostora. Najvažniji predstavnik te skupine je cijevni reaktor.

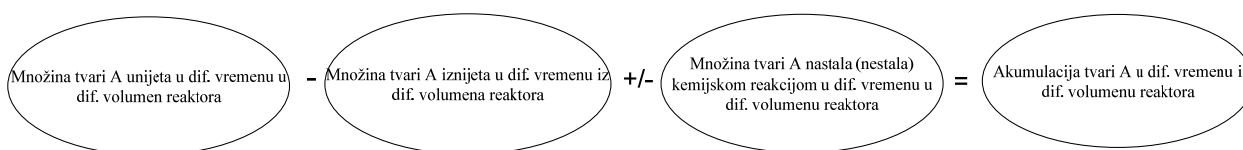
Tvrđnja o istim vrijednostima parametara i veličina stanja u bilo kojoj točki reaktorskog prostora strogo vrijedi samo za sustave kod kojih se miješanje može provesti na molekularnoj razini. Ako su u pitanju heterogeni sustavi, npr. ako su čestice krutog katalizatora dobro miješane unutar kapljevine, tada se na mikro razini mogu razlikovati vrijednosti koncentracije reaktanta u kapljevitofazi i unutar zrna katalizatora. Reaktore koji su dobro miješani možemo smatrati sustavima sa usredotočenim parametrima. Za određivanje vrijednosti neke veličine stanja, npr. koncentracije, potrebno je izvršiti samo jedno mjerenje i to u bilo kojoj točki reaktora. Iz tog svojstva proizlaze važne značajke te skupine reaktora, posebice u svezi izbora reaktora i njegovog upravljanja.

Prolaz reakcijske mase kroz idealni cijevni reaktor zamišljen je kao konvektivni prijenos samo u aksijalnom smjeru idealnim strujanjem. Idealno strujanje kao suprotnost idealnom miješanju definirano je idealnim nemiješanjem po dužini reaktora, pri čemu vektori brzina strujanja imaju isti iznos i smjer. Pri tome treba napomenuti da je smjesa dobro izmiješana u radijalnom smjeru. Približno idealno strujanje ostvaruje se u skupini cijevnih reaktora, posebice kod reaktora s nepokretnim slojem katalizatora. Idealno strujanje je aproksimacija realnog strujanja, jer bilo kakvo strujanje kroz cijevi, definirano kao gore u realnosti nije moguće. Uz određene uvjete, realno strujanje može se samo donekle približiti toj predodžbi.

1.2. OPĆE BILANCE MNOŽINE TVARI I TOPLINE

Ako se žele kvantitativno iskazati odnosi koji postoje između reaktorskih zavisnih i nezavisnih veličina potrebno ih je povezati u bilančne jednadžbe koje iskazuju osnovne zakone o neuništivosti materije i energije. Veličine stanja se unutar reaktorskog prostora mogu mijenjati s vremenom i položajem. Prema tome, bilance će se postavljati za diferencijalni volumen i diferencijalno vrijeme. Tamo gdje su veličine stanja nezavisne o položaju unutar reaktora. U slučaju da se u reaktoru odigrava samo jedna kemijska reakcija dovoljna je bilanca množine tvari samo jedne reakcijske komponente. Ako se, pak u reaktoru vodi više nezavisnih, istovremenih reakcija, potrebno je toliko bilanci množina tvari koliko ima nezavisnih reakcija. Bilanca energije za reaktor se uglavnom svodi na bilancu topline. Naime, u reaktoru uslijed kemijske reakcije, dolazi do nastajanja, odnosno gubitka topline a isto tako se toplina izmjenjuje s okolinom (reaktor se grijeje ili hladi). Drugi oblici izmjene energije su zanemarivi. Neki put dolazi u obzir promjena energije uslijed pada tlaka kroz sloj katalizatora, no to su samo posebni slučajevi.

Bilanca množine tvari A



Predznak ispred trećeg člana u jednadžbi zavisi o tome da li je komponenta A reaktant ili produkt.

Matematički izražena bilanca množine tvari A, odnosno jednadžba kontinuiteta za tvar A koja sudjeluje u kemijskoj reakciji unutar reaktora glasi:

$$\vec{u}\nabla C_A + \nabla\vec{J}_A + r_A = \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (1.2)$$

Ovaj izraz strogo vrijedi za reaktant A koji reagira u jednoj fazi (homogenom sustavu), pa ako u reaktoru postoji istodobno više faza u kojima se može naći reaktant A, potrebno je bilancu napisati za svaku posebno (ili pojednostavniti fizičku sliku pretpostavkom o psedohomogenosti sustava).

Radi boljeg razumijevanja, potrebno je ukratko pojasniti smisao pojedinih članova opće bilance količine tvari koja je osnova svakog reaktorskog matematičkog modela.

$\frac{\partial C_A}{\partial t}$ je član za akumulaciju tvari u sustavu, reaktoru i s njime je izražena nestacionarnost, drugim riječima, ako on postoji, u reaktoru se tijekom vremena nakuplja ili nestaje određena količina tvari A.

$\vec{u}\nabla C_A$ je član napisan u skraćenom vektorskom označavanju (u kojem je "∇" simbol za "nabla operator") i koji predočuje prijenos tvari kroz reaktor konvektivnim načinom u sve tri koordinatne osi,

$$\vec{u}\nabla C_A = \left[\vec{u}_x \frac{\partial C_A}{\partial x} + \vec{u}_y \frac{\partial C_A}{\partial y} + \vec{u}_z \frac{\partial C_A}{\partial z} \right] \quad (1.3)$$

U većini slučajeva u matematičkim modelima reaktora zanemaruje se komponenta brzine u radijalnom smjeru (a to je smjer koji je okomit na smjer strujanja u cijevnom reaktoru) pa se računa samo s prosječnom linearnom brzinom u aksijalnom (osnom) smjeru.

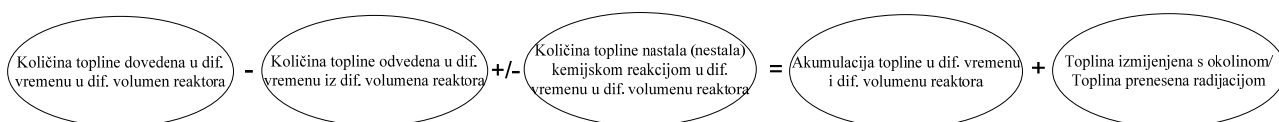
$\nabla\vec{J}_A$ je član kojim se opisuje prijenos tvari difuzijom. Kako je spomenuto, difuzijski prijenos je značajan uglavnom kod cijevnih reaktora, odnosno tamo gdje nema dobrog miješanja. To posebno dolazi do izražaja u višefaznim sustavima npr. u reaktorima s krutim katalizatorima gdje se prijenos reagirajućih tvari do granične površine faza ne može drugačije ostvariti do difuzijskim prijenosom. Difuzija se obično promatra samo u jednom smjeru, okomitom na površinu prijenosa u kojem slučaju vrijede poznati Fickovi zakoni, odnosno

$$J_A = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \quad (1.4)$$

r_A predstavlja reakcijski član koji je opisan kinetičkim modelom koji definira kemizam same reakcije koja se odigrava unutar procesnoga prostora

Bilanca topline

S obzirom na zajednički toplinski efekt svih kemijskih reakcija tijekom procesa dovoljna je samo jedna bilanca topline za reaktor. Kinetički član koji opisuje nastajanje (nestajanje) topline uslijed kemijske reakcije u sebi sadrži zbroj svih reakcijskih entalpija nezavisnih reakcija u reaktoru.



Opća bilanca topline matematički se interpretira slično bilanci količine materijala, uzimajući u obzir da se toplina unutar reaktora može prenositi različitim mehanizmima te da se toplina redovno izmjenjuje s okolinom ne samo reakcijskom smjesom već i kroz stijenke reaktora. Također treba naglasiti, toplina nema "identiteta" obzirom na svoje porijeklo. To znači da se toplinski efekti ne mogu izdvojeno promatrati prema nekoj pojedinačnoj reakciji. Iz toga se zaključuje da je za postavljanje bilance topline uvijek dovoljna samo jedna nezavisna jednadžba. Ako je prisutno nekoliko istovremenih i nezavisnih reakcija, pojedini članovi bit će sume toplinskih efekta (reakcijskih entalpija).

U općoj bilanci topline pojedini članovi za prijenos topline i izmjenu s okolinom raščlanjeni su na pojedinačne doprinose, tako npr. ulaz topline u diferencijalni volumen razdvojen je na konvektivni prijenos, difuzijski prijenos te na prijenos provođenjem (kondukcijom). Naravno, u stvarnosti, a zavisno od konkretnog slučaja mogu se pojedini procesi koji sudjeluju u prijenosu zanemariti. Uzimajući u obzir sve moguće načine izmjene i prijenosa topline, opća bilanca glasi:

$$\sum M_j C_j c_{pj} \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{u} \nabla T \right) = \sum \Delta H_i r_i + \nabla (\lambda \nabla T) - \sum \vec{J}_j \nabla H_j + Q_r \quad (1.5)$$

Navedimo pobliže značenje pojedinih članova u bilanci:

$\sum M_j C_j c_{pj} \frac{\partial T}{\partial t}$ je član kojim se definira akumulacija topline, odnosno to je vremenska promjena sadržaja topline u reaktoru uzevši u obzir sve sudionike.

$\sum M_j C_j c_{pj} \vec{u} \nabla T$ označava prijenos topline konvekcijom, odnosno to je toplina koja se unosi ili iznosi prolazom reakcijske mase kroz reaktor.

$\sum \Delta H_i r_i$ je toplinski efekt svih reakcija koje se istovremeno odigravaju unutar reaktora.

$\nabla (\lambda \nabla T)$ je član kojim se opisuje toplina prenijeta provođenjem (kondukcijom) kroz reakcijsku smjesu ili u okolinu kroz stijenke.

$$\nabla (\lambda \nabla T) = \left[\lambda_x \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \lambda_y \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \lambda_z \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right] \quad (1.6)$$

$\sum \vec{J}_j \nabla H_j$ je toplina koja se prenosi molekularnom difuzijom pri čemu je H parcijalna molna entalpija.

Q_r je toplina prenijeta zračenjem (radijacijom), ili u okolini kroz plašt (zmijaču).

1.3. REKTORSKI MODELI IDEALNIH KEMIJSKIH REKTORA

Općenito su neki tipovi reaktora mnogo važniji od drugih s obzirom na njihovu zastupljenost u industrijskoj praksi. Sa stajališta razumijevanja procesa i rada reaktora uopće, uobičajeno je započeti s najjednostavnijim rektorskim sustavima koji, međutim, vrlo dobro ukazuju na bitne značajke rada reaktora i koji se kasnije mogu nadograditi složenijim pretpostavkama. Zbog toga definirana su tri osnovna tipa reaktora – kotlasti (KR), cijevni (CR) i protočnokotlasti (PKR) reaktor.

Jednostavnost matematičkih modela postiže se jednostavnom fizičkom predodžbom o rektorskom sustavu. Pretpostavljaju se idealizirana stanja i jednostavne kemijske reakcije u reaktoru koje se tada mogu lakše matematički formulirati.

1. Pretpostavka o stacionarnom radu

Cijevni i PKR reaktor kroz koje u većini slučajeva kontinuirano prolazi reakcijska masa, promatraju se u stacionarnom stanju. To znači da ne postoji vremenska promjena varijabli i parametara. Stacionarni rad je uobičajen u praksi te ova pretpostavka uvijek vrijedi za realne sustave.

2. Pretpostavka o idealnom miješanju i strujanju

Pretpostavka o idealnom miješanju ukazuje na činjenicu da je u kotlastom i PKR reaktoru reakcijska smjesa uvijek dobro miješana. Miješanje se u tim reaktorima smatra idealnim ako su sastav reakcijske smjese i temperatura u svakoj točki rektorskog prostora (volumena) isti. Nasuprot tome pretpostavka o idealnom strujanju odnosi isključivo na cijevni reaktor. U osnovnom matematičkom modelu cijevnog reaktora pretpostavlja se da je strujanje idealno što znači da postoji samo konvektivni prijenos s definiranim profilom brzina. Idealno strujanje pretpostavlja da brzina strujanja u cijevnom reaktoru u svakoj njegovoj točki ima isti iznos i smjer. Model uz pretpostavku o idealnom strujanju dat će uvijek granične, maksimalne iznose konverzije.

3. Pretpostavka o izotermnom radu reaktora

Ako reaktor radi izotermno, za njegovo dimenzioniranje dovoljno je riješiti bilancu množine tvari, nezavisno o rješavanju bilance topline. Izotermni rad pretpostavlja da dovedena toplina u reaktor bude jednaka odvedenoj (uključujući i reakcijsku entalpiju) te da je temperatura u svim točkama rektorskog prostora jednaka. I jedan i drugi zahtjev lako se ostvaruje u kotlastom i PKR reaktoru jer idealno miješanje implicira prostornu izoternost unutar reaktora, dok su u slučaju cijevnog reaktora ti zahtjevi ispunjeni samo za reakcije s malim toplinskim efektom (malim iznosima reakcijske entalpije).

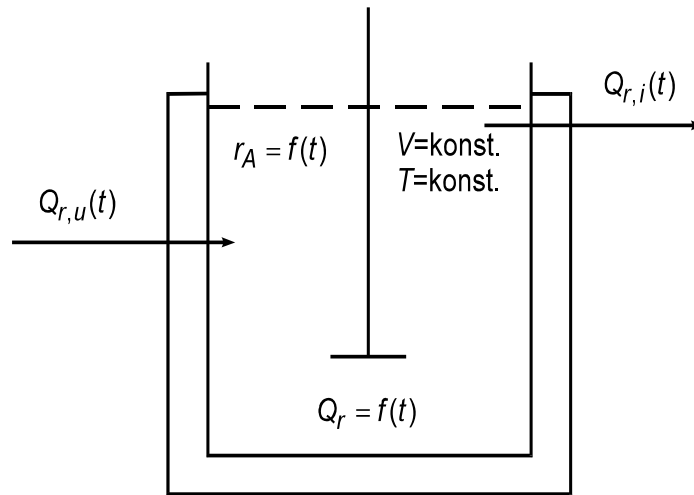
4. Pretpostavka o nepostajanju difuzijskog prijenosa tvari i topline

Difuzijski prijenos tvari može se zanemariti u kotlastom i PKR reaktoru s homogenom reakcijskom smjesom na molekularnoj razini. U njima miješanje sprečava razvoj koncentracijskih i temperaturnih gradijenata, pa je već u pretpostavci o idealnom miješanju sadržana i pretpostavka o nepostojanju difuzijskog prijenosa. Međutim, ako se u reaktoru odigrava reakcija između više faza ili u cijevnom reaktoru, ta pretpostavka općenito ne vrijedi.

U rektorskim modelima "idealnih" reaktora uzete su u obzir sve navedene pretpostavke te se na taj način dolazi do jednostavnih oblika bilančnih jednadžbi.

1.3.1. KOTLASTI REAKTOR

Kotlasti reaktor je zatvoreni sustav što znači da se za vrijeme reakcije sa okolinom ne razmjenjuje reakcijska masa. U reaktoru se ostvaruje približno idealno miješanje, što znači da su vrijednosti svih parametara približno iste u bilo kojoj točki reaktorskog prostora. Po prirodi stvari, zbog kemijske reakcije koja je vremenski proces, kotlasti reaktor je uvijek u nestacionarnom radu. Kotlasti reaktor se često koristi u industriji, uglavnom za reakcije u kapljevitofazi, za proizvodnju manjih količina produkata na umjerenim tlakovima i temperaturama. Obično je konstruktivno izveden u obliku kotla snabdjevenog sa miješalicom i plaštom za grijanje ili hlađenje. Osim naziva kotlasti reaktor rabe se i izrazi šaržni reaktor ili eng. batch reactor. Od PKRa razlikuje se u osnovi samo po tome što nema uređaja za kontinuirano uvođenje i izvođenje reakcijske smjese. Na slici 3 shematski je prikazan idealni kotlasti reaktor s naznačenim najvažnijim značajkama.



Slika 3. Prikaz "idealnog" kotlastog reaktora (KR).

Reaktorski model kotlastog reaktora uz navedene pretpostavke čine bilance množine tvari i topline. Pretpostavimo u najjednostavnijem slučaju da se u reaktoru odigrava samo jedna reakcija. Tada je model sastavljen od jedne bilance množine tvari (komponente A) i jedne bilance topline. Od opće bilance za množinu tvari, jed.(1.2) uz sve prethodno navedene pretpostavke, ostat će samo članovi koji opisuju nastanak (nestanak) komponente A kemijskom reakcijom te član za akumulaciju. Prema tome,

$$r_A V = -\frac{dn_A}{dt} \quad (1.7)$$

Ako zamijenimo množinu tvari koncentracijom

$$r_A V = -\frac{d(c_A V)}{dt} = -V \frac{dc_A}{dt} \quad (1.8)$$

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} \quad (1.9)$$

Uz pretpostavku da je volumen stalan, nakon formalne integracije jednadžbe (1.7) glasi:

$$V \int_0^t dt = - \int_{n_{A_0}}^{n_A} \frac{dn_A}{r_A} \quad (1.10)$$

ili

$$t = -\frac{1}{V} \int_{n_{A_0}}^{n_A} \frac{dn_A}{r_A} \quad (1.11)$$

Ovo su osnovne matematičke interpretacije bilance množine tvari (komponente), odnosno modela "idealnog" kotlastog reaktora. Treba napomenuti da brzina reakcije, r_A ostaje pod znakom integrala jer ona nije stalna veličina, nezavisna o vremenu i broju molova. Funkcijska zavisnost brzine reakcije o reakcijskim parametrima naziva se *kinetičkim modelom*, a o njima će biti više riječi u poglavlju o kinetičkoj analizi.

Uz uvođenje pojma konverzije, koji se vrlo često koristi kao jedinica umjesto koncentracije ili broja molova, i koja se općenito definira izrazom

$$X_A = \frac{n_{A_0} - n_A}{n_{A_0}} = \frac{c_{A_0} - c_A}{c_{A_0}} \quad (1.12)$$

deriviranjem

$$dc_A = -c_{A_0} dX_A \quad (1.13)$$

jed. (1.9) prelazi u

$$t = c_{A_0} \int_{X_{A_0}}^{X_A} \frac{dX_A}{r_A} \quad (1.14)$$

Koji će se od svih ovih izraza koristiti, zavisi prvenstveno od složenosti kinetičkog modela kao i od konkretno zadanih ulaznih parametara, pri čemu je uvijek moguće iz jednog izraza transformacijom preći u drugi.

Opća bilanca topline postavlja se za cijeli reaktorski volumen te je definirana:

$$G_t c_p \frac{dT}{dt} = \Delta H_r V r_A + U A_p (T - T_p) \quad (1.15)$$

Uz pretpostavku da reaktor radi izotermno, odnosno da nema vremenskih promjena temperature to član za akumulaciju topline ne postoji.

Nadalje, toplina se u kotlasti reaktor ne unosi reakcijskom smjesom, niti se njom iznosi. Kako kemijska reakcija može biti egzotermna ili endotermna potrebno je zbog zahtjeva izoternosti, tu toplinu odvesti (ili dovesti) iz okoline grijanjem, odnosno hlađenjem reaktora. Prema tome, matematička formulacija glasi:

$$\Delta H_r V r_A = U A_p (T - T_p) \quad (1.16)$$

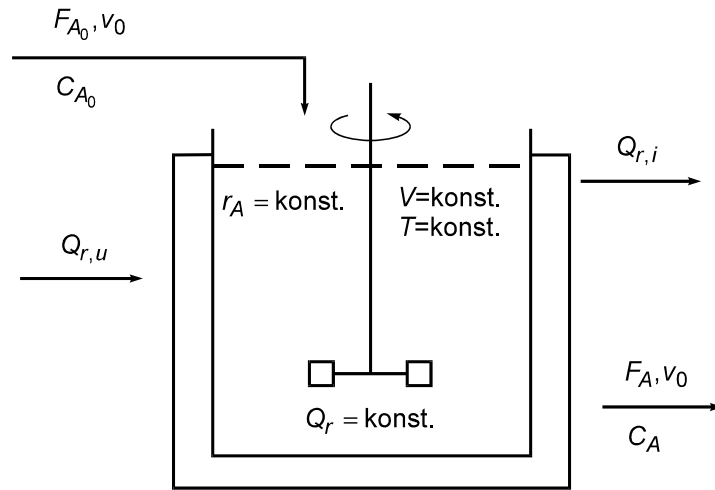
gdje je s U označen ukupni koeficijent prijenosa topline, a s A_p ukupna površina kroz koju se izmjenjuje toplina. Temperaturni gradijent $T - T_p$ predstavlja razliku između temperature u reaktoru i temperature medija u plaštu za grijanje odnosno hlađenje reakcijske smjese u svrhu održavanja izoternih uvjeta. Član ΔH_r označava standardnu reakcijsku entalpiju definiranu stehiometrijskom jednačbom po molu ključnog reaktanta. Tu vrijednost treba množiti brzinom reakcije da se dobije trenutni iznos reakcijske topline (konverzija nije potpuna!). Nadalje, kako je idealni kotlasti reaktor homogen, to se bilanca može postaviti za cijeli reaktor. Desni član u jed. (1.16) je izraz za prijenos topline kroz stjenku na medij u plaštu reaktora koji se idealno miješa pa je i temperatura unutar plašta svugdje ista (T_p).

U kotlastom se reaktoru izoternost po prostoru postiže mnogo lakše nego u cijevnom reaktoru zbog dobrog miješanja. Zato je i prijenos topline (grijanje ili hlađenje) efikasnije u usporedbi s cijevnim reaktorom. Ipak, u realnim sustavima, izmjena topline za jako egzotermne odnosno endotermne reakcije može predstavljati ozbiljan problem.

Bilanca množine tvari, jedna od jed. (1.7,1.9.) i bilanca topline, jed. (1.16) čine zajedno osnovni reaktorski (matematički) model idealnog kotlastog reaktora.

1.3.2. PROTOČNOKOTLASTI REAKTOR

PKR reaktor je otvoreni sustav, što znači da se za vrijeme reakcije sa okolinom izmjenjuje reakcijska masa. Reaktor radi stacionarno što znači da su veličine stanja unutar reaktora nezavisne o vremenu. Drugim riječima u takav reaktor stalno ulazi ista količina mase i ista količina izlazi iz njega. Sadržaj reaktora se dobro miješa što znači da su vrijednosti veličina stanja nezavisne od položaja unutar reaktorskog prostora. Ovaj tip reaktora konstruktivno je sličan kotlastom reaktoru, a koristi se za provedbu reakcija u kapljevitaj i plinskoj fazi



Slika 4. Prikaz "idealnog" protočnog reaktora (PKR)

Množinu tvari koja se unosi ili iznosi u jediničnom vremenu u reaktor, odnosno jednostavnije brzinu protjecanja ili protok tvari A, najjednostavnije je izraziti molnim protokom, F . Matematički napisana bilanca komponente A tada glasi:

$$F_{A_0} - F_A = r_A V \quad (1.17)$$

Drugim riječima to znači da je razlika između unijete i iznijete množine tvari A jednaka množini koja je nestala (ili nastala) kemijskom reakcijom. Kako se radi o homogenom sustavu, bilancu je moguće napisati za čitav reaktor kao cjelinu. Jed. (1.17) može se napisati na različite načine uz korištenje drugih jedinica. Kako je

$$F_A = F_{A_0} (1 - X_A)$$

i

$$F_A = c_A v_0$$

to je

$$c_A = c_{A_0} (1 - X_A) \quad (1.18)$$

i

$$F_{A_0} = c_{A_0} v_0$$

Jed. (1.17) tada se može napisati kao

$$\frac{V}{v_0} = \frac{c_{A_0} X_A}{r_A} \quad (1.19)$$

gdje je s v_0 označena volumna brzina, ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$).

Omjer V/v_0 posebno se označava i naziva se prostornim vremenom, τ , s. Prostorno vrijeme je vrijeme potrebno da jedan reaktorski volumen (V) uđe i izađe iz reaktora. Jasno je što je volumna brzina veća prostorno vrijeme (eng. space time) će biti kraće i obrnuto.

Odgovarajuća bilanca topline, izvedena iz općeg izraza glasi:

$$Q_{m,0} c_p (T_u - T) + \Delta H_r r_A V = U A_p (T - T_p) \quad (1.20)$$

Kako je u izotermnom radu temperatura na ulazu jednaka onoj na izlazu to ne postoji razlika u entalpiji pa se jed. (1.20) pojednostavi do

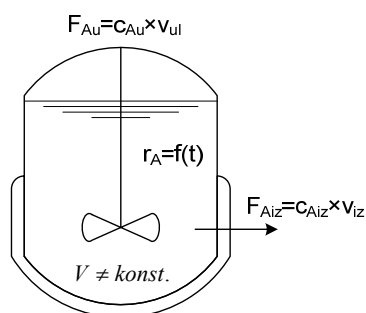
$$\Delta H_r r_A V = U A_p (T - T_p) \quad (1.21)$$

Što znači da se toplina koja se razvije kemijskom reakcijom mora predati okolini kako bi reaktor bio u izotermnom radu. Jed. (1.19) i (1.21) čine zajedno najjednostavniji matematički model "idealnog" PKR reaktora i to za slučaj da se u njemu vodi samo jedna nezavisna reakcija. Treba spomenuti da su bilance množine tvari kao i topline PKR reaktora izražene običnim algebarskim jednačbama. Razlog tomu je jednostavnost fizičkog sustava kakav je PKR reaktor, odnosno to je posljedica pretpostavljene nezavisnosti reaktorskih parametara i veličina stanja (brzine reakcije, protoka, koncentracije, temperature itd.) i o vremenu i o prostoru u kome se zbiva kemijska reakcija. Međutim, da bi se i te jednačbe mogle riješiti, potrebno je poznavati zavisnost brzine reakcije o reakcijskim veličinama stanja, odnosno, potrebno je poznavanje kinetičkog modela reakcije. Zbog jednostavnog matematičkog modela, "idealni" PKR reaktor se često koristi kao eksperimentalni reaktor pri analizi kinetike reakcije.

1.3.2.1. Protočni kotlasti reaktor u nestacionarnom radu (PKRn)

Od prethodnog tipa, PKR reaktora, razlikuje se po tome što količina tvari na ulazu nije jednaka količini tvari na izlazu iz reaktora. To znači da su vrijednosti barem nekih veličina stanja, funkcije vremena. Pri tome su moguće mnoge kombinacije. Npr., u reaktoru se može na početku reakcije unijeti određena količina jednog reaktanta, a zatim kontinuirano uvoditi drugi reaktant. Kao primjer reakcije može se spomenuti kloriranje benzena u kapljevitaj fazi. Određena količina benzena unese se u reaktor, a zatim se kontinuirano uvodi struja klora pri čemu jedan dio reagira, a drugi prolazi neizreagirano te se vraća natrag u proces. Drugi slučaj je odvođenje jedne komponente za vrijeme reakcije, npr. kod polimerizacijskih reakcija kondenzacije. PKRn reaktor je prema tome vrlo čest reaktor u industriji i više se koristi od stacionarnog PKR reaktora. Pogodan je za različite reakcije većinom u kapljevitom sustavu na nižim tlakovima i temperaturama.

Jedan od problema koji se često susreću u industriji je i nestacionaran rad inače stacionarnih procesa kao što su PKR i CR. U sljedećem izvodu će biti prikazan nestacionaran rad protočnokotlastog reaktora – nPKR. Možemo zamisliti PKR reaktor kao jednu posudu u koju smo na početku unijeli reakcijsku smjesu i koja se kontinuirano odvodi iz reaktora odnosno volumen se smanjuje. Tada možemo takav reaktor definirati kao nPKR.



Slika 5. Nestacionarni rad PKR reaktora.

$$\frac{dn_A}{dt} = F_{Au} - F_{Aiz} - r_A V$$

$$\frac{d(c_A V)}{dt} = c_{Au} v_{ul} - c_{Aiz} v_{iz} - r_A V$$

$$V \frac{dc_A}{dt} + c_A \frac{dV}{dt} = c_{Au} v_{ul} - c_{Aiz} v_{iz} - r_A V$$

$\frac{dV}{dt}$ – promjena reakcijskog volumena u vremenu jednaka je razlici protoka

$$\frac{dV}{dt} = v_{ul} - v_{iz}$$

$$V \frac{dc_A}{dt} + c_A (v_{ul} - v_{iz}) = c_{Au} v_{ul} - c_{Aiz} v_{iz} - r_A V$$

$$V \frac{dc_A}{dt} + c_{Au} v_{ul} - c_{Aiz} v_{iz} = c_{Au} v_{ul} - c_{Aiz} v_{iz} - r_A V$$

Nakon kraćenja ostaje izraz ekvivalentan idealnom kotlastom reaktoru

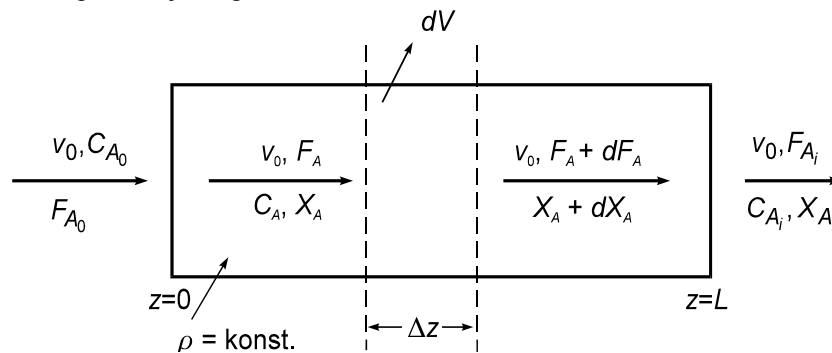
$$r_A = - \frac{dc_A}{dt} \quad (1.22)$$

1.3.3. CIJEVNI REAKTOR

Po definiciji, cijevni reaktor je otvoreni sustav. Bitna je njegova značajka približno idealno strujanje što znači da u pravcu protjecanja (aksijalnom smjeru) ne postoji miješanje unutar prolazeće reakcijske smjese. Takav je reaktor zorno moguće predočiti nizom elementarnih volumena reakcijske smjese koji posjeduju svojstva kotlastog reaktora (reakcijska je smjesa unutar takvog diferencijalnog volumena homogena) a koji prolaze kroz reaktor ne izmjenjujući međusobno reakcijsku masu, slika 6. Putujući od ulaza do izlaza, zamišljeni elementarni (diferencijalni) volumen provede u reaktoru izvjesno vrijeme za koje se promijeni sastav reakcijske mase. Prema tome, vrijednosti zavisnih veličina su funkcije položaja u aksijalnom smjeru z . Cijevni reaktor u industriji redovito radi u stacionarnom stanju. Zbog svoje jednostavne izvedbe u obliku cijevi, bez dodatnih uređaja za miješanje često puta je optimalno rješenje.

Obično se koristi u velikoj kemijskoj industriji za proizvodnju većih količina produkta stalnih svojstava, npr. za proizvodnju amonijaka, sumporne kiseline, u naftno petrokemijskoj industriji, organskim sintezama baznih proizvoda itd. Problemi izmjene topline često ograničavaju njegovu upotrebu.

Na slici 6 dan je shematski prikaz cijevnog reaktora.



Slika 6. Prikaz "idealnog" cijevnog reaktora

Postavljajući bilancu komponente A za diferencijalni volumen reaktora dobiva se:

$$F_A - (F_A + dF_A) - r_A dV = 0 \quad (1.23)$$

odnosno

$$-dF_A - r_A dV = 0 \quad (1.24)$$

Ovo je osnovna jednadžba bilance množine tvari (komponente) za "idealni" cijevni reaktor koja se može prevesti u druge oblike koristeći različite jedinice. Uzevši u obzir da je

$$dF_A = -F_{A_0} dX_A \quad (1.25)$$

Uvrštavanjem u jed. (1.24) dobije se

$$\frac{dV}{F_{A_0}} = \frac{dX_A}{r_A} \quad (1.26)$$

Kako je

$$F_{A_0} = c_{A_0} v_0$$

i

$$dV = A_s dz$$

Uvrštavanjem u (1.26)

$$\frac{dX_A}{dz} = -\frac{A_s r_A}{F_{A_0}} = -\frac{r_A}{c_{A_0} u} \quad (1.27)$$

Sređivanjem se dolazi do konačne jednadžbe koja daje zavisnost brzine reakcije o položaju po presjeku CR

$$r_A = -u \frac{dc_A}{dz} \quad (1.28)$$

Formalnim integriranjem jed. (1.26) dobiva se

$$V = F_{A_0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{r_A} \quad (1.29)$$

Također, ako se uzme u obzir da je

$$\tau = \frac{V}{v_0} = \frac{Vc_{A_0}}{F_{A_0}}$$

dobiju se sljedeći oblici bilance tvari:

$$r_A = -\frac{dc_A}{d\tau} \quad (1.30)$$

$$\tau = \frac{V}{v_0} = c_{A_0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{r_A} = - \int_{c_{A_0}}^{c_A} \frac{dc_A}{r_A} \quad (1.31)$$

Bilanca komponente A u idealnom cijevnom reaktoru izvedena je uz mnoge pretpostavke, što znači da će matematički modeli realnih reaktora biti mnogo složeniji. Dovoljno je spomenuti uvijek prisutne gradijente koncentracije i temperature u aksijalnom smjeru, a često i u radijalnom. Usporedbom modela za kotlasti i cijevni reaktor, odnosno njihovih bilanci komponenata, jed. (1.9) i (1.30), može se zapaziti njihova sličnost. Jednadžbe se razlikuju jedino u tome što je vrijeme trajanja reakcije u kotlastom reaktoru zamijenjeno s prostornim vremenom ili vremenom zadržavanja u modelu cijevnog reaktora. Ova je sličnost razumljiva ako se uoči činjenica da se prilikom izvođenja matematičkog modela cijevnog reaktora promatra diferencijalni volumen koji putuje od ulaza reaktora do izlaza idealnim strujanjem. To znači da ne postoji dodir sa susjednim volumenima pa reakcija unutar jednog diferencijalnog volumena traje upravo toliko koliko iznosi prostorno vrijeme, odnosno vrijeme koje takav volumen provede unutar reaktora. Prema tome svaki se takav diferencijalni volumen može shvatiti kao diferencijalni kotlasti reaktor u kojem reakcija traje upravo toliko koliko iznosi prostorno vrijeme.

Bilanca topline definirana je:

$$Q_{m_0} c_{p_s} dT = \Delta H_r r_A dV + U dA_p (T - T_p) \quad (1.32)$$

Uz uvjet da reaktor radi izotermno, ne postoji razlika između temperatura na ulazu i izlazu iz reaktora pa član na lijevoj strani jed. (1.32) ne postoji. Tako se dolazi do

$$\Delta H_r r_A dV = U dA_p (T - T_p) \quad (1.33)$$

gdje je s dA_p označena diferencijalna površina prijenosa toplina kroz stjenku reaktora. Ta je površina jednaka površini valjka jer je

$$dV = A_s dz = r^2 \pi dz$$

i

$$dA_p = 2r\pi dz$$

pa jed. (1.33) prelazi u

$$\Delta H_r r_A = \frac{2}{r} U (T - T_p) \quad (1.34)$$

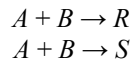
Izotermnost rada cijevnog reaktora teško postići u stvarnim uvjetima, posebno za sustave u kojima su reakcijske entalpije velike. Kako se brzina reakcije mijenja od ulaza do izlaza iz reaktora, tako se mijenja i iznos oslobodene topline reakcijom, što dovodi do postojanja različitih temperaturnih gradijenata između stjenke reaktora i okoline po dužini reaktora. Nadalje, treba uočiti da se toplina oslobađa kemijskom reakcijom po cijelom volumenu reaktora, dok se izmjenjuje i prenosi u okolinu isključivo kroz površinu plašta (stjenke) reaktora, pa je zbog toga brzina prijenosa topline često manja od brzine nastajanja (nestajanja) topline unutar reaktora. Taj slučaj je izražen uglavnom kod reakcija s većom reakcijskom entalpijom. Treba spomenuti da loš prijenos topline uvjetuje temperaturne gradijente i kod većine cijevnih reaktora s krutim slojem katalizatora, koji su, kako je poznato, većinom slabi vodiči topline. Općenito, problemi vezani uz prijenos topline značajni su za konstruktivnu izvedbu reaktora kao i za stabilnost rada, odnosno vođenje procesa.

1.4. RAČUNSKI PRIMJERI

1.) U reaktor za sintezu amonijaka uvodi se 65000 m³/h plina za sintezu koji ima sljedeći sastav u molarnim postocima: 2,9% NH₃, 9,0% inerta, 67,6% H₂, 20,5% N₂. Na izlazu je izmjeren udio amonijaka od 12%. Treba odrediti konverziju dušika i vodika. Izračunajte izlazni sastav smjese.

2.) U kotlastom reaktoru vodi se reakcija u kapljevitoj fazi prvog reda, bez promjene gustoće. U početnoj smjesi nema produkata. Za 120 s u korisni produkt pređe 20% početnog reaktanta. Odredi konverziju u vremenu t = 360 s u cijevnom i PKR reaktoru.

3.) U PKR-u se vodi složena paralelna reakcija,



sa brzinama nastajanja produkata R i S danim izrazima

$$\begin{aligned} r_R &= 50 c_A \text{ mol m}^3 \text{ h}^{-1} \\ r_S &= 100 c_B \text{ mol m}^3 \text{ h}^{-1} \end{aligned}$$

Na izlazu iz reaktora postiže se 90% konverzija reaktanta B. Početne koncentracije u ulaznom protoku su:

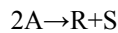
$$c_{A0} = c_{B0} = 30 \text{ mol m}^{-3}$$

dok je molni protok,

$$F_{A0} = F_{B0} = 300 \text{ mol h}^{-1}$$

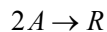
Izračunajte za ove uvjete rada volumen reaktora i koncentraciju produkata R i S na izlazu reaktora. Izračunajte volumen cijevnog reaktora za iste uvjete rada.

4.) U protočnom kotlastom reaktoru vodi se reakcija drugog reda u kapljevitoj fazi,



pri čemu se postiže konverzija od 80%. Početna koncentracija reaktanta A je 1 mol dm⁻³. Potrebno je izračunati konverziju reaktanta A uz uvjet da se ulazni molni protok poveća 10 puta uz ostale parametra nepromijenjene.

5.) Nepovratna reakcija drugog reda u kapljevitoj fazi

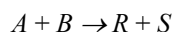


vodi se u protočnom kotlastom reaktoru. Postiže se konverzija od 50%. Koliko će iznositi konverzija ako se PKR reaktor zamijeni s idealnim cijevnim reaktorom jednakog volumena te ako su svi ostali uvjeti reakcije nepromijenjeni?

6.) U PKR uvodi se otopina koja sadrži reaktante A i B. Volumen reaktora iznosi 1 dm³. Izvedena su tri pokusa i dobiveni su sljedeći rezultati:

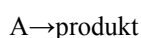
Koncentracija reaktanta na ulazu u reaktor, mol dm ⁻³	Volumni protok, dm ³ min ⁻¹	Izlazne koncentracije, mol dm ⁻³
$c_{A0} = c_{B0} = 100$	1	$c_A = 50$
$c_{A0} = c_{B0} = 200$	9	$c_A = 150$
$c_{A0} = 200, c_{B0} = 100$	3	$c_A = 150$

Reakcija je nepovratna, drugog reda oblika



Napišite kinetički model i izračunajte konstantu brzine reakcije.

7.) Dva PKR reaktora povezana su slijedno. Na izlazu iz prvog reaktora postiže se 40% konverzija reaktanta A. Reakcija je 1. reda,



s konstantom brzine $k=0.2 \text{ min}^{-1}$. Početna koncentracija na ulazu u prvi reaktor je 1 mol dm, molni protok $F_{A0}=0.867 \text{ mol min}^{-1}$. Potrebno je izračunati volumen oba reaktora ako je potrebno postići ukupno 80% konverziju reaktanta A na izlazu iz drugog reaktora. Izračunajte i volumen jednog PKR da se postigne konverzija od 80%.

2. BRZINE KEMIJSKIH REAKCIJA

2.1. UVOD

Kinetiku kemijskih reakcija s teorijskog stajališta obično se istražuje unutar područja fizikalne kemije, a to podrazumijeva i istraživanje mehanizama reakcije. U kemijskom reakcijskom inženjerstvu istraživanje kinetika zauzima važno mjesto, jer se u svakom reaktorskom modelu nalazi kinetički član izražen definiranim kinetičkim modelom. Težište je na inženjerskoj primjeni kinetičkih modela u svrhu dimenzioniranja, odnosno projektiranja reaktora. Pri tome su bitne eksperimentalne metode koje obuhvaćaju izbor kako samog eksperimentalnog reaktora za provedbu reakcije, tako i izbor odgovarajućih uvjeta reakcije. Važnu ulogu ima i naknadna matematička obrada dobivenih podataka s ciljem odabira odgovarajućeg kinetičkog modela koji se unaprijed obično tek može pretpostaviti, te da se procijene parametri u modelu.

U homogenim sustavima, brzina je uglavnom funkcija koncentracije i temperature, dočim je u heterogenim sustavima osim tih veličina, brzina zavisna i o fizičkim procesima prijenosa tvari. Prema tome, brzina je definirana matematičkim modelom određenog reaktora. Zavisno o reakcijskom sustavu brzina reakcije će zavisiti o različitim varijablama s obzirom na molekulsku razinu odigravanja kemijske reakcije.

Najčešća jedinica u kojoj se izražava i mjeri brzina reakcije obično je $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$. Umjesto volumena neki put se u heterogenim sustavima brzina izražava s obzirom na jediničnu površinu krutog reaktanta ili katalizatora ili s obzirom na njegovu masu. Brzina kemijske reakcije je intenzivna veličina koja ima točno određenu brojčanu vrijednost za neku određenu točku reaktorskog prostora i za određeno vrijeme. Definijski izrazi za brzinu reakcije najlakše se uočavaju iz matematičkih modela "idealnih" tipova reaktora. Tako, iz bilance komponente u kotlastom reaktoru brzinu je moguće izraziti s

$$r_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{V} \frac{d(c_A V)}{dt} = -\frac{dc_A}{dt} \quad (2.1)$$

Ovaj se izraz za brzinu u idealnom kotlastom reaktoru neki put (pogotovo u starijoj literaturi) neopravdano smatra općom definicijom brzine kemijske reakcije. Očigledno je da ta definicija vrijedi strogo samo za zatvorene sustave, s idealnim miješanjem i uz stalni volumen reakcijske smjese.

Kako se vidi iz jed. (2.1) brzina reakcije definirana je kao brzina nestajanja reaktanta A te se zbog toga na desnoj strani nalazi znak minusa. Kada bi se izrazila brzina reakcije preko nastajanja produkta, njena vrijednost bila bi pozitivna. Iz matematičkog modela za idealni cijevni reaktor u stacionarnom stanju nalazi se

$$r_A = F_{A_0} \frac{dX_A}{dV} = c_{A_0} \frac{dX_A}{d\tau} = -\frac{dc_A}{d\tau} \quad (2.2)$$

a iz bilance komponente A u PKR reaktoru slijedi

$$r_A = \frac{c_{A_0} X_A}{\tau} = \frac{c_{A_0} - c_A}{\tau} \quad (2.3)$$

Iz ovih definijskih izraza za brzinu reakcije u pojedinim tipovima idealnih reaktora može se uočiti sljedeće:

- u kotlastom reaktoru brzina reakcije se mijenja s vremenom, a njena brojčana vrijednost dana je u svakom trenutku jed. (2.1)
- u idealnom cijevnom reaktoru brzina reakcije je funkcija dužine reaktora ili funkcija vremena zadržavanja, a ne zavisi od tekućeg vremena, jed. (2.2)
- u PKR reaktoru brzina reakcija je stalna vrijednost obzirom na reaktorski prostor i tekuće vrijeme pa vrijedi jed. (2.3).

Ako se nastajanje produkata iz reaktanata nekom kemijskom reakcijom promotri na molekularnoj razini, u diferencijalnom volumenu, može se ustvrditi da brzina kojom nastaju produkti zavisi od određenih veličina, odnosno veličina stanja reakcijskog sustava. Najčešće su to koncentracija i temperatura. Kod provedbe reakcija u heterogenim sustavima, diferencijalni volumen sadrži više faza pa je na molekularnoj razini složenija predodžba o tome kako se odigravaju reakcije i koje veličine utječu na brzinu. Prema tome slijedi da je zavisnost brzine reakcije o reakcijskim veličinama stanja ista, bez obzira na tip reaktora. To znači npr. da povišenje temperature ima isti utjecaj na brzinu reakcije u kotlastom kao i u cijevnom ili PKR reaktoru.

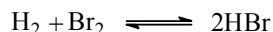
Da bi se mogle riješiti diferencijalne, (2.1) i (2.2), odnosno algebarska jednadžba (2.3), potrebno je naći funkcijsku vezu između brzine reakcije i veličina stanja reakcijskog sustava. Drugim riječima, potrebno je naći kako brzina reakcije zavisi od porasta temperature ili promjene koncentracije. Ta funkcijska veza općenito se naziva kinetičkim modelom reakcije. Tek nakon što je određen kinetički model, moguće je njegovim uvrštenjem u odgovarajući reaktorski model riješiti bilance množine tvari i topline za pojedini tip reaktora.

2.2. KINETIČKI MODELI

Općenito, pod pojmom kinetički model misli se na matematičku jednadžbu koja opisuje zavisnost brzine reakcije o reakcijskim veličinama stanja i parametrima. U homogenim sustavima te su veličine skoro bez izuzetaka temperatura i koncentracije prisutnih sudionika. Npr., kinetički model reakcije prvog reda je

$$r_A = kc_A \quad (2.4)$$

Spomenuto je da se zavisnost brzine o veličinama stanja teorijski rijetko kada može ustanoviti. Međutim, poznavajući mehanizam reakcije može se kinetički model pretpostaviti. Takav se pretpostavljeni model mora eksperimentalno ili potvrditi ili odbaciti. Takovi modeli, koji su pretpostavljeni na osnovi mehanizma reakcije nazivaju se *mehanističkim* kinetičkim modelima. Kao primjer, može se navesti reakcija hidriranja broma



Na osnovi poznavanja samo globalne stehiometrijske jednadžbe mogao bi se pretpostaviti jednostavni mehanizam bimolekularne reakcije, čiji bi tada model bio

$$r_{\text{HBr}} = k_1 c_{\text{H}_2} c_{\text{Br}_2} - k_2 c_{\text{HBr}}^2 \quad (2.5)$$

gdje je r_{HBr} brzina nastajanja bromovodika. Međutim, taj model ne zadovoljava eksperimentalne podatke. Istražujući mehanizam ove reakcije dolazi se do mnogo složenijeg modela koji je suglasan s eksperimentima,

$$r_{\text{HBr}} = \frac{k_1 c_{\text{H}_2} c_{\text{Br}_2}^{\frac{1}{2}}}{k_2 + \frac{c_{\text{HBr}}}{c_{\text{Br}_2}}} \quad (2.6)$$

Ako se veza između brzine reakcije i veličina stanja (koncentracije i temperature) nalazi bez pretpostavki o nekom mogućem mehanizmu, govori se o *empirijskom* ili fenomenološkom kinetičkom modelu. Takav je model u stvari matematička jednadžba koja na određeni način povezuje brzinu reakcije s veličinama stanja i parametrima reakcijskog sustava. Do modela se dolazi usuglašavanjem eksperimentalnih podataka s pretpostavljenim matematičkim izrazima raznim numeričkim metodama linearne i nelinearne regresije i optimiranja. Drugim riječima, izabrani matematički model provjerava se s eksperimentalnim podacima, a odabire se onaj koji najbolje zadovoljava određene kriterije točnosti. Matematički modeli su obično polinomi, eksponencijalni ili potencijalski izrazi. Treba napomenuti da iz takvog matematičkog kinetičkog modela nije moguće zaključiti ništa o stvarnom odigravanju reakcije, odnosno o njenom mehanizmu. O metodama izbora kinetičkih modela i procjene parametara u njima, bit će govora u sljedećem poglavlju.

Reakcije u homogenoj fazi posjeduju značajke po kojima se razlikuju od reakcija u heterogenim sustavima. Kao prvo, to se odnosi na činjenicu da se kod većine reakcija u homogenoj fazi u stvari pretpostavlja da su molekule unutar i vrlo malog volumena reakcijske smjese statistički uniformno raspodijeljene. Iz tog slijedi da kod tih reakcija fizički procesi prijenosa tvari, odnosno difuzija nisu značajni. Tako npr., i za cijevni se reaktor u kome nema miješanja unutar reaktorskog prostora, pretpostavlja da je reakcijska smjesa izmiješana prije ulaza u reaktor. Nasuprot tome u heterogenim sustavima uvijek mora postojati fizički proces prijenosa tvari do granične površine faza na kojoj se odigrava kemijska reakcija. Prema prihvaćenim teorijama o brzinama kemijskih reakcija u homogenim sustavima, slijedi da su osnovne reakcijske veličine stanja koje određuju brzinu reakcije, osim prirode reaktanata, samo koncentracija i temperatura. Nadalje, na osnovi tih teorija nije moguće nalaženje konkretne zavisnosti brzine o tim veličinama, odnosno izvođenje kinetičkog modela reakcije. Kao jedino rješenje kojim se može odrediti kinetički model ostaje eksperiment, odnosno eksperimentalna provjera pretpostavljenog modela, bilo na osnovi mehanizma reakcije bilo empirijskog matematičkog izraza.

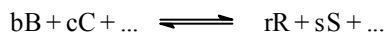
Prilikom izvođenja općih reaktorskih modela iz bilanci množine tvari i topline spomenuto je da kinetički član može biti, zavisno o tipu reaktora, stalna ili promjenljiva veličina obzirom na vrijeme ili položaj unutar reaktorskog prostora. Tako je za sve reaktore koji su u stacionarnom radu, brzina nezavisna o vremenu, dok je za sve reaktore s dobrim (idealnim) miješanjem brzina nezavisna o prostornim koordinatama. Nasuprot tome, za sve tipove reaktora s ne miješanjem (idealnim strujanjem), brzina je funkcija prostornih koordinata - u najjednostavnijem slučaju samo u smjeru protjecanja reakcijske smjese. Zato se opće bilance postavljaju za diferencijalni (elementarni) volumen reaktora u diferencijalnom vremenu te je uz ova ograničenja opravdana pretpostavka o stalnosti brzine. Jasno je, iz onog što je prethodno izloženo, da se neki put kao diferencijalni volumen može smatrati čitav reaktorski prostor, kao kod svih tipova reaktora s idealnim miješanjem. Brzina reakcije u tom diferencijalnom volumenu - bez obzira na njegovu veličinu - zavisi o reakcijskim parametrima i veličinama stanja. U homogenim sustavima brzina reakcije zavisi općenito o koncentraciji tvari i temperaturi. U heterogenim sustavima brzina zavisi također o koncentraciji tvari i temperaturi, ali i o brzinama prijenosa tvari do međufazne površine na kojoj se odigrava kemijska reakcija. Drugim riječima, u heterogenim sustavima treba razlikovati pojam ukupne brzine, koja je krajnja rezultanta brzina fizičkih i kemijskih procesa, od pojma brzine pojedinačnog stupnja - bilo fizičkog prijenosa tvari, bilo same kemijske reakcije.

2.3. DEFINIRANJE BRZINE(NAPREDOVANJA) REAKCIJE PREKO DOSEGA, KONVERZIJE, ISKORIŠTENJA I SELEKTIVNOSTI

Brzina reakcije u idealnom kotlastom reaktoru definirana je jed. (2.1). Osim ove definicije, u zatvorenim sustavima, brzine reakcije se definira uz korištenje pojma dosega ili iznosa reakcije. **Doseg** (eng. *extent*), je ekstenzivna varijabla mjerena u molovima i definirana izrazom

$$doseg = \xi = \frac{n_i - n_{i0}}{\nu_i} \quad (2.7)$$

gdje je ν_i stehiometrijski koeficijent sudionika reakcije prema stehiometrijskoj jednadžbi, a prema kojoj se definira brzina reakcije,



ili



gdje je tada

$$\nu_b = -b, \quad \nu_s = s, \quad \nu_c = -c, \quad \nu_r = r$$

ili

$$\sum_i \nu_i n_i = 0 \quad (2.8)$$

Deriviranjem jed. (2.7) dobiva se

$$d\xi = d \left[\frac{n_i - n_{i0}}{\nu_i} \right] = \frac{1}{\nu_i} dn_i \quad (2.9)$$

Prema dogovoru, reaktanti imaju negativan a produkti pozitivan predznak. Brzina reakcije tada se definira izrazom

$$r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad (2.10)$$

Odnosno uvrštavanjem (2.9) u (2.10)

$$r = \frac{1}{\nu_i V} \frac{dn_i}{dt} \quad (2.11)$$

Definiranje brzine uz doseg reakcije nije šire ušlo u inženjersku praksu. Definicija postaje nepraktična u složenim reakcijskim sustavima, pogotovo za reakcije s nepoznatim stehiometrijskim odnosima te za sustave u kojima se odigrava istovremeno velik broj reakcija. Međutim, ta definicija ima svojih prednosti u jednostavnim reakcijama u zatvorenim sustavima. Osnovna je prednost u tome što brzina reakcije s obzirom na određenu stehiometrijsku jednadžbu ima uvijek istu vrijednost bez obzira preko koje se komponente računa.

Prilikom korištenja podataka o brzinama reakcije nađenim u literaturi, potrebno je uvijek obratiti pažnju kako je definirana ta brzina. Međutim, nije teško naći opću vezu između te dvije interpretacije. Iz jed. (2.1) i (2.11) slijedi da je

$$r_i = \nu_i r \quad (2.12)$$

Bitno je pri tome da su obje brzine računane s obzirom na identičnu stehiometrijsku jednadžbu. Ako nije posebno naglašeno, u daljem tekstu koristit će se brzina definirana s obzirom na nestajanje pojedinog reaktanta.

Pojam **konverzije**, koji je već ranije kratko objašnjen, odnosi se uz promjenu množine ili količine reaktanta za vrijeme reakcije. Konverzija se vrlo često koristi u praksi kao varijabla u reaktorskim i kinetičkim modelima umjesto koncentracije. Osnovna definicijska jednadžba glasi

$$X_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \quad (2.13)$$

Umjesto brojem molova konverzija se može računati u osnovnoj definicijskoj jednadžbi i s drugim veličinama, npr. koncentracijom, masom, volumenom, protokom uz napomenu da su te veličine uvijek proporcionalne broju molova kod istih uvjeta. Npr. ako se konverzija izrazi koncentracijom, tada za vrijeme reakcije ne smije doći do promjene volumena. Iz jed. (2.13) slijedi

$$n_A = n_{A0} (1 - X_A) \quad (2.14)$$

odnosno uz korištenje drugih veličina (c_A , F_A , p_A)

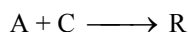
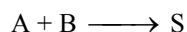
$$c_A = c_{A0} (1 - X_A) \quad V = konst. \quad (2.15)$$

$$F_A = F_{A0} (1 - X_A) \quad (2.16)$$

$$p_A = p_{A0} (1 - X_A) \quad V, T = konst. \quad (2.17)$$

Konverzija se uvijek odnosi na promjenu množine reaktanta, konverzija je bezdimenzijska veličina i njena brojčana vrijednost iznosi između 0 i 1, odnosno između 0 i 100%.

Iskorištenje je pojam koji se odnosi na pretvorbu određenog (ključnog) reaktanta u određeni, korisni produkt. Definijski izraz sličan je onom za konverziju. Tako, npr., za reakciju



iskorištenje na korisnom produktu S, a s obzirom na ključni reaktant A, dano je izrazom

$$I_{S,A} = \frac{n_{S,A}}{n_{A_0}} \quad (2.18)$$

Drugim riječima, iskorištenje na produktu S određeno je omjerom količine reaktanta A koji je prešao u korisni produkt S i ulazne (početne) količine istog reaktanta A. **Selektivnost** s obzirom na korisni produkt S i ključni reaktant A dana je jednostavnim omjerom

$$S_{S,A} = \frac{I_{S,A}}{X_A} \quad (2.19)$$

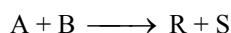
što znači da je selektivnost omjer iskorištenja i konverzije.

2.4. ZAVISNOST BRZINE REAKCIJE O TEMPERATURI

Teorijska razmatranja o brzinama kemijskih reakcija ne ulaze u uže područje reakcijskog inženjerstva. Ipak, potrebno je u kratkom pregledu istaknuti osnovna polazišta pojedinih teorija jer bi bez tih predodžbi bilo otežano razumijevanje izvedenih kinetičkih modela kao i njihova primjena u reakcijskom inženjerstvu. Danas prihvaćene teorije vezane su uz osnovne predodžbe o tome kako se odigravaju reakcije u homogenim sustavima, odnosno u plinskoj i kapljevitaj fazi.

Teorija sudara

J.H. van't Hoff 1884 i S. Arrhenius 1889. pretpostavljaju da molekule reaktanata moraju biti energetski pobuđene prije nego međusobno reagiraju. To znači da molekule moraju posjedovati određeni iznos "dodatne" energije iznad statistički prosječne da bi njihov međusobni sudar doveo do nastanka produkta. Prema klasičnoj teoriji plinova neke će molekule posjedovati mnogo veći iznos energije od prosječnih vrijednosti i prema tome moći će reagirati. Time se objašnjava i bitan utjecaj temperature na brzinu kemijske reakcije. Povišenjem temperature povećava se broj molekula koje imaju dovoljnu energiju da bi mogle reagirati u smjeru nastajanja produkta. Prema teoriji sudara, broj molekula stvorenog produkta u jediničnom vremenu i diferencijalnom volumenu jednak je broju sudara reaktanata množenim s faktorom f . Ovaj faktor uključuje činjenicu da samo jedan dio sudara dovodi do reakcije. Onaj dio u kome sudjeluju molekule s dovoljnom energijom aktivacije. Za neku reakciju u plinskoj fazi



brzina je jednaka

$$r = zf \quad (2.20)$$

gdje je z broj sudara molekula A i B. Prema kinetičkoj teoriji plinova taj je broj (uz pretpostavku da su molekule kuglastog oblika) dan izrazom

$$z = c_A c_B \delta_{AB} \left(8MR + \frac{M_A + M_B}{M_A M_B} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.21)$$

δ je prosječni promjer molekule produkta A + B nakon sudara, dok je R, opća plinska konstanta, u stvari umnožak Boltzmannove konstante i Avogadrovog broja. Ovaj se izraz može svesti na jednostavni oblik

$$r = k c_A c_B \quad (2.22)$$

gdje k označava umnožak konstante f s dijelom izraza (2.21). Veličina konstante k izračunate na osnovi teorije sudara i one koja se može izračunati iz eksperimenata slažu se samo za neke jednostavne reakcije u plinskoj fazi. Za većinu reakcija u plinskoj i kapljevitaj fazi brzine koje su izračunate na osnovi teorije sudara mnogo su veće od stvarnih. S

druge strane, za neke monomolekularne reakcije i neke reakcije u otapalima nađeno je da su stvarno brže od onih koje su predviđene po teoriji sudara.

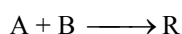
Teorija prijelaznog stanja

1935. god. H. Eyring, M. Polany i M.G. Evans razradili su ovu teoriju koja u sebi sadrži osnovnu pretpostavku da reagirajuće tvari moraju prilikom prijelaza iz reaktanata u produkte proći kroz prijelazno stanje i da pri tome nastaju tzv. "aktivirani međuprodukti (kompleksi)". Ova teorija također pretpostavlja da do reakcije dolazi uslijed sudara reagirajućih molekula uz sljedeće pretpostavke:

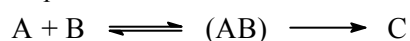
- da dođe do kemijske reakcije potrebno je da molekule ili atomi stupe u dodir i da nastane pobuđeno stanje (aktivirani kompleks)
- aktivirani kompleks u dinamičkoj je ravnoteži s molekulama reaktanta
- brzina kemijske reakcije jednaka je brzini prijelaza aktiviranog kompleksa u konačni produkt.

Upravo ova zadnja pretpostavka daje odgovor na pitanje zašto svi sudari između molekula reaktanata ne vode uspješno do reakcije. Dinamička ravnoteža između reaktanata i aktiviranog međuprodukta promatra se statistički i na toj se osnovi određuju najstabilnija energetska stanja koja odgovaraju reaktantima, aktiviranom međuproduktu i produktima.

Promotrimo jednostavnu bimolekulsku reakciju



Prema teoriji prijelaznog stanja, reakcija se odigrava prema shemi



Kako se ravnoteža pretpostavlja za prvi stupanj reakcije, to je koncentracija aktiviranog kompleksa, (AB), određena ravnotežnom konstantom, a ukupna brzina reakcije jednaka je umnošku frekvencija raspada aktiviranog kompleksa i njegove koncentracije, odnosno

$$r = v c_{AB} \quad (2.23)$$

i

$$K = \frac{c_{AB}}{c_A c_B} \quad (2.24)$$

a tada je brzina reakcije

$$r = v K c_A c_B \quad (2.25)$$

Umnožak vK predstavlja jedinstvenu konstantu, k , pa je konačni rezultat identičan funkcijski s rezultatom koji se dobiva prema jednostavnoj teoriji sudara. Praktična vrijednost teorije prijelaznih stanja ograničena je nepoznavanjem strukture aktiviranog međuprodukta. Teorija prijelaznog stanja daje prihvatljive predodžbe o načinu na koji reagiraju molekule i daje zadovoljavajuća objašnjenja za eksperimentalno dobivene rezultate.

Na brzinu reakcije najveći utjecaj ima temperatura. To je i razumljivo s obzirom na spomenute teorije o brzinama kemijskih reakcija pa je očigledno da s povišenjem temperature raste i broj sudara, odnosno postiže se više energetske stanje. Iz općeg kinetičkog modela za reakcije u homogenim sustavima

$$r_i = k f(c_i) \quad (2.26)$$

može se zaključiti da je temperaturna zavisnost sadržana u *specifičnoj brzini*, k . Specifična brzina je stalna vrijednost samo na stalnoj temperaturi i tada se naziva *konstantom brzine reakcije*. U osnovi ista razmatranja vrijede i za reakcije u heterogenim sustavima pa se u kinetičkim modelima i tih reakcija mijenjaju pojedine konstante s promjenom temperature dok funkcijski oblik modela ostaje isti.

Krajem prošlog stoljeća švedski kemičar Svante Arrhenius na osnovi eksperimentalnog rada predlaže empirijsku korelaciju između brzine reakcije i temperature. Danas se ta korelacija, koja je kasnije i teorijski izvedena, definira sa,

$$k = A_r e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (2.27)$$

i naziva se Arrheniusova jednadžba ili zavisnost. U ovoj se jednadžbi A_r naziva značajkom frekvencije, a brojčano je jednaka brzini kod beskonačno visoke temperature; E_a označava energiju aktivacije elementarne reakcije koja ustvari predočuje onu dodatnu energetska barijeru koju moraju reaktanti preći da bi nastali produkti.

Energija aktivacije ima svoje puno značenje kod elementarnih reakcija u plinskim sustavima. U različitim empirijskim izvedenim kinetičkim modelima Arrheniusova jednadžba je formalna veza koja većinom i zadovoljava u određenom temperaturnom području. Tada se ta energija i naziva prosječna ili empirijska energija aktivacije. Treba napomenuti da se jed. (2.27) može pisati i u logaritamskom obliku

$$\ln k = \ln A_r - \frac{E_a}{RT} \quad (2.28)$$

Energija aktivacije ne zavisi o promjeni temperature no u jednom širem rasponu često se nalazi odstupanje od stalne vrijednosti. To može značiti:

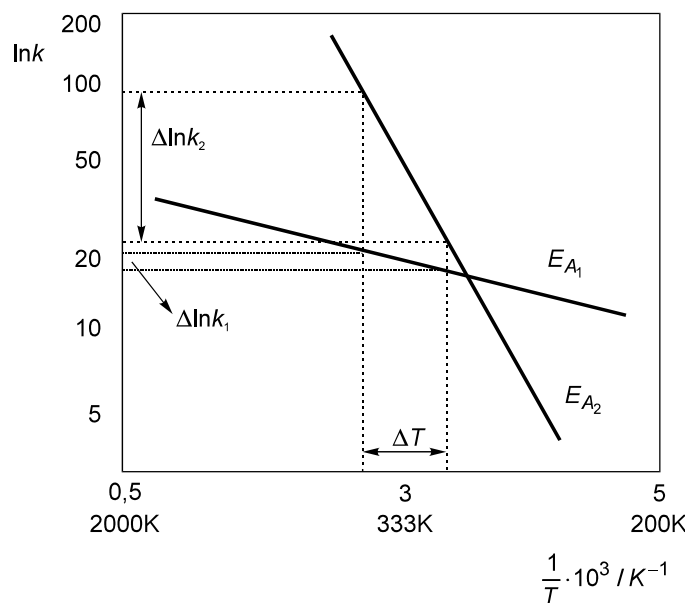
- da reakcija nije jednoznačno određena istim mehanizmom, odnosno kinetičkim modelom u cijelom temperaturnom području, ili
- da dolazi do utjecaja drugih, fizičkih procesa prijenosa na brzinu reakcije, što je posebno čest slučaj za reakcije u heterogenim sustavima.

Promjena brzine reakcije s temperaturom naziva se temperaturnom osjetljivošću. Iz jed. (2.28) deriviranjem po temperaturi dobiva se

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{R_g T^2} \quad (2.29)$$

Na slici 7 prikazana je zavisnost brzine reakcije o temperaturi prema Arrheniusovom izrazu za različite iznose energije aktivacije. Prema toj slici i uz jed. (2.28) i (2.29) slijedi da:

- Svaka reakcija je mnogo osjetljivija na promjenu temperature kod niskih temperatura nego kod viših. Ta karakteristika je važna kod izbora reaktora i procjene njegovih svojstava s obzirom na optimalno iskorištenje.
- Sve reakcije koje posjeduju veći iznos energije aktivacije (prema tome je nagib krivulja na slici 7 strm), temperaturno su osjetljive. Kod tih reakcija dovoljna je malena promjena temperature koja će uzrokovati veliku promjenu u brzini reakcije. Nasuprot tome, reakcije s malom energijom aktivacije relativno su temperaturno neosjetljive. Drugim riječima, za istu promjenu temperature, reakcije s velikom energijom aktivacije znatnije će se ubrzati nego reakcije s malom energijom.



Slika 7. Temperaturna zavisnost brzine reakcije uz različite iznose energije aktivacije

Treba naglasiti da se zavisnost brzine reakcije o temperaturi, odnosno izračunavanje brojčanih vrijednosti energije aktivacije i faktora frekvencije redovito nalazi eksperimentalno.

2.4.1. Brzina reakcije u homogenim sustavima

Homogeni sustav ukazuje na to da su svi sudionici reakcije (reaktanti, produkti, katalizator i inert) u istoj fazi, bilo plinovitoj, bilo kapljevitoj pa čak i u krutoj. Mnogi se industrijski važni procesi vode u homogenim sustavima. Kao primjere reakcija u plinskoj možemo navesti: proizvodnja sinteznog plina, termičko kloriranje metana, sinteza klorovodika, sinteza acetilena djelomičnom oksidacijom metana, polimerizacija etena pod visokim pritiskom, termički krekning propana i butana. Reakcije u kapljevitoj fazi su također česte: dobivanje kalijevog persulfata, esterifikacije uz homogene katalizatore (kiseline, lužine), polimerizacije u otopini i masi, sinteza vinilstearata, hidroliza acetala, diazotacija.

U homogenim sustavima, kinetički modeli su većinom empirijski, i mogu se relativno lako provjeriti eksperimentalnim rezultatima. Treba reći da se ti isti empirijski modeli često koriste kao kinetički modeli reakcija i u heterogenim sustavima. Tada su to modeli koji se odnose na tzv. ukupnu brzinu reakcije, odnosno oni daju odgovarajuću matematičku interpretaciju zavisnosti koncentracija i drugih veličina o nezavisnim varijablama (vremenu ili dužini reaktora). U tim sustavima treba razlikovati kinetički model prave kemijske reakcije od modela fizičkih procesa prijenosa tvari a koji su nužni u reakcijskom putu od reaktanata do produkata. Mnogo teže je danas doći do pouzdanih i točnih mjernih podataka nego provesti naknadnu provjeru kinetičkog modela nekom od numeričkih metoda.

Rezimirajući ukratko rezultate navedenih teorija o brzinama u homogenoj fazi, uočava se činjenica da je brzina uvijek proporcionalna koncentracijama reagirajućih tvari. Taj je osnovni rezultat potvrđen i eksperimentima. Općenito, u homogenom sustavu, brzina kemijske reakcije može se smatrati funkcijom koncentracije i temperature

$$r_i = f(c_i, T) = f(c_i) A_r \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \quad (2.30)$$

Ako se temperatura za vrijeme reakcije ne mijenja (izotermni rad), utjecaj temperature i ostalih činitelja koji su specifični za neku određenu reakciju može se sažeti u konstantu brzine, odnosno specifičnu brzinu reakcije, k , tj.

$$r_i = kf(c_i) \quad (2.26)$$

Specifična brzina, k , sadrži u sebi utjecaj temperature i ostalih posebnih značajki na brzinu reakcije. Nadalje, konstanta brzine je brojčana vrijednost specifične brzine na određenoj temperaturi. Njen se iznos ne mijenja s promjenom koncentracija sudionika, dok je brzina reakcije brojčano jednaka konstanti brzine kod jediničnih koncentracija, odnosno kada je $f(c_i) = 1$.

Iz opće jednadžbe

$$r_A = kc_A^a c_B^b \dots \quad (2.31)$$

obzirom da se brzina reakcije računa u $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-3}$, specifična brzina ima dimenzije

$$k \left[\text{s}^{-1} \left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right)^{1-n} \right] \quad (2.32)$$

Tako npr. specifična brzina reakcije prvog reda ima dimenziju s^{-1} dok za reakciju drugog reda dimenzije su $\text{s}^{-1} \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$.

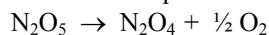
2.5. RAČUNSKI PRIMJERI

1.) Brzina neke kemijske reakcije na 400 °C je 10 puta manja od one na 450 °C ako su svi drugi parametri ostali nepromijenjeni. Treba izračunati energiju aktivacije ove reakcije.

2.) Iz danih podataka odredite računski i grafički energiju aktivacije, i značajku frekvencije nastajanja metiletil-etera iz alkoholne otopine.

t / °C	0	6	18	30
k*10 ⁵ / dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹	5,6	11,8	48,8	208

3.) Poznate su konstante brzine određene na više različitih temperatura za reakciju:



T / K	288,1	298,1	313,1	323,1	338,1
k / s ⁻¹	1,04*10 ⁻⁵	3,38*10 ⁻⁵	2,47*10 ⁻⁴	7,59*10 ⁻⁴	4,87*10 ⁻³

Odredite računski i grafički energiju aktivacije i značajku frekvencije.

4.) Pri istraživanju izomerizacije n-propildien-ciklopropilamina do 5-etil-1-propilena, utvrđeno je da je prvoga reda. Konstante brzine date su u tablici:

T / K	573	600	623.5	635
k*10 ³ / min ⁻¹	4,15	26,8	114	246

Odredite računski i grafički energiju aktivacije i značajku frekvencije.

5.) Reakcija epoksidacije oleinske kiseline s perbenzoilnom kiselinom drugoga je reda. Izračunate su konstante brzina na više temperatura:

t / °C	11.3	23.4	30.8	37.8
k / dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹	0,542	1,28	2,06	3,30

Odredite računski i grafički energiju aktivacije i značajku frekvencije.

6.) Poznato je da je reakcija raspada NO₂ reakcija drugog reda. Izračunate su konstante brzina na više temperatura:

T / K	592	603,2	627	651,2	656
k / dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹	522	755	1700	4020	5030

Odredite računski i grafički energiju aktivacije i značajku frekvencije.

7.) Pri praćenju reakcije polimerizacije stirena uočena je sljedeća zavisnost brzine reakcije o temperaturi:

t / °C	30,3	25,0	20,0	15,0	10,0
k / min ⁻¹	0,929	0,563	0,387	0,265	0,155

Odredite računski i grafički energiju aktivacije i značajku frekvencije.

8.) Za reakciju prvog reda date su sljedeće konstante brzine reakcije:

t / °C	48,5	60,0	70,4	90,0
k / h ⁻¹	0,044	0,165	0,534	3,708

Odredite računski i grafički energiju aktivacije i značajku frekvencije.

3. KINETIKA REAKCIJA U HETEROGENIM SUSTAVIMA

3.1. UVOD

Kemijske reakcije se odigravaju u heterogenom sustavu ako su u reakcijskom putu iz ishodnih reaktanata do konačnih produkata prisutne i sudjeluju u reakciji najmanje dvije različite faze. Pri tome su moguće različite kombinacije reagirajućih faza, od kojih se većina susreće u industrijskoj praksi. Ako su reaktanti plin i kapljevina, a katalizator krutina, govori se o reakcijama u trofaznim (višefaznim) sustavima. Nekoliko primjera reakcija u heterogenim sustavima iz industrijske prakse navedeno je u tablici 3.1.

Tablica 3.1. *Primjeri reakcija u heterogenim sustavima*

SUDJELUJUĆE FAZE	PRIMJER REAKCIJE
Plin – krutina (nekatalitičke)	Gorenje uglja Prženje vapnenca
Plin – krutina (katalitičke)	Sinteza amonijaka Oksidacija SO u SO ₂ Kreking nafte Dehidriranje etilbenzena
Kapljevina – krutina (nekatalitičke)	Otapanje rudača i metala Ionska izmjena
Kapljevina – krutina (katalitičke)	Esterifikacija butanola uz ionske izmjenjivače Raspad vodikovog peroksida na mangan dioksidu
Plin - kapljevina	Kloriranje benzena Sinteza natrijum amida Oksidacija etena u kapljevitoj fazi
Plin – kapljevina – krutina (katalizator)	Hidriranje jestivog ulja Hidrosulfurizacija nafte

Treba spomenuti da je u industriji prisutno mnogo više procesa s provedbom reakcija u heterogenom sustavu od onih u homogenom. Tome svakako pridonosi i činjenica da je velik broj industrijskih procesa koji uključuju reakcije uz prisutnost krutih katalizatora te plinovitih ili kapljevutih reaktanata. Reakcije uz krute katalizatore danas su dominantne u industrijskoj praksi, posebice u velikoj kemijskoj industriji. Sa stajališta kinetike, najsloženije su reakcije u višefaznim sustavima. Prisutnost više agregatnih stanja uvjetuje posebnost reakcija u kojima su reaktanti i/ili produkti u različitim fazama i s obzirom na reakcijski mehanizam i s obzirom na kinetiku pa je i osnovna predodžba o reakcijskom putu različita od one koja je prihvaćena za objašnjenje reakcija u homogenim sustavima. Put pretvorbe iz reaktanata u produkte može biti složen i ići preko niza međuprodukata, ali osnovna slika ostaje nepromijenjena.

Kod reakcija u heterogenim sustavima, reaktanti se nalaze u različitim agregatnim stanjima, te kao posljedica slijedi da u promatranom diferencijalnom volumenu molekule reaktanata ne mogu biti homogeno raspodijeljene. Uvijek postoji neka granica faza na kojoj molekule reaktanata jedino mogu doći u neposredan kontakt i na taj način reagirati i preći u produkte. Znači, osim same kemijske reakcije koja se općenito odigrava na granici faza mora postojati u reakcijskom putu i proces kojim se molekule reaktanata iz različitih faza dovode u međusobni kontakt. Taj prijenos tvari je u osnovi na molekulskoj razini i ostvaruje se raznim oblicima difuzije. Osim procesa difuzije važni su procesi adsorpcije i apsorpcije kojima se omogućava nakupljanje i dovođenje reaktanata u međusobni kontakt. Svi ti procesi su fizički procesi prijenosa tvari na molekulskoj razini, a moraju biti (barem neki od njih) prisutni na reakcijskom putu u heterogenom sustavu. Osnovna razlika između kinetike reakcija u homogenom i heterogenom sustavu je u činjenici da kod ovih posljednjih uz samu kemijsku reakciju mora postojati i prijenos tvari. Pri tome treba reći da je difuzija onaj proces kojim se molekule reaktanata dovode do granice faza (ili u reakcijski volumen).

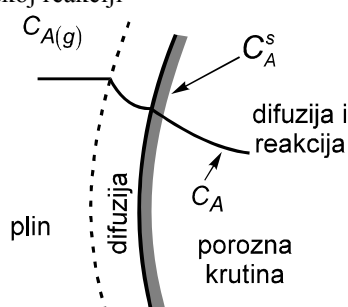
Iz svega slijedi da reakcije u heterogenim sustavima imaju niz značajki koje su posebne i po kojima se razlikuju od onih u homogenom sustavu:

1. Reakcije u heterogenim sustavima u pravilu se odigravaju na granici faza. To vrijedi i za sustave s poroznim krutinama - reaktanti (plinoviti ili kapljeviti) difuzijom prodiru u pore i tamo reagiraju na unutrašnjoj (pravoj) površini koja je u pravilu mnogo veća od one vanjske (geometrijske). Izuzetak mogu biti reakcije plin - kapljevina kada se plin prvo otapa u kapljevini i zatim reagira u masi. Kemijska reakcija se odigrava u homogenoj fazi, no proces u cjelini je heterogen.
2. Prijenos tvari (barem jednog reaktanta) do granice faza, odnosno reakcijskog područja je molekularni prijenos, odnosno većinom to su razne vrste difuzije. Kako se dio reaktanta uvijek troši na granici faza kemijskom reakcijom, to nastaje koncentracijski gradijent koji i uzrokuje pojavu difuzije. Poznavanje procesa difuzije, njene brzine i ostale značajke vezane uz difuziju od osnovne su važnosti za razumijevanje kinetike u heterogenim sustavima.

3. Osim ovog mikroprijenosa tvari, u heterogenim sustavima važan je i makrokontakt dviju ili više faza. Za razliku od homogenih sustava za koje u jednom reaktoru može biti ili dobro ili loše miješanje, u reaktorima u kojima se vode reakcije u heterogenom sustavu, pojedina faza može biti dobro miješana dok druga istovremeno može protjecati na način idealnog strujanja. Isto tako, kontakt faza može se ostvariti u protustruji ili istostrujno, što sve vodi do mnogih kombinacija koje imaju velik utjecaj na makrokinetiku procesa, odnosno izvedbu reaktora. Zato su konstruktivne izvedbe reaktora za pojedine procese u heterogenim sustavima međusobno vrlo različite i specifične.

3.2. BRZINA REAKCIJE U HETEROGENOM SUSTAVU

Iz prethodno navedenog može se zaključiti da će brzina procesa pretvorbe u heterogenom sustavu zavisiti o brzinama fizičkog prijenosa tvari i kemijske reakcije koja se odigrava na granici faza. Shematski je to prikazano na slici 8. za primjer reakcije između plina i krutine. U osnovi, jednaka slika vrijedi i za druge moguće kombinacije reakcija u heterogenom sustavu. Radi lakšeg tumačenja kinetike reakcija u heterogenim sustavima, potrebno je objasniti neke osnovne pojmove koji se često susreću. Tako se pod *ukupnom* (opaženom) brzinom, r_{A_u} , neke reakcije u heterogenom sustavu misli na krajnju ili konačnu brzinu pretvorbe jednog reaktanta u produkte, a koja se računa s obzirom na izlaz iz reaktora (ili na kraj reakcije u zatvorenom sustavu). Prema tome je ukupna brzina rezultanta brzina fizičkog prijenosa tvari i kemijske reakcije. Sa slike se može uočiti da su prijenos tvari do vanjske (geometrijske) površine i kemijska reakcija slijedni procesi, odnosno da kemijskoj reakciji



Slika 8. Reakcija između plinovitog reaktanta i krutine

mora uvijek prethoditi prijenos tvari. U stacionarnom stanju (koje se uobičajeno postiže u realnim uvjetima) vrijedi

$$r_{A_u} = r_k = r_A \quad (3.1)$$

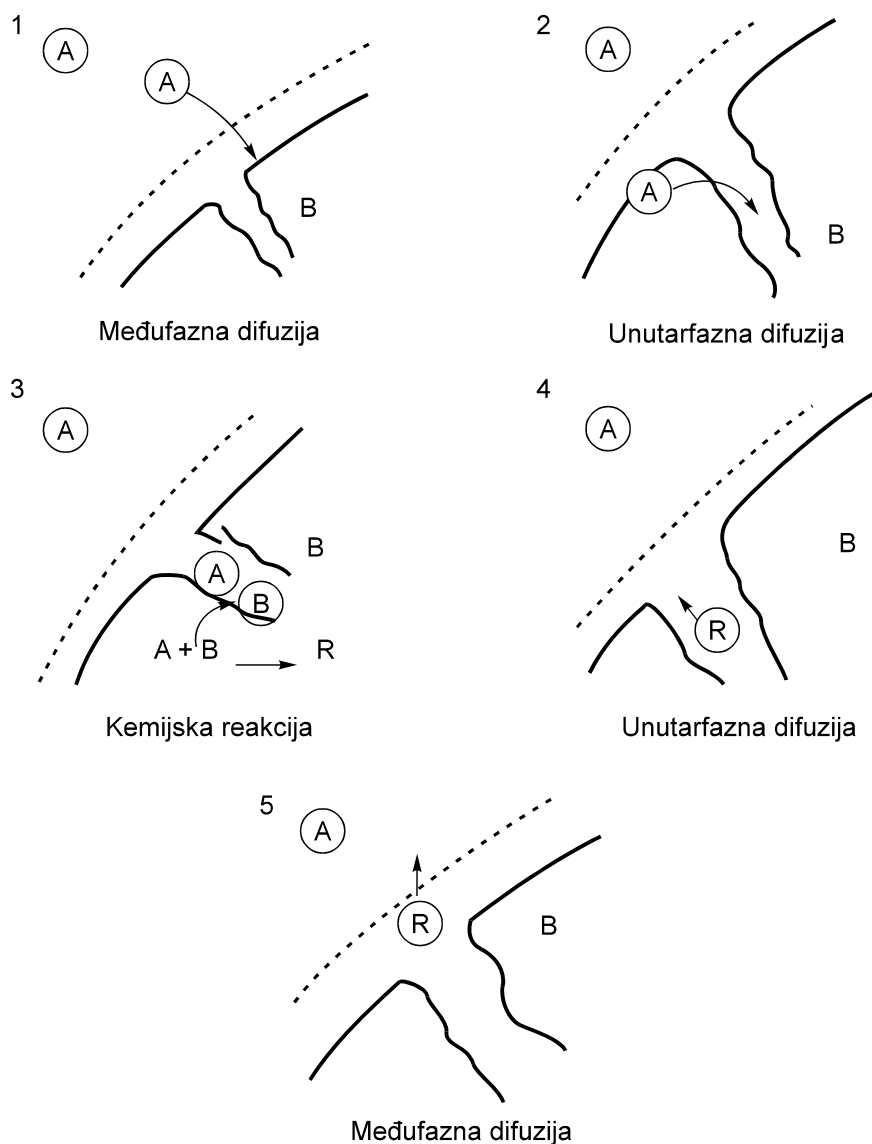
gdje je s r_k označena brzina prijenosa tvari A do vanjske površine krutine. U mnogim drugim slučajevima reakcija u heterogenim sustavima može se prijenos tvari i kemijska reakcija odigravati istovremeno, odnosno paralelno. To je općenito slučaj kod reakcija između plinova ili kapljevine s poroznim krutinama. Tada je ukupna brzina dana izrazom

$$r_{A_u} = \sum_{i=1}^n r_i \quad (3.2)$$

gdje su s r_i označene brzine svih procesa koji sudjeluju u reakcijskom putu (fizički procesi prijenosa tvari i kemijske reakcije).

Može se promotriti pobliže slijed procesa u nekoj reakciji u heterogenom sustavu. Kao primjer uzeta je iznova reakcija između plinovitog reaktanta A i krutine B, slika 8. Plinoviti reaktant A okružuje krutinu i na nekoj udaljenosti od njene vanjske ili geometrijske površine njegova je koncentracija c_{A_g} . Uslijed kemijske reakcije između plina i krutine, koncentracija plina na površini je manja od koncentracije u masi plina i označena je s c_A^s . Time nastaje koncentracijski gradijent, $c_{A_g} - c_A^s$, što je uzrokom difuzije plinovitog reaktanta A do površine krutine B. U slučaju da je kruti reaktant B porozan, to će dio plinovitog reaktanta A dalje difundirati u njegovu unutrašnjost, a dio će istovremeno s njim reagirati. Prema tome koncentracija reaktanta A mijenjat će se po dužini difuzijskog puta u unutrašnjosti krutine i bit će različita od one na vanjskoj površini. Produkti koji nastaju kemijskom reakcijom na graničnoj ili reakcijskoj površini koja uključuje i vanjsku površinu krute čestice i površinu pora u unutrašnjosti krutine mogu biti kruti, plinoviti ili oboje. Ako su plinoviti, moraju difundirati iz pora krutine do njene vanjske površine i zatim dalje u glavnu masu plina. Ukupna brzina pretvorbe zavisit će o brzinama pojedinih procesa - difuzije do vanjske površine, difuzije u unutrašnjost krutine te o kemijskoj reakciji na graničnoj površini faza. Uz manje izmjene, ova opća slika o reakcijskom putu vrijedi i za druge kombinacije heterogenih sustava.

Na slici 9. shematski su prikazani navedeni procesi na primjeru reakcije između plina i porozne krutine.



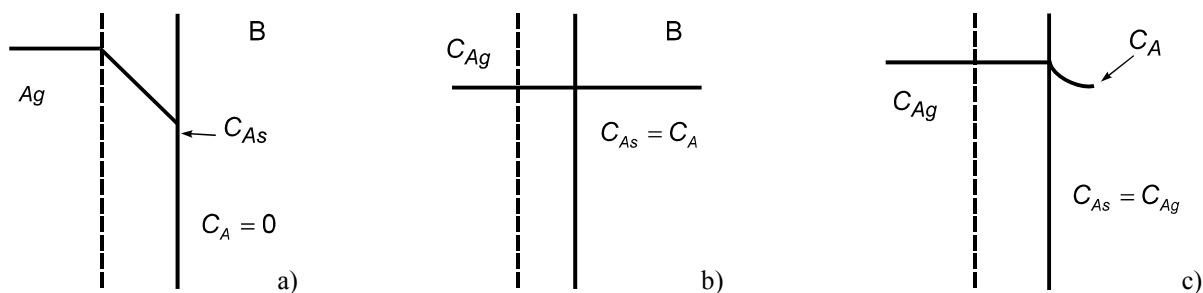
Slika 9. Prikaz reakcije u heterogenom sustavu između plina i porozne krutine; 1- prijenos reaktanata do vanjske površine (međufazna difuzija), 2- prijenos reaktanata u unutrašnjost druge faze (unutarfazna difuzija), 3- kemijska reakcija na granici faza, 4- difuzija produkta iz unutrašnjosti do vanjske površine (unutarfazna difuzija), 5- prijenos produkta u masu fluida (međufazna difuzija)

Prema tome, za opći slučaj reakcije u heterogenom sustavu, ukupna brzina zavisit će od slijedećih brzina pojedinačnih procesa:

1. Prijenos tvari (difuzija) jedne faze (može biti plinovita ili kapljevita) do vanjske površine druge faze (krute ili kapljevite).
2. Prijenos tvari (difuzija) jedne faze (plinske ili kapljevite) u poroznu krutinu ili kapljevinu.
3. Kemijska reakcija na graničnoj površini faza - bilo geometrijskoj, bilo unutrašnjoj.
4. Difuzija nastalih produkata iz unutrašnjosti jedne faze do njene vanjske površine.
5. Prijenos tvari (difuzija) s granične površine jedne faze u masu druge faze.

U pojedinim vrstama reakcija u heterogenim sustavima ne moraju postojati svi navedeni procesi, a mogu biti prisutni i neki drugi kao npr. adsorpcija ili absorpcija. Tako npr. u reakcijama između plina i neporozne krutine postoji samo prijenos tvari do granica faza i kemijska reakcija. Nasuprot tome, u reakcijskom sustavu iz tri agregatna stanja postojat će difuzija reaktanata iz plinske i kapljevite faze do površine krutine, a moguća je i difuzija u pore te krute faze. Bitno je uočiti da uvijek moraju postojati prijenos jedne faze do reakcijske površine (granice faza) i kemijska reakcija. Važno je pri tome zapamtiti da su ti procesi slijedni, odnosno da prijenos tvari do granice faza uvijek prethodi kemijskoj reakciji. Isto tako, u stacionarnom stanju, brzine tih procesa moraju biti identične i jednake ukupnoj brzini.

U određenim uvjetima provedbe reakcije u heterogenom sustavu, uvijek je jedan od nabrojanih procesa sporiji od ostalih. Taj proces, bilo da se radi o kemijskoj reakciji ili o prijenosu tvari zove se najsporijim procesom i on većim dijelom određuje brzinu ukupne reakcije. S obzirom na taj najsporiji proces govori se i o odgovarajućem reakcijskom području. Objasnimo to primjerom. Neka se zamisli slučaj reakcije između plinovitog reaktanta A i porozne krutine B. Recimo da se radi o običnom gorenju poroznog koksa. Moguće je zamisliti da je uz određene uvjete reakcije, tj. gorenja, brzina prijenosa (difuzije) kisika do površine koksa sporija od moguće brzine oksidacije na toj površini, slika 10.a. Tada će, jer su difuzija do površine koksa i kemijska reakcija slijedni procesi, ukupna brzina oksidacije biti najvećim dijelom uvjetovana upravo brzinom prijenosa kisika do vanjske površine koksa. U tom je slučaju prijenos tvari do površine krutog reaktanta najsporiji proces između svih ostalih koji sudjeluju u reakcijskom putu i on kontrolira ukupnu brzinu. Općenito, prijenos tvari jedne faze do površine druge faze naziva se i *međufaznim prijenosom* ili *međufaznom difuzijom* (eng. "interphase diffusion"). U ovom slučaju za reakciju gorenja koksa kaže se da se odigrava u području međufazne difuzije. To drugim riječima znači da će na povećanje ukupne brzine utjecati oni čimbenici koji će ubrzati prijenos (difuziju) kisika iz plinske faze, zraka, do površine koksa.



Slika 10. Primjer gorenja koksa, a) najsporiji proces je međufazna difuzija, b) najsporiji je proces kemijska reakcija, c) najsporiji je proces unutarfazna difuzija

Nasuprot ovom slučaju, može se zamisliti da je u određenim uvjetima provedbe, brzina kemijske reakcije, odnosno sama oksidacija ugljika mnogo sporija od brzine difuzije kisika do granica faza kao i od brzine difuzije u pore koksa, slika 10.b. Tada će ukupna brzina reakcije biti u stvari brzina oksidacije na ukupnoj površini, a tu ukupnu brzinu ubrzat će oni čimbenici koji će ubrzati kemijsku reakciju oksidacije. U ovom slučaju kaže se da se proces vodi u *kinetičkom području*. Treći se slučaj može zamisliti ako je difuzija, tj. prijenos plinovitog reaktanta, kisika, u pore koksa mnogo sporiji proces od prijenosa difuzijom do vanjske površine i od kemijske reakcije, slika 10.c. U tom će se slučaju kemijska reakcija odigravati na vanjskoj površini koksa i eventualno unutar tanke ljuske neposredno ispod površine jer su i kemijska reakcija i međufazna difuzija brži procesi. Prijenos (difuzija) jedne faze kroz drugu naziva se *unutarfaznom difuzijom* (eng. *intraphase diffusion*), a za cijeli proces se kaže da se odigrava u području unutarfazne difuzije.

U graničnim slučajevima, kada je jedan od spomenutih procesa mnogo sporiji u usporedbi s drugim, ukupna brzina je najvećim dijelom uvjetovana (kontrolirana) brzinom tog najsporijeg procesa i to:

- najsporiji je proces međufazna difuzija. Kažemo da se proces vodi u području međufazne difuzije. Ukupna brzina jednaka je brzini međufazne difuzije.
- najsporiji proces je kemijska reakcija. Proces se odigrava u kinetičkom području. Ukupna brzina jednaka je brzini kemijske reakcije na reakcijskoj površini a to je u stvari granična površina između reagirajućih faza.
- najsporiji proces je unutarfazna difuzija. Govori se o unutarfaznom reakcijskom području. Ukupna brzina je u graničnom slučaju jednaka brzini kemijske reakcije na vanjskoj, geometrijskoj površini faze.

Ove napomene vrijede jedino za granične uvjete u kojima su pojedini procesi daleko sporiji od ostalih. U slučajevima kada su brzine prijenosa tvari i kemijska reakcija međusobno usporedive, kinetički model za ukupnu brzinu ne može se svesti na model najsporijeg procesa. Neki put se usporenje ukupne brzine procesima prijenosa tvari, posebno kod katalitičkih reakcija uz krute katalizatore, izražava kroz tzv. "značajke djelotvornosti" (eng. *effectiveness factor*).

Slične zakonitosti kao i za homogenu se nalazi i kod reakcija u heterogenom sustavu u slučajevima kada je kemijska reakcija mjerodavan proces kojim je određena ukupna brzina. Međutim, kada su međufazni ili unutarfazni prijenos tvari oni procesi kojima je određena ukupna brzina, Arrheniusova zavisnost se obično ne nalazi to proizlazi iz činjenice što je difuzija temperaturno neosjetljiviji procesi i njihove se brzine ne povećavaju eksponencijalno s porastom temperature kao što je to slučaj kod kemijske reakcije. Upravo nalaženje temperaturne zavisnosti brzine reakcije u heterogenom sustavu jedno je od eksperimentalnih potvrda u cilju određivanja reakcijskog područja. Treba spomenuti da se promjenom temperature može preći iz jednog reakcijskog područja u drugo. Takav slučaj je čest u reakcijama između plina i krutine. Na visokim temperaturama obično međufazna difuzija postaje mjerodavniji proces jer se kemijska reakcija više ubrza porastom temperature od međufazne difuzije

3.3. MEĐUFAZNI I UNUTARFAZNI PRIJENOS TVARI

Međufazna difuzija

Rečeno je da u reakcijskom putu heterogene reakcije, međufazni prijenos tvari uvijek mora prethoditi kemijskoj reakciji. Iz teorijskih razmatranja o strujanju fluida i relativnim brzinama na granici različitih faza, taj prijenos može biti ostvaren jedino procesom difuzije. Na ovom mjestu dat će se samo kratak pregled osnovnih pojmova i značajki o tom prijenosu dok će se više pažnje usmjeriti na utjecaj prijenosa tvari na brzinu kemijske reakcije u pojedinim heterogenim sustavima. Nadalje, prilikom razmatranja realnih reaktora za pojedine grupe reakcije, pobliže će se naglasiti značenje međufaznog prijenosa na izbor i dimenzioniranje odgovarajućeg reaktora.

Na primjeru reakcije između fluida i krutine pojasnit će se međufazni prijenos tvari. Obično se plin i kapljevina jednim imenom nazivaju tekućinom ili fluidom pa će se taj pojam ubuduće koristiti. Treba napomenuti da prijenos plina do površine kapljevine slijedi slična razmatranja te da nema bitnih razlika u usporedbi sa sustavom fluid - krutina.

Prijenos tvari iz fluida do površine krutine, ili plina do površine kapljevine, opisuje se s više teorija od kojih je najjednostavnija, ali još uvijek prihvatljiva s inženjerskog stajališta, teorija o graničnom sloju. Originalno, ta teorija potječe od Whitmana (1923) i Nernsta (1904). U osnovi teorije leži činjenica da se koncentracija tvari koja se prenosi iz fluida do površine druge faze, najviše mijenja u neposrednoj blizini te površine, dok je jednolika unutar mase fluida. Prema tome, teorija pretpostavlja da koncentracijski gradijent postoji u tankom sloju (filmu) fluida koji okružuje površinu druge faze, npr. krutine. Također, smatra se da je ravnotežno stanje vrlo brzo postignuto, tako da je čitav proces prijenosa stacionaran. Prema tome, prijenos tvari kroz takav sloj, koji je mirujući (stagnantan), moguć je jedino difuzijom. Kao što je poznato, difuzija je molekularni prijenos tvari uzrokovan koncentracijskim gradijentom. Postoje mnoge vrste difuzije, od kojih se navedena međufazna difuzija razlikuje po tome što se tvar prenosi samo u smjeru okomitom na površinu krute (ili kapljevite) faze. Prijenos tvari molekularnom difuzijom općenito se prikazuje Fickovim zakonom koji zanemaruje konvektivni prijenos, odnosno izrazom (uz uvjet da tvar difundira samo u smjeru jedne koordinate z).

$$N_A = -D_{AB} \frac{\partial c_A}{\partial z} \quad \rho = konst. \quad (3.3)$$

gdje je N_A fluks tvari A kroz stacionarnu površinu okomitu na gradijent koncentracije i ima dimenzije $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$, dok je D_{AB} difuzivitet s dimenzijom $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$. Jed. (5.3) je konstitutivna jednadžba, odnosno ovaj model difuzije vrijedi bez obzira o kakvom se sustavu radi.

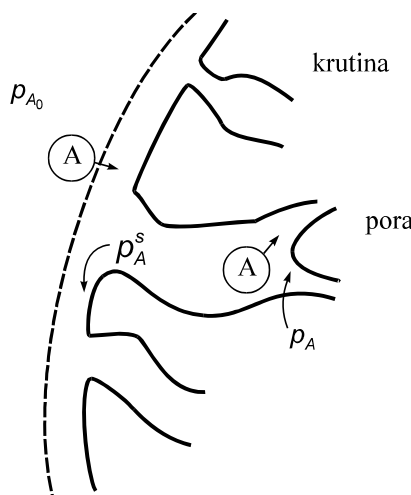
Kod katalitičkih reakcija čvrsti katalizator uglavnom za vrijeme reakcije zadržava svoj oblik i strukturu. Ako je čvrsta tvar ujedno i reaktant očigledno je da će za vrijeme reakcije u većini slučajeva doći do promjene oblika krutine, koja može i posve nestati (izgoriti) a može se mijenjati i struktura obzirom na sastav i poroznost. Krutina na početku reakcije, dakle kao ishodni reaktant, može biti porozna (npr. koks) ili neporozna (otapanje metala), a reakcijom mogu nastajati plinoviti, kapljeviti ili kruti produkti. Iz tih razloga je i kinetika tih reakcija obično složena, a matematička interpretacija otežana.

Kao primjere reakcija između plina i kapljevine u industriji nalazimo: otapanje plinova uz reakciju CO_2 u alkalnim otopinama, SO_3 i NO_2 u vodi, oksidacije i hidriranja molekularnim kisikom, odnosno vodikom itd.. Treba spomenuti da se reakcija između plinovitog reaktanta i kapljevine može odigravati ili na graničnoj površini ili unutar kapljevine, a što će zavisiti od brzina pojedinih procesa te o faznoj ravnoteži. U stvari, samo vrlo brze, trenutačne reakcije ulaze u prvu skupinu, dok kod velike većine reakcija u ovim sustavima dolazi do prethodnog otapanja plina u kapljevini i tek zatim do reakcije u homogenoj fazi. Može se zaključiti da je prijenos reaktanta iz plinske faze do granične površine općenito brži proces od ostalih. U pravilu se ravnoteža na granici faza brzo postiže, a maksimalna koncentracija plina u kapljevini određena je faznom ravnotežom, odnosno topljivošću plina. Glavni otpori, tj. usporenje reakcije nalaze se u unutarfaznoj difuziji sa strane kapljevite faze ili u kemijskoj reakciji. Samo izuzetno kemijski brze reakcije kontrolirane su međufaznom difuzijom, odnosno prijenosom reaktanta iz plinske faze do granične površine.

Prilikom razmatranja kinetike ovih reakcija, odnosno utjecaja međufazne difuzije, glavna poteškoća se nalazi u određivanju prave granične (reakcijske) površine koja se određuje uglavnom eksperimentalno, fizičkim ili kemijskim metodama. Također, eksperimentalno se većinom ne određuju vrijednosti k_g ili k_1 već grupe $k_g a$ ili $k_1 a$.

Unutarfazna difuzija

Unutarfaznim prijenosom tvari smatra se prijenos plina ili kapljevine kroz poroznu krutinu te prijenos otopljenog plina kroz kapljevitu fazu, slika 11. Bitna je značajka unutarfazne difuzije što se za razliku od prijenosa tvari međufaznom difuzijom, kemijska reakcija istovremeno (paralelno) odigrava s procesom difuzije. Usporenje ukupne brzine unutarfaznom difuzijom posebno je značajno kod katalitičkih reakcija uz krute porozne katalizatore, te su reakcije danas dominantne u industrijskoj praksi. Nadalje, treba napomenuti da je matematička interpretacija istovremene difuzije i kemijske reakcije složen problem koji se analitički može riješiti samo za vrlo jednostavnu kinetiku kemijske reakcije.



Slika 11. Unutarfazna difuzija plina u poroznu krutinu

Na kraju ovog uvoda u kinetiku reakcija u heterogenim sustavima, potrebno je ukratko ponoviti najbitnije značajke:

- Put reakcije u heterogenom sustavu različit je od onog u homogenom sustavu jer uključuje i prisutnost fizičkih procesa prijenosa tvari.
- Ukupna (globalna) brzina reakcije u heterogenom sustavu rezultanta je brzine kemijske reakcije na graničnoj (reakcijskoj) površini faza i brzina prijenosa tvari do reakcijske površine među- i unutarfaznom difuzijom.
- međufaznom difuzijom nazivamo prijenos tvari (plinovitog ili kapljevitoog reaktanta) do granične površine faza (kapljevine ili krutine). Kemijska reakcija i prijenos međufaznom difuzijom su slijedni procesi, tj. kemijska reakcija uvijek slijedi nakon međufaznog prijenosa.
- Prijenos tvari, kapljevitoog ili plinovitoog reaktanta, kroz poroznu krutinu koja može biti ili reaktant ili katalizator ili otopljenog plina kroz masu kapljevine naziva se unutarfaznom difuzijom. Unutarfazna difuzija može postojati i kao prijenos otopljenog plina u kapljevini. Kemijska reakcija i unutarfazna difuzija su istovremeni procesi
- S obzirom na utjecaj brzina pojedinih procesa, bilo brzina prijenosa tvari, bilo brzine kemijske reakcije na ukupnu brzinu, razlikuju se tri reakcijska područja i to:
 - Područje međufazne difuzije kada je najsporiji proces upravo prijenos tvari do granične površine faza,
 - Područje unutarfazne difuzije kada je prijenos tvari u poroznoj krutini vrlo spor i
 - Kinetičko područje kada je kemijska reakcija na granici faza najsporija.

U svim slučajevima upravo najsporiji proces najviše utječe na ukupnu brzinu.

3.4. KINETIKA NEKATALITIČKIH REAKCIJA FLUID – KRUTINA

Reakcije između fluida (plina ili kapljevine) i čvrste tvari vrlo su česte i poznate kako iz običnog života (gorenje npr.) tako i iz industrijske prakse u kojoj čine dio važnih procesa, npr. mnogobrojni metalurški procesi. Spomenimo neke grupe industrijski važnih reakcija: sve vrste gorenja krutih goriva, procesi u metalurgiji, redukcije i oksidacije rudača, otapanje metala u kiselinama ili lužinama, ionska izmjena, različite sinteze, kao npr. nitriranje krutih karbida u svrhu dobivanja nitrida, regeneracija katalizatora za krekiranje spaljivanjem nataloženog ugljika itd.

Osnovna je značajka ovih reakcija u tome što kruti reaktant tijekom reakcije mijenja svoju veličinu i unutrašnju strukturu, odnosno poroznost što vodi do u biti uvijek nestacionarnih reakcijskih uvjeta, bez obzira na tip reaktora. Promjenom veličine i strukture krutog reaktanta mijenjaju se brzine međufaznog i unutarfaznog prijenosa tvari. Nadalje, produkti reakcije mogu biti vrlo različiti zavisno od konkretnog slučaja

Općenito je kinetika ovih reakcija vrlo složena kako s obzirom na samu kemijsku reakciju tako i s obzirom na fizičke procese prijenosa tvari čije se brzine obično mijenjaju za vrijeme reakcije. Uobičajeni je pristup da se pojednostavi fizička slika i predoči odgovarajućim *modelom* reakcije. Model se odabire prema pojedinim realnim slučajevima, odnosno grupama reakcija koje imaju zajedničke značajke (npr., da krutina za vrijeme reakcije zadržava oblik), a najvažniji parametri koji uvjetuju izbor odgovarajućeg modela su: brzina kemijske reakcije u usporedbi s brzinama fizičkih procesa prijenosa tvari, agregatno stanje konačnih produkata, konačne dimenzije krutine - odnosno da li krutina zadržava svoj oblik, djelomično se smanjuje ili povećava ili potpuno nestaje.

Zavisno od brzina pojedinih reakcijskih stupnjeva, kinetički model ukupne brzine može se svesti na model najsporijeg procesa. S obzirom na činjenicu da mogu nastajati produkti u različitim agregatnim stanjima, to postoji cijeli niz posebnih situacija. Tako, ako su produkti isključivo plinoviti, očigledno je da će se krutina za vrijeme reakcije

smanjivati. Ako pak nastaju kruti produkti, moguće je da veličina krutine ostane nepromijenjena ili se čak može povećati (npr. hrđanje željeza). Time je vezana i promjena strukture same krutine pa su moguće razne kombinacije. Kod prženja vapnenca, koji je isprva neporozna krutina, za vrijeme reakcije nastaje kruti, ali porozni kalcijev oksid, a istovremeno kroz taj nastali sloj mora difundirati u suprotnom smjeru od reakcije plinoviti ugljični dioksid.

Reaktori za nekatalitičke reakcije fluid - krutina po svojim su konstrukcijskim izvedbama vrlo različiti i specifični s obzirom na pojedinu reakciju, npr. od peći i ložišta u kojima izgaraju kruta goriva do kolonskih reaktora u kojima se odigrava reakcija ionske izmjene. Naravno, po načinu rada mogu se i ti reaktori svrstati u pojedine osnovne tipove.

Ako se uzme u obzir bitna nestacionarnost reakcija u sustavu krutina - fluid, opća bilanca množine tvari za reaktant A u fluidnoj fazi unutar porozne čestice, uz uvjet da se reakcija vodi izotermno i da je kruta čestica kuglastog oblika, je:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_p c_{A_s}) = D_e \left(\frac{\partial^2 c_{A_s}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_{A_s}}{\partial r} \right) - r_A \rho_s \quad (3.4)$$

dok je za kruti reaktant ta bilanca

$$\frac{\partial c_{A_s}}{\partial t} = -r_s \rho_s \quad (3.5)$$

Potrebno je definirati početne uvjete:

$$t = 0, \quad c_{A_s} = c_{A_0}, \quad c_s = c_{s_0} \quad (3.6)$$

i rubne uvjete u centru čestice, $r_c = 0$,

$$\frac{\partial c_{A_s}}{\partial r} = 0 \quad (3.7)$$

i na površini čestice, $r_c = R$

$$D_e \left(\frac{\partial c_A^s}{\partial r} \right) \Big|_{r_c=R} = k_g a (c_A - c_{A_s}^s) \quad (3.8)$$

Iz rubnog uvjeta, vidljivo je da se prijenos reaktanta iz fluidne faze do vanjske površine krute čestice predočuje međufaznom difuzijom dok je jedini prijenos kroz poroznu česticu unutarfazna difuzija kako se vidi iz jed. (3.4). U općem slučaju jed. (3.4) nije moguće analitički riješiti. Pretpostavkama sadržanim u reakcijskim modelima moguće je opći izraz znatno pojednostavniti i učiniti ga prikladnim za inženjersku praksu. Spomenut ćemo dva modela koji su našli primjenu u praksi.

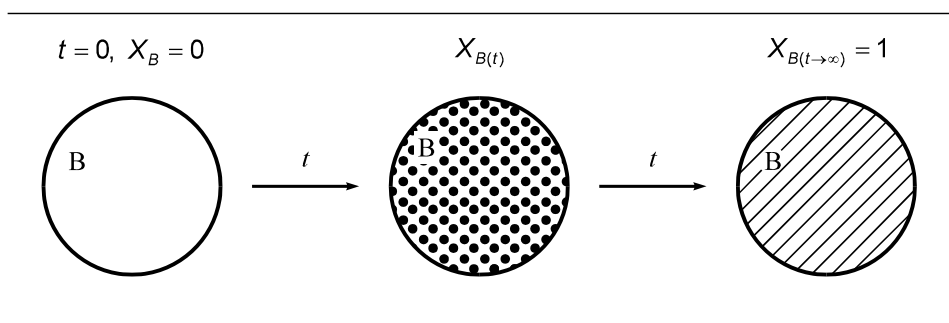
Model kontinuirane reakcije

Ovaj je model prikladan za reakcije između fluida, poglavito plina i porozne krutine. U osnovi modela sadržane su sljedeće pretpostavke:

- Čestica za vrijeme reakcije zadržava svoju veličinu i oblik.
- Difuzija fluida u pore krutine mnogo je brža od kemijske reakcije pa na taj način krutina u stvari "sva" istovremeno reagira s fluidom i kontinuirano prelazi u produkte, slika 12.

Model je ograničen na relativno malen broj reakcija poznatih u praksi a najpoznatiju primjenu našao je kod definiranja kinetike reakcije spaljivanja ugljika nataloženog na katalizatoru koji se primjenjuje u reakcijama krekiranja frakcija nafte. Ukupna brzina prema ovom modelu je u stvari brzina prave kemijske reakcije na međufaznoj, reakcijskoj površini u slučaju da međufazna difuzija nema većeg utjecaja. Brzina kemijske reakcije i veličina unutrašnje površine bitni su čimbenici koji određuju ukupnu brzinu. Tada je kinetički model dan jednostavnom jednadžbom

$$r_A = kf(c_A) \rho_s \quad (3.9)$$

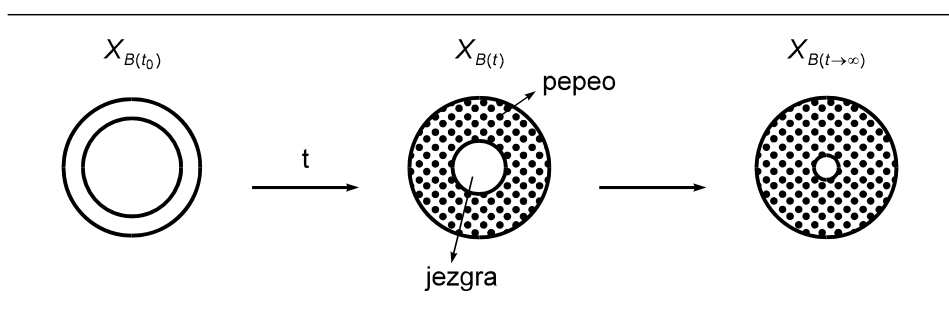


Slika 12. Model kontinuirane reakcije

Ono što je potrebno naglasiti s obzirom da nema otporu prijenosu tvari u unutrašnjost krute čestice uslijed brze unutarfazne difuzije može se pretpostaviti da će nakon nekog vremena izreagirati sva kruta čestica, odnosno da će konverzija biti 1.

Model jezgre

Ovaj model ima mnogo širu upotrebu u praksi jer je prikladan za niz realnih situacija, slika 13. Prema modelu jezgre reakcija između fluida i krutine odigrava se na reakcijskoj površini koja se pomiče sa vanjske, geometrijske površine krutog reaktanta prema unutrašnjosti kako reakcija napreduje. Tako, u svakom trenutku postoji dio krutine (jezgre) - koja nije još u kontaktu sa reaktantom iz fluidne faze.



Slika 13. Model jezgre

Bit ovog modela nalazi se u činjenici što se pretpostavlja da je unutarfazna difuzija uvijek mnogo sporija od kemijske reakcije odnosno da se kemijska reakcija ne može odigravati kontinuirano u cijeloj čestici. U tom bi se slučaju ovaj model sveo na model kontinuirane reakcije. Model jezgre se s uspjehom primijenio na mnoge realne situacije, npr. za reakcije s neporoznim krutinama, ali isto tako i za reakcije s poroznim krutinama kod kojih postoji niz mogućih slučajeva, zavisno od brzina prijenosa tvari i kemijske reakcije. Tako se npr. model primjenjuje za slučaj kada reakcijom nastaje kruti produkt, "pepeo", s time da se geometrijski oblik čestice može ali i ne mora mijenjati.

Mogu se razmatrati i druge moguće situacije:

- reakcijom nastaju kruti i plinoviti (kapljeviti) produkti, a veličina se čestica tokom reakcije smanjuje,
- reakcijom nastaju samo plinoviti (ili kapljeviti) produkti, čestica se smanjuje, ali je inače neporozna kao npr. kod otapanja metala u kiselinama,
- za vrijeme reakcije se volumen čestice povećava kao npr. kod rđanja željeza, a postoje mnoge druge kombinacije.

Model jezgre je prikladniji za reakcije između plina i krutine nego između kapljevine i krutine za slučaj da je krutina porozna. Razlog se nalazi u velikoj razlici brzina difuzije kapljevine i plina u pore krutine. Naime, u općoj jed.(3.4), član na lijevoj strani (akumulacija tvari) može se zanemariti jedino u slučaju da je difuzija do reakcijske površine mnogo brža od brzine pomicanja granice jezgre, tako da je koncentracija reaktanta iz fluidne faze na reakcijskoj površini stacionarna. Upravo to je slučaj, kako je provjereno i dokazano, s difuzijom plina u pore dok je difuzija kapljevine u pore često usporediva s brzinom pomicanja granice netaknute jezgre.

Kinetika reakcije prema modelu jezgre pobliže će se razmotriti uz ograničenje: reakcije su nepovratne i izotermne, čestice čvrste tvari su kuglastog oblika. Bit će prikazani kinetički modeli odnosno vrijeme potrebno da izreagira sva krutina za slučajeve kada su pojedini procesi unutar reakcijske sheme mnogo sporiji od drugih i na taj način kontroliraju ukupnu brzinu.

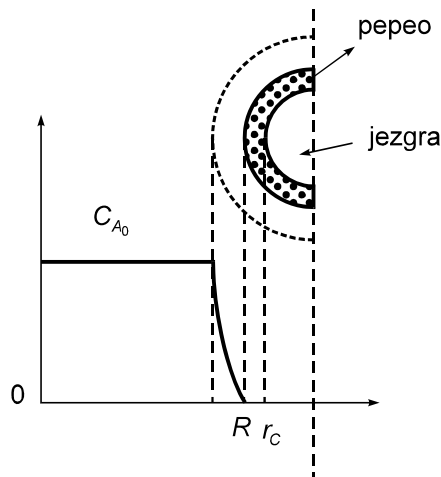
Međufazna difuzija je spor proces

Reakcija između fluida i krutine može se predložiti općim stehiometrijskim izrazom



Smanjenje ili povećanje volumena krutine za vrijeme reakcije treba uzeti u obzir, a to je moguće nalaženjem veze između promjene polumjera čestice i stehiometrijskih odnosa reakcije.

Na slici 14. dan je shematski prikaz reakcije kada je međufazna difuzija najsporiji proces.



Slika 14. Model jezgre; difuzija kroz sloj fluida do površine netaknute jezgre je spor proces.

Difuzija kroz sloj "pepela" i kemijska reakcija u ovom slučaju su brzi procesi, tako da teoretski gledano, reaktanta A koji difundira iz fluidne faze nema na površini krutine, odnosno on odmah reagira na reakcijskoj površini jezgre, pa je tada

$$c_{A_0} - c_A^s = c_{A_0} = konst. \quad (3.11)$$

jer je površinska koncentracija c_A^s jednaka nuli.

To znači da je za vrijeme reakcije koncentracija reaktanta A stalna što pretpostavlja da je koncentracija tvari A stalna u masi fluida. Za vrijeme reakcije unutrašnja površina se netaknute jezgre smanjuje pa se kinetički model mora izvesti s obzirom na mjerljive veličine vanjske površine krute čestice.

Obično nije moguće određivati polumjer jezgre, r_c , za vrijeme reakcije. Međutim, kako je većina reakcija nepovratna, važno je vrijeme koje je potrebno da reakcija potpuno završi, tj. kada je $r_c = 0$.

Konačno vrijeme, uz uvjet da se volumen čestice ne mijenja, dano je izrazom

$$t_k = \frac{\rho_B R_0}{3bk_g c_{A_0}} \quad (3.12)$$

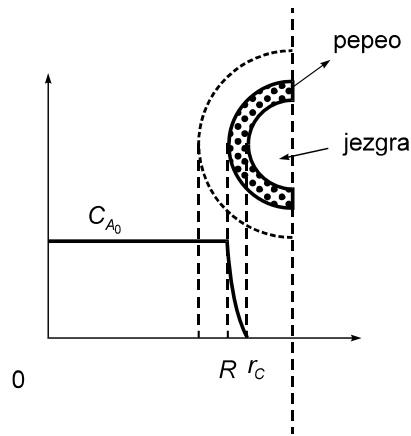
Iz jed. (3.12) se vidi da je vrijeme koje je potrebno da reakcija potpuno završi razmjerno s polumjerom čestice, R_0 i njenom gustoćom, ρ_B , a obrnuto razmjerno s koeficijentom prijenosa tvari, k_g , koncentracijom reaktanta A iz plinske faze i stehiometrijskim koeficijentom b . U praksi treba znati da će u ovom slučaju, kada je difuzija kroz granični sloj fluida do površine krutine vrlo spora, reakciju moći ubrzati bilo smanjenjem promjera krutog reaktanta, bilo promjenom hidrodinamike strujanja fluida oko čestice, o čemu je bilo govora u općim razmatranjima o međufaznoj difuziji. Objekti ove značajke uveliko se koriste kod projektiranja modernih postrojenja za izgaranje krutih goriva.

Difuzija kroz sloj "pepela" je spor proces

Jed. (3.4) se može pojednostavniti ako se pretpostavi da je difuzija kroz sloj pepela mnogo brža od pomicanja reakcijske površine prema unutrašnjosti krute čestice. Kako se može pokazati, Bischoff (1965), to je točno ako vrijedi omjer

$$\frac{c_A^s}{c_{As}} \leq 10^{-3} \quad (3.13)$$

a što se u praksi redovito postiže ako je reaktant iz fluidne faze plin. U slučaju kapljevine kao reaktanta vrijednost omjera ne postiže se često. Na slici 15 shematski je prikazana reakcija za slučaj difuzije kroz sloj pepela kao najsporijeg procesa.



Slika 15. Reakcija fluid – krutina; difuzija kroz sloj pepela je spor proces

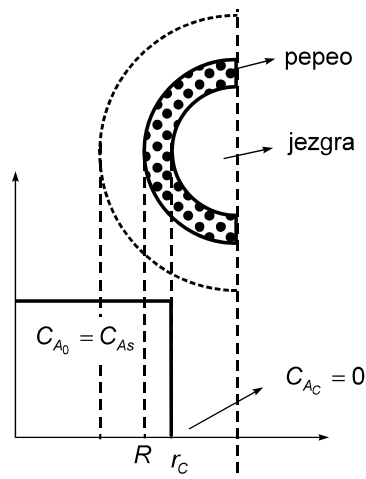
Iz jed. (3.4) može se izračunati vrijeme koje je potrebno da reakcija dođe do kraja, tj. kada je $r_c = 0$.

$$t_k = \frac{\rho_B R_0^2}{6bD_e c_{A_0}} \quad (3.14)$$

Iz ovog se izraza vidi, za razliku od prethodnog slučaja, jed. (3.12) da je vrijeme potpune reakcije proporcionalno s kvadratom polumjera čestice.

Kemijska reakcija je spor proces

Na slici 16 shematski je prikazana reakcija između fluida i krutine kada je kemijska reakcija spor proces u usporedbi s prijenosom tvari do površine čestice i difuzijom reaktanta iz fluida kroz sloj pepela do netaknute jezgre. Međutim, ovdje treba spomenuti pretpostavku koja se odnosi na brzinu difuzije kroz netaknutu jezgru čestice. Ta difuzija mora biti znatno sporija od kemijske reakcije na površini jezgre kako bi se osnovna predodžba modela jezgre mogla zadržati. Naime, kada bi difuzija kroz netaknutu jezgru bila brza ili usporediva s brzinom kemijske reakcije, model jezgre izgubio bi smisao i prešao u model kontinuirane reakcije.



Slika 16. Reakcija između fluida i krutine; kemijska reakcija je spor proces

Prema tome, ako je kemijska reakcija spora i odigrava se na površini netaknute jezgre, brzina nestajanja krutog reaktanta bit će jednaka brzini te kemijske reakcije. odnosno, ako se želi naći vrijeme potpune reakcije,

$$t_k = \frac{\rho_B R}{bc_{A_0}^n} \left(\frac{1}{3k_g} + \frac{R_0}{6D_e} + \frac{1}{\rho_B k_s} \right) \quad (3.15)$$

Na kraju općih razmatranja koja vrijede za kinetička istraživanja u skupini nekatalitičkih reakcija između fluida i krutine, istaknimo kako pojedini procesni uvjeti utječu na brzinu reakcije.

Utjecaj temperature

Općenito, brzina kemijske reakcije mnogo je osjetljivija na promjenu temperature od brzina prijenosa tvari, odnosno difuzije. Prema tome, mjereći brzinu reakcije na različitim temperaturama moguće je naći oblik temperature zavisnosti brzine i prema tome zaključiti koji će proces najviše utjecati na ukupnu brzinu, odnosno koji je proces najsporiji. Približno linearno povećanje ukupne brzine s porastom temperature govori da su procesi prijenosa tvari spori, dok eksponencijalna zavisnost ukazuje da je kemijska reakcija spora.

Vrijeme reakcije

Ako su reakcije nepovratne, moguće je teoretski izračunati zavisnost konverzije krutog reaktanta o vremenu (trajanju) reakcije. Međutim, uslijed sličnosti oblika dobivenih krivulja za slučajeve kada su difuzija kroz pepeo i kemijska reakcija spori, rezultati eksperimenta nisu dovoljno pouzdani.

Veličina čestica

Iz jed. (3.12), (3.14) i (3.15) vidi se da je vrijeme koje je potrebno da reakcija dođe do kraja (uz pretpostavku da su reakcije nepovratne), za slučajeve kada je jedan od procesa vrlo spor, različito proporcionalno s polumjerom krute čestice. Na osnovi tih jednadžbi mogu se naći omjeri vremena za koje se postižu iste konverzije, a uz različite polumjere čestica. Prema tome, odgovarajućim eksperimentima uz različite veličine čestica, uz inače identične uvjete, može se zaključiti o mjerodavnom procesu koji kontrolira ukupnu brzinu.

Pepeo

U mnogim nekatalitičkim reakcijama između fluida i krutine nastaje čvrsti, ali porozni pepeo ili šljaka oko krute čestice. U tim se slučajevima može isključiti međufazna difuzija kao najsporiji proces. Razlikovanje prijenosa tvari kroz granični sloj od prijenosa kroz sloj pepela može se postići i s promjenom brzine strujanja fluida oko krutih čestica. Ako je prijenos tvari kroz pepeo mjerodavan, odnosno spor proces, ukupna brzina neće se mijenjati s promjenom brzine strujanja fluida oko čestice.

3.5. KINETIKA REAKCIJA PLIN – KAPLJEVINA

Reakcije u heterogenom sustavu između plina i kapljevine česte su u industrijskoj praksi, a mnoge imaju i izuzetnu važnost. Neki primjeri značajnih reakcija navedeni su u tablici 3.2.

Tablica 3.2. Primjeri reakcija između plina i kapljevine

Osnovni sustav	Primjeri reakcija
Absorpcija kiselih plinova	<ul style="list-style-type: none">- SO₃ u razrijeđenoj sumpornoj kiselini- NO_x u vodi- Uklanjanje CO₂ i H₂S iz zemnog plina absorpcijom iz lužina
Oksidacija organskih spojeva kisikom iz zraka	<ul style="list-style-type: none">- Oksidacija viših parafina u masne kiseline- oksidacija etena u acetaldehid- oksidacija kumena- oksidacija p-ksilena u tereftalnu kiselinu
Kloriranja	<ul style="list-style-type: none">- kloriranje benzena;- kloriranje acetilena u tetrakloreтанu
Alkiliranje	<ul style="list-style-type: none">- alkilacija benzena etenom
Druge reakcije	<ul style="list-style-type: none">- sulfoniranje dodecilbenzena sa SO₃- nitriranje glicerola- polimerizacija olefina u organskim otapalima

Kemijska reakcija između plina i kapljevine u najvećem broju slučajeva odigrava se u masi kapljevine. Plinoviti reaktant mora se prvo otopiti u kapljevini da bi zatim mogao reagirati s reaktantom koji se u njoj nalazi. U stvari, te reakcije možemo promatrati kao absorpciju plinova uz koju se odigrava i kemijska reakcija. Reaktori za provedbu ovih reakcija obično su istog oblika kao i uređaji za fizičku absorpciju. Klasični su tipovi reaktor s mjehurićima te kolone s prokapnim tijelima.

Ukupna brzina reakcija zavisit će o brzini prijenosa reaktanta iz plinske faze do granične površine plin - kapljevina, faznoj ravnoteži koja je dana Henryjevim zakonom raspodjele, o brzini prijenosa otopljenog reaktanta iz plinske faze kroz granični sloj kapljevine, brzini prijenosa reaktanta iz kapljevite faze te o samoj brzini kemijske reakcije.

Poznato je da je difuzija u plinovima mnogo brža (za oko $10^3 - 10^4$) od difuzije u kapljevina pa prema tome otpor prijenosu tvari sa strane plinske faze obično nema većeg značenja, izuzev kod ekstremno brzih reakcija. Nasuprot tome, uz difuziju otopljenog plina kroz sloj kapljevine obično je prisutna i istovremena kemijska reakcija. Obzirom na ove činjenice kinetička analiza usmjerena je većinom na rješavanje problema istovremene difuzije i reakcije plina otopljenog u kapljevini. Na kinetičku analizu značajno utječe i makrokinetika unutar reaktorskog prostora te hidrodinamika strujanja plina i kapljevine, odnosno miješanje pojedinih faza.

Da se dođe do odgovarajućeg kinetičkog modela ukupne brzine potrebno je promotriti sve pojedinačne procese koji se mogu odigravati u reakcijskom putu, a to su:

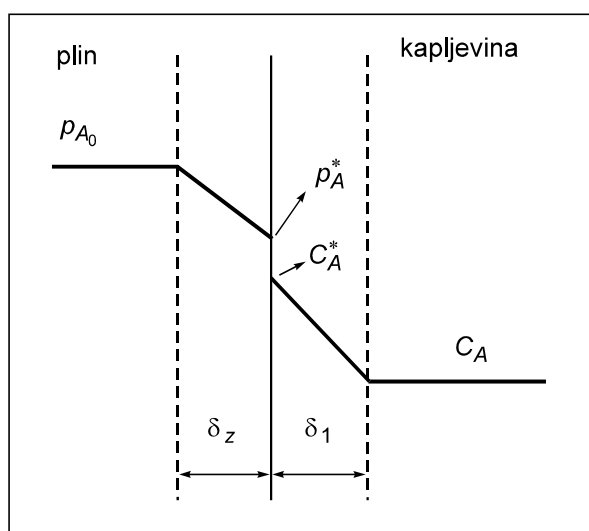
- difuzija reaktanta iz plinske faze do granične površine plin – kapljevina,
- fazna ravnoteža, odnosno topljivost plina u kapljevini,
- difuzija otopljenog plina kroz granični sloj kapljevine u masu kapljevine,
- difuzija reaktanta iz kapljevite faze do reakcijskog prostora ili površine.

Prijenos plina do kapljevine je fizički proces i na njega se ne može utjecati kemijskom reakcijom. Samo za neke primjere vrlo brzih reakcija, otpor kroz granični sloj plina kontrolira ukupnu brzinu, pa se cijeli sustav može smatrati kao absorpcija jako topivih plinova. Međutim, u većini slučajeva, najsporiji (kontrolirajući) proces je difuzija kroz granični sloj kapljevine. Utjecaj kemijske reakcije na absorpcijsku ravnotežu obično se karakterizira tzv. "značajkom povećanja" (eng. *enhancement factor*) koji je općenito dan izrazom

$$E_n = \frac{\text{ukupna brzina}}{\text{brzina abs. bez kem. reakcije}} \quad (3.16)$$

3.5.1. Ravnoteža plin - kapljevina

Brzina molekula u plinskoj fazi na uobičajenim temperaturama od 25 do 200 °C dovoljno je velika da bi se na međufaznoj površini plin - kapljevina ravnotežni uvjeti postigli u trenutku. Međutim, ravnotežno zasićenje unutar kapljevite faze s komponentom iz plinske faze zahtijeva određeno vrijeme zbog svladavanja difuzijskog otpora. Postoji niz teorija, odnosno predodžbi o tome kako se zasićuje kapljevina otopljenim molekulama plina. Najjednostavnija je teorija graničnog sloja. Osim te teorije postoje i druge koje bolje odražavaju fizičku sliku, ali i one vode u biti do istih zaključaka o utjecaju pokretačke sile (koncentracijskog gradijenta) u kapljevitoj fazi na prosječnu brzinu prijenosa tvari, odnosno absorpcije. Na slici 17 prikazana je absorpcija prema modelu graničnog sloja.



Slika 17. Absorpcija tvari A iz plinske u tekuću fazu prema modelu graničnog sloja

Uz pretpostavku da nema kemijske reakcije i da se fazna ravnoteža postiže trenutačno, brzina absorpcije reaktanta A dana je izrazom

$$N_A = k_g a (p_{A_0} - p_A^*) = k_l a (c_A^* - c_A) \quad (3.17)$$

gdje su k_g i k_l koeficijenti prijenosa tvari sa strane plina, odnosno kapljevine, a je međufazna površina, p_A^* i c_A^* su ravnotežni pritisak, odnosno koncentracija na granici faza dok su p_A i c_A parcijalni pritisak reaktanta A u plinskoj fazi, odnosno njegova koncentracija u kapljevini. Prema klasičnom modelu graničnog sloja, Whitman (1923), pretpostavlja se da je sav otpor prijenosu tvari sadržan u mirujućem graničnom sloju kapljevine, kroz koji se prijenos tvari odigrava molekularnom difuzijom. Prema tome je molni fluks tvari, odnosno brzina absorpcije prema teoriji graničnog sloja dan izrazom

$$N_A = \frac{D_A}{\delta} (c_A^* - c_A) \quad (3.18)$$

gdje je D_A difuznost tvari A, a δ je debljina graničnog sloja. Prema tome je

$$k_l = \frac{D_A}{\delta} \quad (3.19)$$

Hidrodinamika je uzeta u obzir kroz debljinu graničnog sloja koji je funkcija geometrije, fizičkih svojstava i miješanja.

Zavisnost koncentracije otopljenog plina o parcijalnom pritisku u plinskoj fazi dana je, Henryjevim zakonom raspodjele

$$p_A^* = H_A c_A^* \quad (3.20)$$

Zavisnost Henryjeve konstante o temperaturi dana je izrazom, slično kao za konstantu brzine reakcije (Arrhenius),

$$\frac{d \ln H_A}{dT} = \frac{\Delta H_{A(sol)}}{R_g T^2} \quad (3.21)$$

gdje je $\Delta H_{A(sol)}$ entalpija otapanja plina u kapljevini. Henryjev zakon dobro se može primijeniti na inertne plinove, odnosno one koji ne reagiraju s kapljevinama kao što su N_2 , O_2 , CO , CH_4 u vodi ili nekim drugim otapalima. Plinovi koji reagiraju uz otapanje (npr., CO_2 i NH_3 u vodi), imaju točno određene konstante ravnoteže iz kojih se mogu izračunati ravnotežne koncentracije.

Iako je teorija graničnog sloja hipotetski model, korisna je kao osnovna zorna predodžba o procesima prijenosa tvari. Međutim, eksperimentalno je nađeno da k_l nije neposredno proporcionalan s difuzivitetom već varira s drugim korijenom od D_A . Ta se činjenica bolje objašnjava teorijom *penetracije* (*Surface - Renewal Model*). U osnovi te teorije leži predodžba o povremenoj izmjeni elementarnih (diferencijalnih) volumena kapljevine na graničnoj površini s onima iz mase kapljevine. Za vrijeme boravka takvog elementa na površini, zasićuje se s tvari iz plinske faze, odnosno absorbira. Brzina absorpcije je prema tome funkcija vremena izlaganja tih volumena na površini, te je na početku vrlo brza a opada s vremenom. Prema originalnoj teoriji, Higbie (1935), pretpostavlja se da je svaki element volumena na površini jednako dugo vremena prisutan prije nego se zamijeni s volumenom iz unutrašnjosti. Koeficijent prijenosa tvari dan je tada izrazom

$$k_l = 2 \sqrt{\frac{D_A}{t\pi}} \quad (3.22)$$

gdje je t vrijeme izlaganja volumena na površini.

Prema novijoj teoriji, Danckwerts (1955), vrijeme zadržavanja na površini nije identično za sve volumene već postoji raspodjela vremena zadržavanja, odnosno određena vjerojatnost. Tada je koeficijent prijenosa tvari dan izrazom

$$k_l = \sqrt{D_A s} \quad (3.23)$$

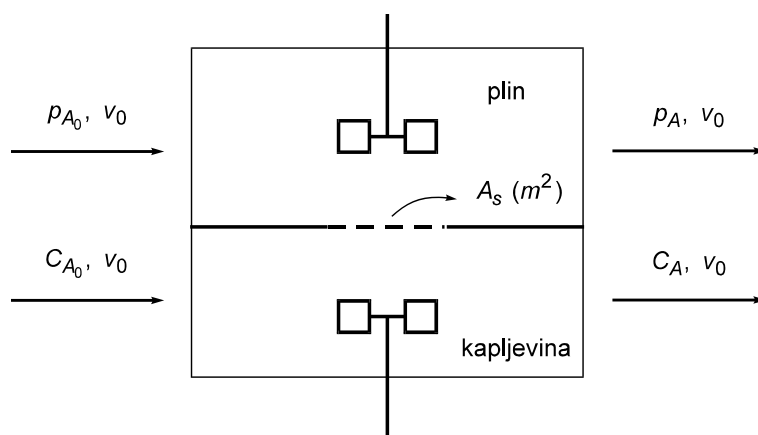
gdje je s promjenljivi parametar kojim se označava frekvencija izmjene volumena na površini.

Na ukupnu brzinu reakcije između plina i kapljevine utječu brzine kako fizičkih procesa prijenosa tvari, uglavnom apsorpcije, tako i same kemijske reakcije. Tako se može ukupni proces smatrati apsorpcijom koja je ubrzana kemijskom reakcijom ili pak kemijskom reakcijom koja je usporena apsorpcijom. S obzirom na brzinu pojedinog procesa prijenosa tvari (difuzija sa strane plina i strane kapljevine), te brzinu same kemijske reakcije, ukupna brzina bit će uvjetovana najsporijim procesom. Proces je općenito brz ako se kemijska reakcija odigrava unutar graničnog sloja kapljevine, umjerene je brzine ako se kemijska reakcija odigrava djelomično i unutar mase kapljevine a vrlo spor ako se kemijska reakcija odigrava pretežno unutar mase kapljevine.

Iz gornjih se razmatranja može uočiti da postoji velik broj mogućih kinetičkih područja koja su definirana relativnim brzinama kemijske reakcije i prijenosa tvari kroz granične slojeve (ako predodžbu o načinu odigravanja reakcija u sustavima plin - kapljevina zadržimo na teoriji graničnog sloja). Potrebno je najprije utvrditi odgovarajuće reakcijsko područje i tada računski odrediti pojedine parametre (k , k_l , k_g , a). Osnovni zahtjev pri tome je postizavanje stacionarnih uvjeta jer su i navedeni kinetički modeli ukupne brzine izvedeni uz tu pretpostavku. Eksperimenti se izvode u protočnim reaktorima integralnog tipa uz strujanje faza što je moguće bliže idealnom. Iz tih se podataka mogu dalje testirati razni kinetički modeli oblika

$$r_{A_u} a = f(p_A, k_l, k_g, c_A^*) \quad (3.24)$$

Određivanje kinetičkih modela prave kemijske reakcije zahtijeva provedbu eksperimenata uz posebne uvjete u kojima će se moći zanemariti utjecaji prijenosa tvari kroz sloj plina i kroz sloj kapljevine ili će biti poznati. Jedan takav idealizirani reaktor prikazan je na slici 18.



Slika 18. Eksperimentalni reaktor za istraživanje kinetike reakcija plin – kapljevina

U takvom reaktoru postigla bi se homogenost plinske i kapljevite faze, uz mogućnost nezavisnog istraživanja utjecaja miješanja na pojedinu fazu. Isto tako, postigla bi se definirana površina slobodne kapljevine koja bi se mogla mijenjati po volji. Koncentracije i vrijeme kontakta faza mogle bi se mijenjati promjenom ulaznih protoka. Međutim, u praksi se mnogo češće koriste drugi tipovi reaktora kod kojih je promjena sastava izlaznog plina značajnija i koji su konstruktivno jednostavniji.

U osnovi, eksperimentalnim istraživanjima potrebno je utvrditi kinetičko područje, kinetički model ukupne brzine koji vrijedi za to područje, neki put kinetički model kemijske reakcije, a također i fizičke konstante koje se neki put određuju i nezavisnim mjerenjima. Osnovni fizički parametri koji određuju brzine prijenosa su zadržka plina (eng. *gas hold-up*), međufazna površina i koeficijenti prijenosa tvari, k_l i k_g . Ti se parametri mogu određivati i fizičkim metodama, npr. prolazom svjetla i odrazom, fotografski, električki i elektrokemijski, kao i kemijskim metodama koje se osnivaju na mjerenju brzina apsorpcije uz kemijsku reakciju s poznatom kinetikom te uz točno određenu graničnu površinu faza i poznate reakcijske uvjete.

4. KINETIČKA ANALIZA I EKSPERIMENTALNE METODE

4.1. UVOD

Opće metode kinetičkih istraživanja identične su za provjeru kinetičkih modela reakcija u homogenim kao i reakcija u heterogenim sustavima. Kinetički model kemijske reakcije je matematički izraz koji izražava vezu između brzina kemijske reakcije i reakcijskih veličina stanja i parametara, i gotovo bez izuzetaka se određuje na osnovi eksperimentalnih kinetičkih istraživanja.

Prvo je važno odabirati najbolje prilagođenih funkcijskih oblika matematičke zavisnosti brzine reakcije o reakcijskim veličinama stanja. To znači, npr., u slučaju reakcija u homogenim sustavima potrebno je naći vezu između brzine reakcije te koncentracije sudionika i temperature kao bitnih veličina reakcijskog sustava. Reakcije u heterogenim sustavima obično zahtijevaju složenije modele u kojima se mora naći veza između brzine reakcije i nekih drugih procesa, npr. s prijenosom tvari ili adsorpcijom. Drugim riječima, potrebno je između više predloženih modela izabrati, prema određenim kriterijima, najbolji.

Drugi cilj kinetičkog eksperimenta se ostvaruje kroz numeričko određivanje pojedinih konstanti (parametara) u kinetičkim modelima (koje su konstante općenito samo uz određene uvjete reakcije). To su npr. konstanta brzine, energija aktivacije i Arrheniusova značajka te konstanta ravnoteže u kinetičkim modelima reakcija u homogenim sustavima. U modelima za reakcije u heterogenim sustavima postoji obično veći broj potrebnih konstanti čije se brojčane vrijednosti trebaju odrediti npr. koeficijenti difuzije i prijenosa tvari, razne bezdimenzijske značajke itd. Naravno, broj konstanti zavisi od konkretnog reakcijskog sustava. Za numeričko određivanje konstanti u modelima koriste se općenito mnogobrojne metode za *procjenu parametara*.

S obzirom na izvedbu kinetičkog eksperimenta, pojavljuju se dva problema. Prvi problem vezan je uz izbor eksperimentalne aparature, odnosno reaktora u kome se namjerava istraživati kinetika određene reakcije. Drugi problem se pojavljuje u vezi s interpretacijom rezultata eksperimenata, što se većinom svodi na izbor "najboljeg" modela prema nekom kriteriju odlučivanja, te na procjenu parametara, odnosno konstanti u modelima. To je opet vezano uglavnom uz primjenu raznih numeričkih metoda koje su zadnjih godina našle ogromnu primjenu zahvaljujući razvoju elektroničkih računala. Oba problema su zajednička bilo da se radi o kinetičkim eksperimentima u homogenim bilo u heterogenim sustavima.

Izbor eksperimentalnog reaktora

Kinetički član, odnosno brzina reakcije nalazi se u svim reaktorskim modelima, te se uz poznavanje svih ostalih članova u modelu, odnosno bilančnim jednadžbama, može neposredno odrediti. Prema tome, u principu, bilo koji tip reaktora može poslužiti kao eksperimentalni uređaj u kinetičkom eksperimentu. Reaktorski modeli idealnih reaktora (kotlasti, cijevni i PKR) odraz su jednostavne predodžbe o reaktorskom sustavu, npr., pretpostavka o idealnom strujanju ili miješanju. U njima su pojedini članovi vrlo jednostavno povezani, no bitno je pitanje, da li se ta jednostavnija predodžba može u stvarnom eksperimentu i potvrditi. Iz reaktorskih modela tri osnovna tipa idealnih reaktora, brzina reakcije se može izraziti prema jednadžbama

$$\text{Kotlasti reaktor} \quad r_A = f(c_A, T) = -\frac{dc_A}{dt} = c_{A_0} \frac{dX_A}{dt} \quad (4.1)$$

Reaktorski model kotlastog reaktora, jed. (4.1) vrijedi uz pretpostavku, odnosno uvjet da je miješanje idealno, da je reaktor izoterman i da je volumen reakcijske smjese stalan. Prva dva uvjeta općenito nije teško zadovoljiti, pogotovo kod laboratorijskih veličina reaktora. Promjenu volumena i (ili) gustoće neki put se ne može spriječiti, odnosno zanemariti no uz relaciju koja povezuje značajku proširenja s koncentracijom ili konverzijom i to je moguće ispuniti. Neki put se upravo promjena volumena ili tlaka može koristiti kao metoda praćenja napredovanja reakcije.

Kotlasti reaktor pogodan je za istraživanje kinetike u kapljevitoj fazi. Vrijeme kao nezavisna varijabla može se mjeriti s vrlo velikom točnošću, dok je mjerenje koncentracije (ili druge veličine koja je s njom vezana), ograničeno točnošću analitičkih metoda. Treba napomenuti da se iz jednog provedenog eksperimenta može dobiti mnogo mjernih točaka (moguć je digitalni ili analogni zapis), mjerenjem koncentracija u različitim vremenima trajanja reakcije.

S druge strane, kotlasti reaktor općenito nije pogodan za istraživanje kinetike u plinskoj fazi, te reakcija na visokim pritiscima i temperaturama. Razlog je uglavnom u izvedbi aparature koja mora biti tada znatno složenija. Također nije pogodan za istraživanje kinetike složenih reakcija kod kojih nastaje niz međuprodukata.

$$\text{Cijevni reaktor} \quad r_A = f(c_A, T) = -\frac{dc_A}{d\tau} = C_{A_0} \frac{dX_A}{d\tau} \quad (4.2)$$

Osnovni zahtjev koji se postavlja pred eksperimentalni cijevni reaktor je što bolje približenje idealnom strujanju i izotermnom načinu rada. Idealno strujanje je uvijek samo aproksimacija realnog strujanja, a odstupanja od te idealne predodžbe mogu se zanemariti u pojedinim situacijama. Odstupanje od idealnog strujanja moguće je ocijeniti nezavisnim pokusima određenim metodama i na temelju te procjene odlučiti da li model idealnog cijevnog reaktora može vrijediti ili ne. Neki put je pogodno za kinetičke eksperimente u homogenoj fazi koristiti cijevni reaktor koji je ispunjen poroznim inertom čija prisutnost vodi do jednolikog rasporeda brzina po presjeku, a također je bolji i radijalni prijenos topline.

Prijenos topline u ili iz reakcijske smjese predstavlja značajniji problem kod primjene cijevnog reaktora za reakcije koje su izrazito egzotermne ili endotermne. Naime, tada dolazi do nejednolikog rasporeda temperature i po dužini i po promjeru reaktora što opet uvjetuje netočne rezultate ako se primijeni jednostavna pretpostavka o izotermnosti. Smanjenjem promjera eksperimentalnog reaktora može se taj problem ublažiti, ali ipak ostaje uvijek prisutan u određenoj mjeri. Uvjetu stacionarnosti općenito nije teško udovoljiti.

Kao prednost za primjenu cijevnog reaktora treba spomenuti na prvom mjestu jednostavnost aparature izvedbe, bez mehaničkih pokretnih dijelova te sličnost samog reaktora s proizvodnom jedinicom. Uglavnom, pogodan je za istraživanje kinetike u plinskoj i kapljevitoj (ako viskozitet nije prevelik) fazi na višim tlakovima i temperaturama. Moguće je ostvariti vrlo kratko vrijeme kontakta u samom reaktoru. Od mana treba navesti prvenstveno one koje su spomenute s obzirom na neidealnost strujanja i teže postizavanje izoternog rada. Jedan kinetički eksperiment daje samo jednu mjernu točku ako se određuje koncentracija (ili s njom vezana veličina) na izlazu iz reaktora u stacionarnom radu.

PKR reaktor
$$r_A = f(c_A, T) = \frac{c_{A_0} - c_A}{\tau} = c_{A_0} \frac{X_A}{\tau} \quad (4.3)$$

Sva tri osnovna zahtjeva koja proističu iz modela idealnog PKR reaktora mogu se u većini slučajeva dobro ispuniti, a to su stacionarnost i izotermnost rada te idealno miješanje. Prema tome, PKR reaktor je vrlo dobar izbor za eksperimentalni reaktor u kinetičkim istraživanjima, kako u homogenim tako i u heterogenim sustavima zbog matematički jednostavnije obrade dobivenih rezultata. U homogenim sustavima češće se koristi za reakcije u kapljevitoj fazi. Od mana treba svakako spomenuti složeniju aparativnu izvedbu u usporedbi s cijevnim pa i kotlastim reaktorom.

U stacionarnom radu jednim kinetičkim eksperimentom može se dobiti jedna mjerna točka no danas se koristi češće PKR reaktor u nestacionarnom radu iz kojeg se tada iz jednog eksperimenta može dobiti veći broj podataka. PKR reaktor pogodan je općenito za kinetičke eksperimente složenih reakcija.

Iz ovih se jednadžbi vidi da je brzina reakcije u idealnom kotlastom reaktoru funkcija samo koncentracije i tekućeg vremena, dok je u cijevnom i PKR reaktoru funkcija koncentracije i prostornog vremena. Prema tome, koncentracija je matematički gledano zavisna varijabla dok su vrijeme i prostorno vrijeme nezavisne varijable. U kinetičkom eksperimentu se prema tome mjeri koncentracija u pojedinim reakcijskim vremenima (kotlasti reaktor) ili za neka prostorna vremena (cijevni i PKR reaktor). Treba odmah napomenuti da se umjesto ovih varijabli mogu koristiti i druge veličine koje su jednoznačno vezane s koncentracijom ili prostornim vremenom (npr., konverzija, molni protok, broj molova, težinsko vrijeme itd.).

Izbor kinetičkog modela

Izborom odgovarajućeg eksperimentalnog reaktora, određena je i funkcijska zavisnost između brzine reakcije i reaktorskih veličina stanja i parametara, odnosno zadan je reaktorski model. Međutim, da se odredi kinetički model potrebno je naći funkcijsku zavisnost brzine reakcije o reakcijskim veličinama stanja, odnosno, treba naći zavisnost brzine reakcije o koncentraciji i brojčanu vrijednost konstante. Posebnim se eksperimentima nalazi zavisnost brzine reakcije o temperaturi.

Kako kinetički model nije poznat, to se on uvijek mora pretpostaviti i na osnovi kinetičkih eksperimenata potvrditi ili odbaciti. Kažemo da se kinetički model provjerava ili testira s eksperimentalnim rezultatima. Kinetički model koji se unaprijed pretpostavlja izvodi se bilo na osnovi poznatog mehanizma reakcije ("mehanistički model") ili se jednostavno pretpostavi određena matematička funkcija koja bi mogla dobro zadovoljiti eksperiment ("empirijski model"). Na osnovi rezultata kinetičkih eksperimenata potrebno je pogodnim metodama analize dobiti odgovore na dva problema i to:

- Odabrati "najbolji" model na osnovi nekog prihvaćenog kriterija između više mogućih (pretpostavljenih) i
- Izračunati brojčane vrijednosti konstanti (procijeniti ih) u modelu koje će prema nekom prihvaćenom kriteriju najbolje zadovoljiti eksperimentalne podatke.
- Kinetička analiza reakcija u heterogenim sustavima je složenija jer uključuje i analizu utjecaja fizičkih procesa prijenosa tvari i topline, obično prije nego se pristupi izboru modela i procjeni parametara.
- Izbor "najboljeg" modela nije jednostavan zadatak niti je moguće dati jednoznačni kriterij za ocjenu dobrote izbora. Kriterij ne mora biti identičan onom koji dovodi do najveće točnosti s kojom su izračunati parametri u pojedinim modelima. Umjesto zaključka može se naglasiti sljedeće:
- Između više predloženih modela bolje je koristiti jednostavniji model s manje parametara, ako je točnost procjene podjednaka te ako to dozvoljava fizička slika o reakcijskom putu;
- Ako je model izveden na osnovi poznavanja mehanizma reakcije, ima prednost pred empirijskim modelom;
- Empirijski model je pogodan i koristi se za dimenzioniranje reaktora u uvjetima pod kojima su provedeni i eksperimenti. To znači da promjenom reakcijskih uvjeta ne možemo biti sigurni u valjanost empirijske korelacije niti brojčane vrijednosti konstanti.

4.2. METODE PROCJENE PARAMETARA

4.2.1. Integralna metoda

Bit integralne metode analize u procjeni parametara je u analitičkom rješavanju diferencijalnih ili algebarskih jednačbi koje se dobiju uvrštenjem kinetičkog u reaktorski model. To rješenje uz odgovarajuće početne i/ili rubne uvjete u stvari je model kojim se testiraju eksperimentalni podaci nekom od mnogih metoda linearne ili nelinearne regresije uz srednje kvadratno odstupanje kao kriterij točnosti. Postupak integralnom metodom započinje uvrštenjem pretpostavljenog kinetičkog modela umjesto naznačene brzine reakcije u reaktorski model, te rješavanjem dobivenih diferencijalnih ili algebarskih jednačbi. Postupak se može sažeti u nekoliko koraka:

1. Pretpostavi se empirijski ili mehanistički kinetički model, odnosno funkcija oblika:

$$r_A = kf(c_i) = kc_A^a c_B^b c_C^c \dots \quad (4.4)$$

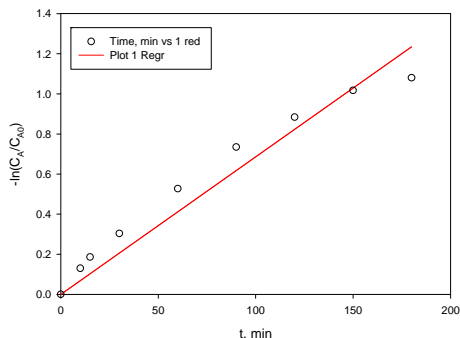
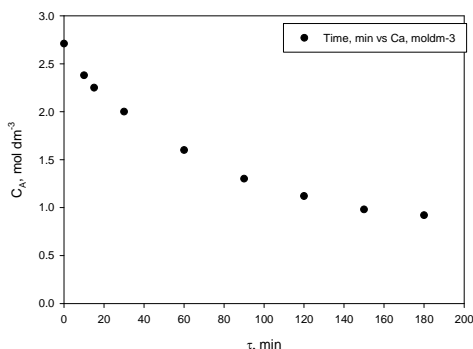
2. Kinetički model se uvrštava u reaktorski model eksperimentalnog reaktora (jed 4.1, 4.2 ili 4.3)
3. Dobivene diferencijalne, odnosno algebarska jednačba rješava se **analitički**.
4. Eksperimentalne vrijednosti, odnosno parovi $c_A - t$ ili $c_A - \tau$, moraju zadovoljavati rješenja tih jednačbi uz neki kriterij točnosti. Slaganje eksperimentalnih rezultata s modelom može se provesti raznim numeričkim metodama linearne i nelinearne regresije. U slučaju linearne zavisnosti instruktivan je vrlo efikasan grafički test na pravac.

Za kriterij točnosti slaganja uzima se obično korijen srednjeg kvadratnog odstupanja između eksperimentalnih vrijednosti zavisne varijable (koncentracije ili konverzije) i onih izračunatih po modelu. Koeficijent korelacije koristi se kao mjera slaganja za linearnu zavisnost. Neki put se model (rješenje diferencijalne ili algebarske jednačbe) linearizira kako bi se koristile jednostavnije metode linearne regresije.

Integralna metoda prvenstveno je pogodna u slučajevima kada se dobivene diferencijalne ili algebarske jednačbe mogu riješiti analitički, a to se obično odnosi na jednostavne kinetičke modele pojedinačnih reakcija.

Primjer: Na najjednostavnijem primjeru provedbe kinetičkog eksperimenta u kotlastom reaktoru pokažimo testiranje kinetike reakcije prvoga reda integralnom metodom

Zadane su eksperimentalne točke $c_A = f(t)$



$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} \text{ - reaktorski model KR}$$

$$r_A = kc_A \text{ - kinetički model 1.red}$$

Izjednačavanjem

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A$$

Diferencijalna jed. ima analitičko rješenje uz definirani početni uvije

$$t=0, c_A = c_{A0}$$

$$c_A = c_{A0} e^{-kt}$$

Gornja jednačba može se i integrirati

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A \int$$

$$\int_0^t k dt = \int_{c_{A0}}^{c_A} -\frac{dc_A}{c_A}, \text{ rješenje glasi } kt = -\ln \frac{c_A}{c_{A0}}$$

Ova jednačba predstavlja jednačbu pravca gdje je koeficijent smjera jednak rješenju odnosno konstanti brzine reakcije k

4.2.2. Diferencijalna metoda

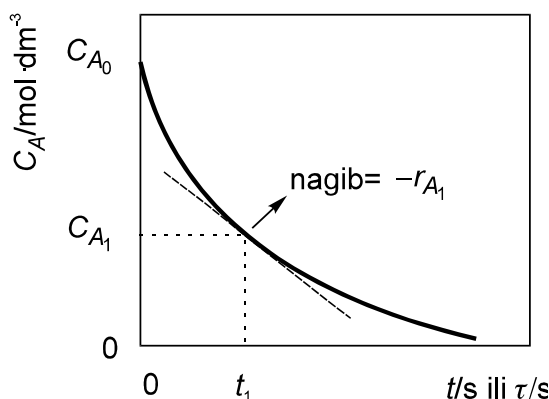
Postupak diferencijalnom metodom razlikuje se od integralne metode u tome što se pretpostavljeni kinetički model ne uvrštava u reaktorski model i ne rješava dobivena diferencijalna ili algebarska jednačba, već se za svaki eksperimentalni mjerni rezultat određuje brojčana vrijednost brzine reakcije, a na osnovi reaktorskog modela. Na taj način izračunate brzine reakcije su eksperimentalni podatak s kojim se ulazi u testiranje kinetičkog modela, jer je općenito

$$r_A = kf(c_i)$$

Na osnovi parova podataka $r_A - f(c_i)$ procjenjuju se tada konstante u modelu. Tako se u slučaju kotlastog reaktora, iz reaktorskog modela

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt}$$

vidi da je brzina reakcije u stvari derivacija koncentracije po vremenu, odnosno nagib tangente povučene na krivulju u točki koja se dobije iz odnosa $C_A - t$, slika 19.



Slika 19. Postupak procjene parametara diferencijalnom metodom; kotlasti ili cijevni reaktor

Brzine reakcije, odnosno derivacije, moraju se računati na osnovi eksperimentalnih rezultata. S obzirom na način računanja postoji nekoliko mogućnosti. Najjednostavniji, ali i najnetočniji način, je grafičko određivanje derivacija iz nagiba tangenata povučenih na krivulju koja se dobije povlačenjem kroz eksperimentalne točke. Očigledno da je taj postupak vrlo neprecizan jer se čine pogreške prilikom povlačenja "najbolje" krivulje od oka kroz eksperimentalne točke, a također je i subjektivna procjena određivanje nagiba tangente grafičkim putem. Druga je mogućnost koja također nije zadovoljavajuća, numerička procjena derivacija u eksperimentalnim točkama. Ako se podaci i malo rasipaju (odnosno ne leže dobro na krivulji) točnost naglo opada i dobivene se vrijednosti brzina reakcije ne mogu koristiti za testiranje modela. Treća je mogućnost, koja ima i najveću primjenu, nalaženje neke funkcije koja se prema kriteriju srednjeg kvadratnog odstupanja najbolje slaže s eksperimentalnim podacima. Tada je lako analitički derivirati tu funkciju u zadanim (eksperimentalnim) točkama. Zavisnost koncentracije o vremenu (ili o prostornom vremenu) može se u većini slučajeva dobro aproksimirati nekom monotonom funkcijom (to je funkcija koja u promatranom intervalu nema minimuma niti maksimuma), npr. eksponencijalnom, logaritamskom, algebarskom itd.

U PKR reaktoru brzina se u svakoj eksperimentalnoj točki može izračunati direktno iz

$$r_A = \frac{C_{A_0} - C_A}{\tau}$$

Prema tome diferencijalna se metoda može koristiti kada su reaktorski modeli vrlo jednostavni, odnosno kada su to modeli "idealnih" reaktora. Nasuprot tome, prednost diferencijalne metode je u tome što kinetički model može biti vrlo složen, što je ujedno razlog da se ne može provesti integralna metoda analize jer se ne mogu analitički riješiti dobivene jednačbe.

Danas se klasična diferencijalna metoda analize rijetko koristi jer su općenito potrebna dva numerička postupka – računanje brzina na osnovi eksperimentalnih podataka i procjena parametara u kinetičkom modelu.

Primjer: Na najjednostavnijem primjeru provedbe kinetičkog eksperimenta u kotlastom reaktoru pokažimo testiranje kinetike reakcije prvoga reda diferencijalnom metodom

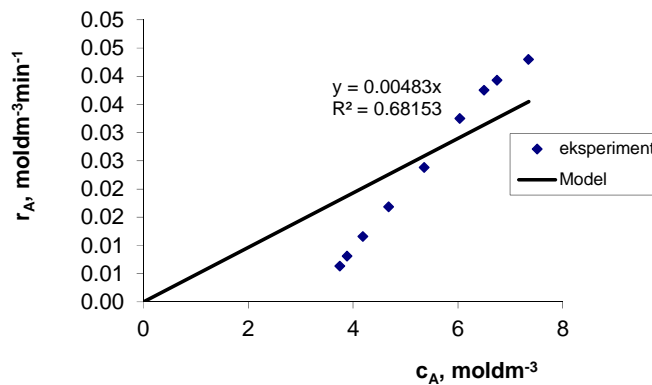
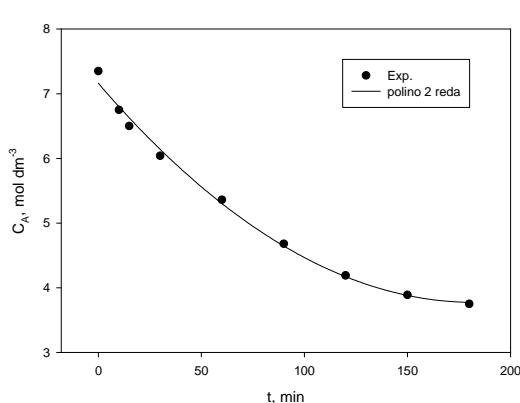
Prvi korak u diferencijalnoj metodi je određivanje brzine reakcije iz eksperimentalnih točaka $c_A=f(t)$ i izraza za brzinu reakcije iz reaktorskog modela u ovome slučaju kotlastog reaktora $r_A = -dc_A / dt$. Promijeniti ćemo aproksimaciju eksperimentalnih podataka analitičkom polinomnom funkcijom 2 reda.

$$c_A = at^2 + bt + c$$

deriviramo gornju funkciju po vremenu d/dt

$$\frac{dc_A}{dt} = 2at + b$$

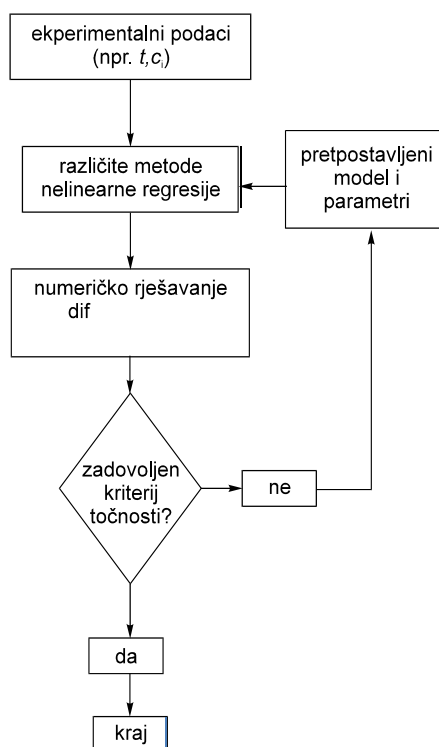
uvrštavanjem dobivamo brojčane vrijednosti za brzinu reakcije r_A



Uvrštavanjem izračunate brzine reakcije u kinetički model reakcije prvoga reda testiranje ma pravac $r_A = kc_A$ možemo iz koeficijenta smjera odrediti konstantu k .

4.2.3. Izmijenjena diferencijalna metoda (ID algoritam)

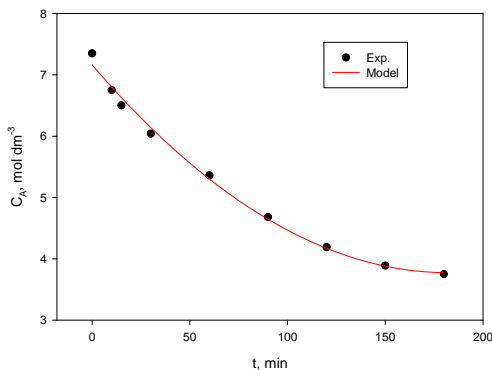
Bit je metode u istovremenim numeričkim postupcima procjene parametara i numeričkom rješavanju diferencijalnih (ili algebarskih) jednadžbi koje se dobiju uvrštavanjem pretpostavljenog kinetičkog modela u reaktorski model. Oba su postupka povezana u jedinstvenom računalnom programu. Prema tome, istovremeno se pretpostavlja funkcijski oblik kinetičkog modela te se zadaju ulazne (početne) vrijednosti parametara koji su sadržani u njemu a koji se procjenjuju. U tijeku postupka procjene parametara iterativno se numerički rješavaju bilančne jednadžbe koje vrijede za eksperimentalni reaktor. Shematski je ID algoritam prikazan na slici 20.



Slika 20. Algoritam za procjenu parametara u kinetičkom modelu izmijenjenom diferencijalnom metodom.

Primjer: Na najjednostavnijem primjeru provedbe kinetičkog eksperimenta u kotlastom reaktoru pokazimo testiranje kinetike reakcije prvoga reda ID algoritmom

Procjena parametara ID algoritmom započinje na sličan način kao i integralna metoda uvrštavanjem reaktorskog u kinetički model. Međutim s obzirom da je potrebno danu diferencijalnu jednadžbu riješiti numerički definira se početna vrijednost parametra k (k_0). Diferencijalna jednadžba se najčešće rješava numeričkom metodom Runge- Kutta IV. Dobivena rješenja $c_A=f(t)$ uspoređuju se s eksperimentalnim točkama i nakon toga se postupak ponavlja za neku drugu vrijednost parametra k dok se postigne zadovoljavajuće slaganje



$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} - \text{reaktorski model KR}$$

$$r_A = kc_A - \text{kinetički model 1.red}$$

Izjednačavanjem

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A$$

definira se početna vrijednost parametra k , k_0

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_0 c_A$$

Diferencijalna jednadžba se rješava numerički

RK IV metodom, nakon čega se iterativno mijenja

vrijednost parametra k dok se dobivena rješenja ne

slažu dovoljno dobro s eksperimentalnim

vrijednostima $c_A=f(t)$.

Kriterij slaganja eksperimenta i modela

Parametri u modelu se računaju uz određeni kriterij dobrote slaganja eksperimentalnih podataka s vrijednostima dobivenim prema modelu. Kao opće prihvaćeni kriterij koristi se korijen iz srednjeg kvadratnog odstupanja (eng. root mean square deviation) definiran izrazom

$$RMSD = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_1^N (\bar{y}_e - \bar{y}_t)^2} \quad (4.5)$$

gdje su normalizirane \bar{y}_e i \bar{y}_t eksperimentalne i teorijski izračunate vrijednosti određene zavisne varijable y . N je broj eksperimentalnih točaka. Različite su metode kojima se određuju vrijednosti parametara uz uvjet da srednje kvadratno odstupanje bude minimalno.

Usporedbom spomenutih metoda kinetičke analize eksperimentalnih podataka mogu se izvesti određeni zaključci koji ukazuju na prednosti, odnosno mane pojedine metode. Prije toga potrebno je naglasiti da današnja brza elektronička osobna računala omogućuju korištenje mnogih numeričkih postupaka koji bi ranije predstavljali ozbiljnu prepreku u primjeni metode.

Integralnom metodom dolazi se do analitičkog rješenja jednadžbi koje predstavljaju reaktorski model pa je prema tome omogućeno neposredno izračunavanje zavisnih varijabli (koncentracije npr.). U samoj metodi postoji samo jedan numerički postupak - procjena parametara. Osnovni je nedostatak metode u nemogućnosti analitičkog rješavanja složenijih reaktorskih modela.

Diferencijalna metoda zahtijeva numeričko ili analitičko nalaženje derivacija, odnosno brzina reakcija. Za analitičko deriviranje potrebno je prethodno naći odgovarajuću krivulju kojom se može aproksimirati eksperimentalna zavisnost varijabli (npr. koncentracija - vrijeme). Metoda je potpuno nepogodna u slučaju složenijih reaktorskih modela u kojima brzina reakcije nije jednostavno izražena kao kod "idealnih" modela, npr. laminarni, disperzijski i drugi modeli cijevnih reaktora. Općenito su potrebna dva numerička postupka - računanje brzina reakcija te procjena

parametara, zato je klasična diferencijalna metoda netočnija od integralne. Osim toga, ona je složenija i u nalaženju odgovarajućeg algoritma koji se uvijek mora prilagoditi konkretnom problemu, pa prema tome nije dovoljno općenita.

Izmijenjena diferencijalna metoda u jednom algoritmu ujedinjuje postupak procjene parametara s rješavanjem diferencijalnih ili algebarskih jednadžbi reaktorskog modela. Metoda je daleko najopćenitija jer se može primijeniti kako za jednostavne, tako i za složene kinetičke i reaktorske modele. Prilagodljivost metode posebice dolazi do izražaja kod složenih reaktorskih sustava (više istovremenih ili slijednih reakcija, neizotermni ili nestacionarni rad itd.).

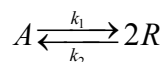
4.3. KINETIČKI EKSPERIMENT I MODELI POJEDINIH REAKCIJA

Objašnjeno je, da se kinetički eksperimenti trebaju voditi u eksperimentalnim reaktorima koji zadovoljavaju kriterije postavljene prilikom postavljanja modela idealnih tipova. Tada su reaktorski modeli najjednostavniji, a brzina reakcije zavisi od malog broja mogućih parametara.

Isto tako je moguće i reakcijski sustav, odnosno reakcijsku smjesu podesiti tako da se olakša naknadna računaska obrada. To se prvenstveno odnosi na njen sastav. Postoji nekoliko metoda koje to omogućuju, a bit će spomenute dvije, metoda početnih brzina i metoda suviška.

Metoda početnih brzina

Bit ove metode najbolje je pokazati primjerom. Pretpostavimo da reakcija ima stehiometrijsku jednadžbu



te odgovarajući kinetički model kojeg je potrebno provjeriti

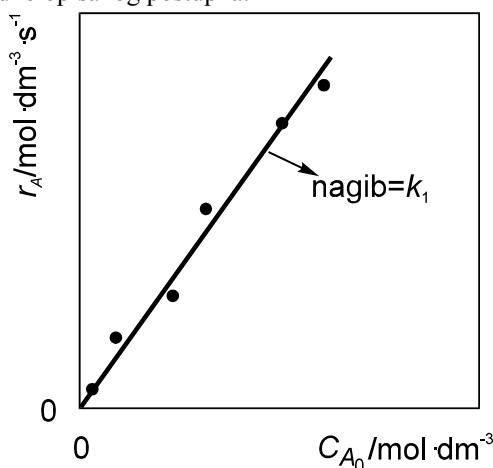
$$r_A = k_1 c_A - k_2 c_R^2 \quad (4.6)$$

Osnovno je u metodi početnih brzina da se brzina reakcije mjeri samo s malom promjenom koncentracija, tako da se tada povratna reakcija može zanemariti, odnosno

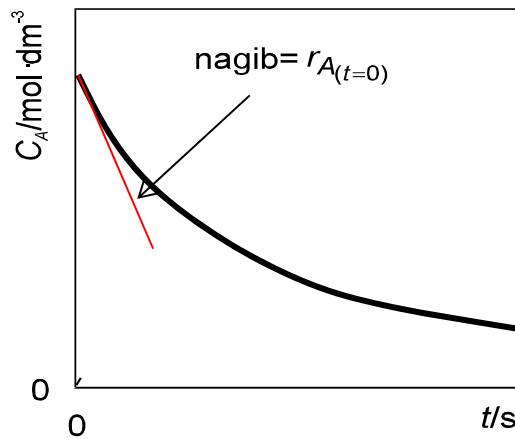
$$-\frac{dc_A}{dt} \cong -\frac{\Delta c_A}{\Delta t} = r_A = k_1 c_A \quad (4.7)$$

Prema tome, mjereći samo početnu brzinu moguće je odrediti konstantu napredujuće reakcije. Da se dobije više mjernih točaka potrebno je izvesti serije eksperimenata uz različite početne koncentracije reaktanta A, a da se provjeri kinetički model potrebni su istovrsni eksperimenti uz različite početne koncentracije reaktanta R (da se odredi konstanta k_2).

Eksperimenti zahtijevaju veliku točnost mjerenja koncentracija reaktanta C_A i C_R . U ovom se primjeru konstanta k_1 može jednostavno odrediti grafički, slika 21. uz uvjet da je vrijeme reakcije u svim mjerenjima isto. Neki put se početna brzina određuje neposredno iz krivulje $C_A - t$ u cijelom rasponu koncentracija ekstrapolacijom za $t = 0$, slika 22, no to je netočnije od prethodno opisanog postupka.



Slika 21. Metoda početnih brzina; različite početne koncentracije, vrijeme reakcije je isto u svim eksperimentima



Slika 22. Metoda početnih brzina; ekstrapolacija u nultom vremenu

Metoda suviška

Ova metoda pogodna je za reakcije za koje se pretpostavlja kinetički model općeg oblika

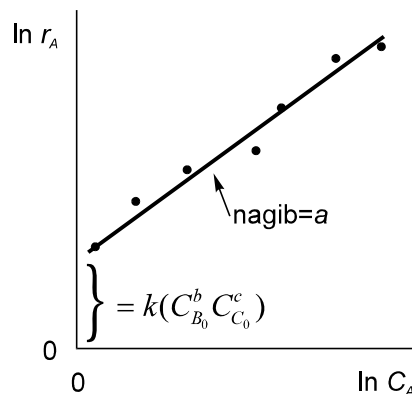
$$r_A = k c_A^a c_B^b c_C^c \dots \quad (4.8)$$

Bit je metode u tome da je početna koncentracija jednog sudionika u jednom eksperimentu u usporedbi s početnim koncentracijama svih ostalih sudionika vrlo malena. Tada se može smatrati da se sve ostale koncentracije, izuzev koncentracije sudionika A praktički ne mijenjaju za vrijeme eksperimenta, odnosno da su konstantne, pa jed. (4.8) poprima oblik

$$r_A = k c_A^a (c_{B_0}^b c_{C_0}^c \dots) \quad (4.9)$$

Npr., izračunavajući brojčane vrijednosti brzine r_A diferencijalnom metodom, moguće je testiranjem odrediti konstantu i red reakcije s obzirom na reaktant A, slika 23.

U drugom nizu eksperimenata drži se koncentracija reaktanta B malenom u usporedbi sa koncentracijama svih ostalih sudionika te se postupak testiranja ponavlja i određuje red reakcije s obzirom na B. Ukupni red reakcije može se na kraju provjeriti posebnim eksperimentima uz uspoređljive koncentracije svih sudionika.



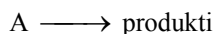
Slika 23. Testiranje kinetičkog modela prema metodi suviška

4.3.1. Kinetički modeli pojedinih reakcija uz integralnu metodu analize

U ovome dijelu će se dati pregled nekih od modela koji se često susreću u kinetičkoj analizi reakcija u homogenim sustavima, a koji nalaze primjenu i za reakcije u heterogenim sustavima. Te će se pokazati jednostavno testiranje tih modela integralnom metodom u slučaju da se dobivene jednačbe mogu analitički riješiti.

Nepovratne reakcije nultog reda

Reakcije tipa



neki put su formalno nultog reda. Brzina tih reakcija ne zavisi tada o koncentraciji tvari. Ako se eksperimentalno utvrdi takva kinetika to ukazuje na prisutnost složenog mehanizma. U stvari, ta kinetika govori da je u nizu reakcija kojima se dolazi iz reaktanata do konačnih produkata, jedna od tih međureakcija mnogo sporija od ostalih i nije zavisna o početnoj koncentraciji reaktanta.

U heterogenim sustavima ovaj se model također pojavljuje iz istih razloga (npr. reakcije izomerizacije). Kinetički model je tada jednostavan,

$$r_A = k \quad (4.10)$$

Uvršten u odgovarajući model za kotlasti reaktor dobije se

$$k = -\frac{dc_A}{dt} = c_{A_0} \frac{dX_A}{dt} \quad (4.11)$$

što vrijedi i za slučaj cijevnog reaktora uz zamjenu t s τ .

U PKR reaktoru uvrštenjem se dobiva

$$k = \frac{c_{A_0} - c_A}{\tau} = \frac{c_{A_0} X_A}{\tau} \quad (4.12)$$

Integriranjem jed. (4.11) dobiva se izraz pogodan za testiranje integralnom metodom

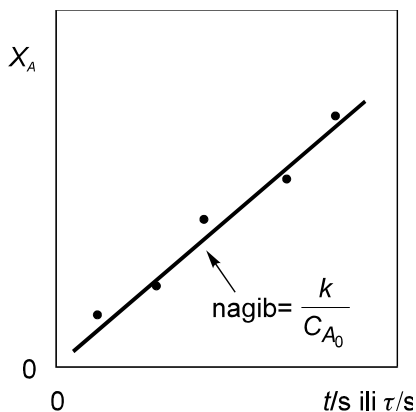
$$k t = c_{A_0} - c_A = c_{A_0} X_A \quad (4.13)$$

dok iz jed. (4.12) za PKR reaktor slijedi

$$k \tau = c_{A_0} X_A \quad (4.14)$$

Interesantno je uočiti da su jed. (4.13) i (4.14) identične po obliku što znači da tip reaktora nema utjecaja na brzinu reakcije ako je kinetički model dan izrazom za reakciju nultog reda.

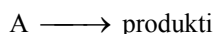
Jednostavni grafički test prema jed. (4.14) prikazan je slikom 24



Slika 24. Integralna metoda; test za reakciju nultog reda

Nepovratne reakcije prvog reda

Reakcije opće stehiometrijske jednadžbe



su često kinetički reakcije prvog reda s odgovarajućim modelom

$$r_A = kc_A \quad (4.15)$$

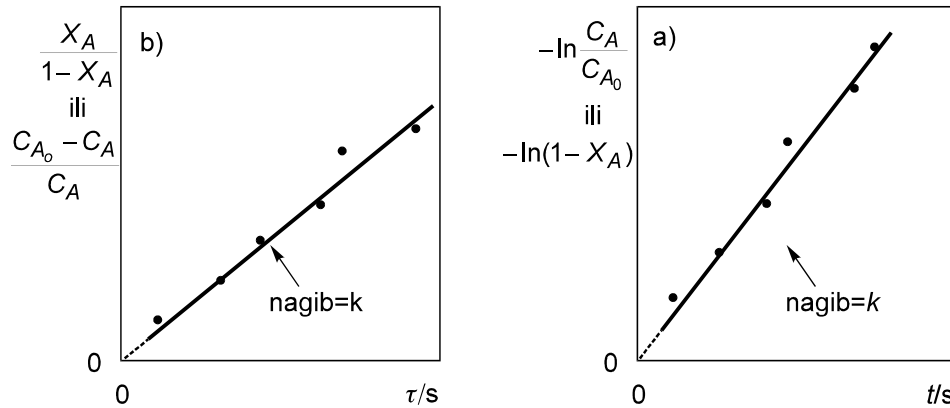
Model je čest u praksi, a prikladan je i za aproksimaciju kinetike složenih reakcija. Tada je to indicacija da je jedna od međureakcija mnogo sporija od ostalih. Ukupna brzina reakcije u heterogenim sustavima često se prikazuje ovim jednostavnim modelom. Treba napomenuti da se i brzine fizičkih procesa prijenosa tvari (difuzija, apsorpcija i adsorpcija) formalno mogu aproksimirati nepovratnom reakcijom prvog reda. Po tom modelu je brzina reakcije u svakom trenutku proporcionalna koncentraciji prisutnog reaktanta A. Uvrštenjem u reaktorske modele kotlastog (cijevnog) i PKR reaktora dobiju se kao rješenja

$$k t = -\ln \frac{c_A}{c_{A_0}} = -\ln(1 - X_A) \quad (4.16)$$

odnosno za PKR reaktor

$$k \tau = \frac{X_A}{1 - X_A} \quad (4.17)$$

Test grafičkom metodom prikazan je na slici 25.



Slika 25. Integralna metoda; test za reakciju prvog reda, a) kotlasti i b) PKR reaktor

Nepovratne reakcije drugog reda

Reakcije između dva reaktanta s općom stehiometrijom



često su kinetički drugog reda s modelom

$$r_A = r_B = k c_A c_B \quad (4.19)$$

U modelu su sadržane formalno dvije nepoznate koncentracije što vodi do nemogućnosti rješavanja jednačbi kada se takav model uvrsti u reaktorski. Stoga je potrebno iz stehiometrijskih odnosa prema jed. (4.18) jednu koncentraciju izraziti drugom. Tako je

$$c_A = c_{A_0} (1 - X_A) \quad (4.20)$$

$$c_B = c_{B_0} (1 - X_B) \quad (4.21)$$

Nadalje, kako je

$$c_{A_0} - c_A = c_{B_0} - c_B \quad (4.22)$$

to vrijedi

$$c_B = c_{B_0} - c_{A_0} + c_A = c_{B_0} - c_{A_0} X_A \quad (4.23)$$

Uvrštavajući ovaj rezultat u jed. (4.19) dolazi se do izraza

$$r_A = k c_{A_0} (1 - X_A) (c_{B_0} - c_{A_0} X_A) \quad (4.24)$$

Pogodno je, zbog preglednijeg pisanja označiti početni omjer reaktanata s

$$M = \frac{c_{B_0}}{c_{A_0}} \quad (4.25)$$

pa je tada

$$r_A = k c_{A_0}^2 (1 - X_A) (M - X_A) \quad (4.26)$$

Kako se vidi, u jed. (4.26) nalazi se sada samo jedna varijabla, odnosno konverzija reaktanta A.

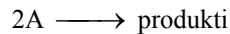
Uvrštenjem jed. (4.26), odnosno kinetičkog modela u model kotlastog reaktora dobiva se kao rješenje

$$c_{A_0} (M - 1)kt = \ln \frac{M - X_A}{M(M - X_A)} \quad (4.27)$$

Ako se jed. (4.26) uvrsti u reaktorski model PKR reaktora dobije se izraz

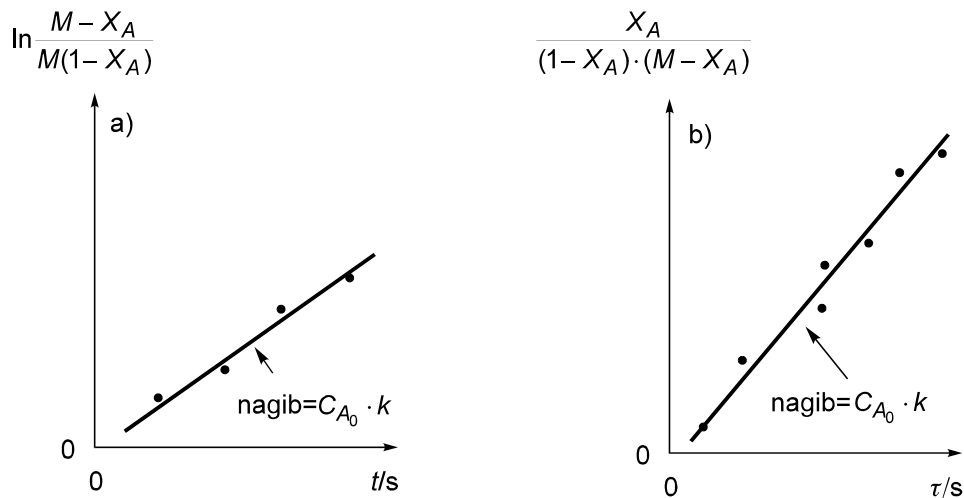
$$kc_{A_0} \tau = \frac{X_A}{(1 - X_A)(M - X_A)} \quad (4.28)$$

Na slici 26. dan je jednostavni grafički test za ove reakcije. Reakcije drugog reda imaju jednostavniji kinetički model ako su početne koncentracije reaktanata A i B jednake, ili ako je model izveden prema stehiometrijskoj jednadžbi



U tom je slučaju kinetički model dan izrazom

$$r_A = kc_A^2 = kc_{A_0}^2 (1 - X_A)^2 \quad (4.29)$$



Slika 26. Integralna metoda; test za reakciju drugog reda oblika $A + B \longrightarrow \text{produkti}$, a) za kotlasti reaktor i b) za PKR reaktor

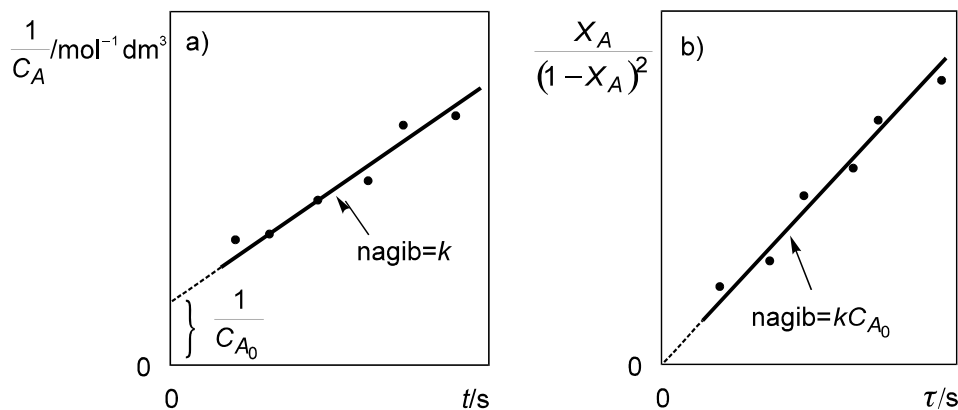
Uvrštenjem jed. (4.29) u reaktorski model kotlastog reaktora dobije se kao rješenje

$$kt = \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A_0}} = \frac{X_A}{c_{A_0}(1 - X_A)} \quad (4.30)$$

Ako su eksperimenti vođeni u PKR reaktoru, konačni izraz je

$$k\tau c_{A_0} = \frac{X_A}{(1 - X_A)} \quad (4.31)$$

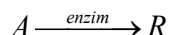
Grafički testovi prikazani su na slici 27.



Slika 27. Integralna metoda; reakcija drugog reda oblika $2A \longrightarrow \text{produkti}$ ili kada je $c_{A_0} = c_{B_0}$, a) za kotlasti reaktor, b) za PKR reaktor

4.4. RAČUNSKI PRIMJERI

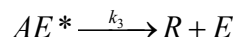
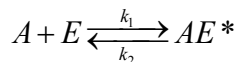
1.) Reaktant (supstrat) se provodi u produkte djelovanjem enzima (tvori velike molekulske mase, veće od 10000, slične proteinima). Enzim je specifičan jer katalizira samo određenu reakciju ili grupu reakcija. Ova reakcija može se prikazati na sljedeći način:



Ovakve reakcije katalizirane enzimima (enzimatske reakcije) imaju sljedeće karakteristike:

- Brzina reakcije je proporcionalna početnoj koncentraciji enzima (C_{E0}) u reakcijskoj smjesi
- Brzina reakcije je proporcionalna koncentraciji reaktanata (C_A) pri njihovoj niskoj koncentraciji
- Brzina reakcije ne ovisi o koncentraciji reaktanata kada je koncentracija reaktanata visoka

Michaelis i Menten (1913) prvi su objasnili karakteristike navedenih enzimskih reakcija mehanizmom:



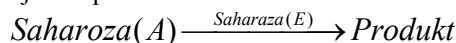
Mehanizam predložene reakcije zasniva se na pretpostavki da je koncentracija međuprodukta AE^* značajna, pri čemu je početna koncentracija enzima sadržana u reaktantima na sljedeći način:

$$C_{E0} = C_E + C_{AE^*}$$

Kako koncentraciju enzima nije lako određivati, potrebno je izvesti izraz za brzinu reakcije u zavisnosti o C_{E0} i C_A te pokazati da on odgovara navedenim pretpostavkama. Prilikom izvođenja kinetičkog izraza pretpostavljamo stacionarno stanje.

2.) Saharoza hidrolizira na sobnoj temperaturi uz katalitičko djelovanje enzima saharaze na sljedeći način:

Pri izvođenju reakcije u kotlastom reaktoru, u kome je početna koncentracija saharoze bila $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, a enzima saharaze $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, dobiveni su sljedeći podaci:



t, h	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$c_A \cdot 10^5, \text{ mol dm}^{-3}$	84	68	53	38	27	16	9	4	1,8	0,6	0,25

Testirajte date eksperimentalne podatke na Michaelis -Mentenov kinetički model za enzimске reakcije:

$$r_A = \frac{k_3 c_A c_{E_0}}{c_A + M}$$

Ukoliko podaci odgovaraju ovom modelu izračunajte vrijednosti konstanti k_3 i M .

3.) Kojim se od predloženih kinetičkih modela:

$$\text{a) } r_A = k_1 c_A \quad \text{b) } r_A = k_1 c_A c_B$$

bolje mogu opisati eksperimentalni podaci dobiveni pri provedbi reakcije esterifikacije n-butanola sumpornom kiselinom u kotlastom reaktoru uz pretpostavku ekvimolarne količine reaktanata na početku reakcije.

t, min	0	10	15	30	60	90	120	150	180
$c_A, \text{ mol dm}^{-3}$	7,05	6,65	6,50	6,04	5,36	4,68	4,19	3,89	3,60

Testiranje provedite integralnom i diferencijalnom metodom procjene parametara.

4.) Kojim se od predloženih kinetičkih modela:

$$\text{a) } r_A = k_1 c_A \quad \text{b) } r_A = \frac{k_1 c_A}{1 + k_2 c_A}$$

bolje mogu opisati eksperimentalni podaci dobiveni pri provedbi reakcije esterifikacije n-butanola sumpornom kiselinom u kotlastom reaktoru uz pretpostavku ekvimolarne količine reaktanata na početku reakcije.

t, min	0	10	15	30	60	90	120	150	180
$c_A, \text{ mol dm}^{-3}$	2,41	2,28	2,20	2,04	1,64	1,33	1,12	0,96	0,83

Testiranje provedite integralnom i diferencijalnom metodom procjene parametara.

5. Odstupanje od idealnog strujanja i miješanja

5.1. UVOD

Do sada su se razmatrali matematički modeli "idealnih" tipova reaktora, cijevnih i protočnokotlastih, a koji su uključivali i idealizaciju načina strujanja reakcijske smjese kroz reaktor. Tom prilikom spomenuta su dva idealna načina prolaza - *idealno strujanje* i *idealno miješanje*.

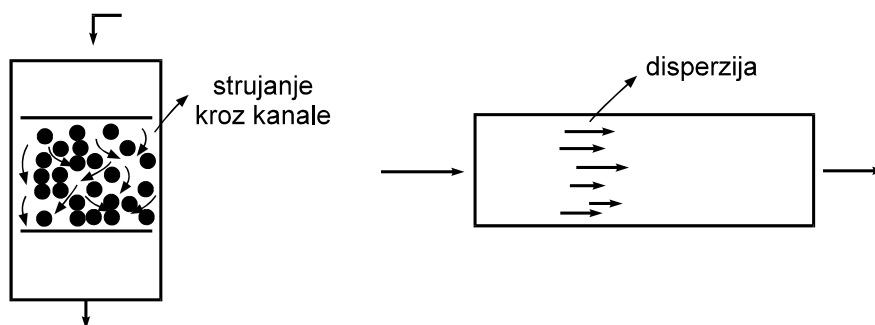
U realnim sustavima često nisu ispunjene obje pretpostavke. Potrebno je nešto više reći o uzrocima koji dovode do odstupanja od idealnih stanja i kako ta odstupanja imaju djelovanje na značajke reaktora, posebice na konverziju te na kraju dati odgovor na pitanje kako ustanoviti ta odstupanja u realnim sustavima.

Poznavanje utjecaja neidealnog strujanja, odnosno miješanja posebno je značajno za dimenzioniranje, odnosno uvećanje reaktora. Upravo nepoznavanje tog utjecaja odgovorno je za nesigurnost uvećanja iz laboratorijskog ili "pilot plant" mjerila u industrijske razmjere.

Uzroci odstupanja od idealnog strujanja i miješanja mogu biti vrlo različiti i vrlo brojni. Za cijevne reaktore posebno su značajni sljedeći:

- laminarno strujanje za reakcije u homogenim sustavima,
- prijenos tvari difuzijom (disperzijom) u aksijalnom i radijalnom smjeru,
- promjene puta strujanja unutar reaktora s punilima ili krutim katalizatorima uslijed postojanja obilazaka, postranih tokova ili kraćenja.

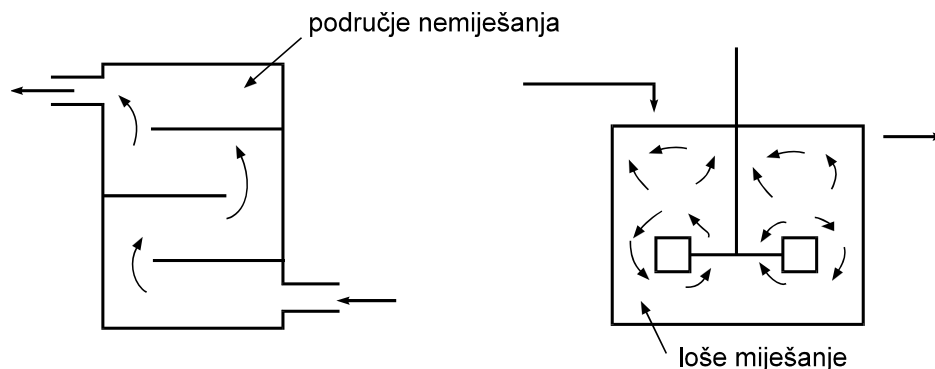
Na slici 28 dan je zorni prikaz pojedinih situacija koje mogu postojati u realnim cijevnim reaktorima.



Slika 28. Uzroci odstupanja od idealnog strujanja u cijevnim reaktorima

U PKR reaktoru neidealno miješanje uzrokovano je uglavnom

- lošom izvedbom miješala a što ima za posljedicu postojanje područja unutar reaktora koje se ne miješa dobro, slika 29.
- malim omjerom V/v_0 , odnosno malim prostornim vremenom, zbog čega se ne može postići homogenost sastava unutar reaktora.
-



Slika 29. Uzroci neidealnog miješanja u PKR reaktoru

5.2. RASPODJELA VREMENA ZADRŽAVANJA

U mnogim slučajevima nije moguće predvidjeti ili opisati na osnovi fizičke slike hidrodinamičko ponašanje fluida koji protječe kroz reaktor. Potrebno je s toga na osnovi eksperimentalnih podataka potvrditi ili usvojiti model strujanja kojim se može kvalitativno i kvantitativno opisati odstupanje od graničnih načina strujanja, idealnog strujanja, odnosno idealnog miješanja. Osnovni je pri tome koncept sadržan u pojmu *raspodjele vremena zadržavanja* (RVZ) elemenata fluida u reaktoru.

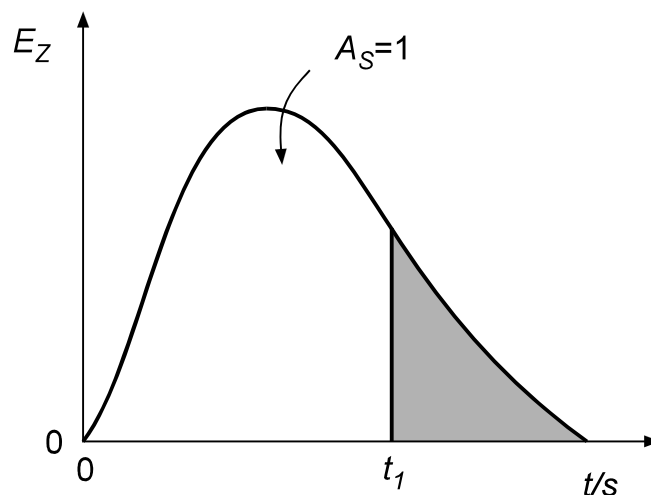
Promotrimo jedan element fluida na ulazu u reaktor. Vjerojatnost s kojom će taj element nakon nekog vremena izaći iz reaktora izražava se s funkcijom raspodjele vremena zadržavanja (RVZ funkcijom). Kako se uočava RVZ funkcija je statistička raspodjela pa je ukupna vjerojatnost dana površinom ispod krivulje, slika 30 koja mora biti jednaka jedinici,

$$\int_0^{\infty} E_z(t) dt = 1 \quad (5.1)$$

Obično se RVZ funkcija označava slovom E_z (eng.: *Exit function*).

Sa slike 30. se uočava da vrijedi

$$\int_{t_1}^{\infty} E_z(t) dt = 1 - \int_0^{t_1} E_z(t) dt \quad (5.2)$$



Slika 30. Funkcija raspodjele vremena zadržavanja za fluid koji protječe kroz reaktor, RVZ funkcija

Često puta se tekuće vrijeme zamjenjuje bezdimenzijskim, dijeljenjem sa srednjim vremenom zadržavanja,

$$\theta = \frac{t}{\bar{t}} \quad (5.3)$$

koje je za sustave sa stalnom gustoćom jednako prostornom vremenu, odnosno

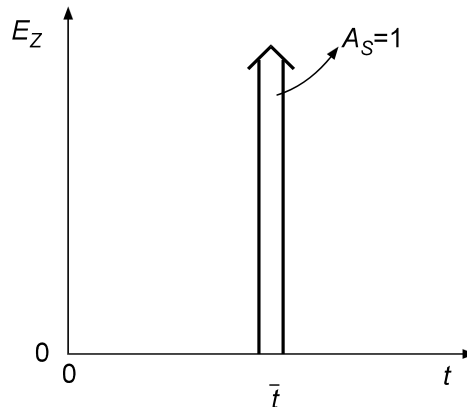
$$\bar{t} = \tau = \frac{V}{v_0} \quad (5.4)$$

Prema tome vrijedi relacija između E_z funkcija definiranih sa tekućim, odnosno bezdimenzijskim vremenom,

$$E_z(\theta) = \tau E_z(t) = \bar{t} E_z(t) \quad (5.5)$$

5.2.1. RVZ funkcije za idealno strujanje i idealno miješanje

Granični slučajevi prolaza reakcijske smjese kroz reaktor su protjecanje idealnim strujanjem te protjecanje uz idealno miješanje. Idealno strujanje je način potpuno "uređenog" protjecanja, odnosno svaki element fluida ima potpuno istu maksimalnu vjerojatnost, da će se u reaktoru zadržati određeno vrijeme koje je naravno isto za svaki element.



Slika 31. RVZ funkcija za idealno strujanje u cijevnom reaktoru

Prema tome, u idealnom cijevnom reaktoru u stvari ne postoji raspodjela vremena zadržavanja, a RVZ funkcija definirana je tzv. *Diracovom* ili *delta funkcijom*. RVZ funkcija ima oblik kao na slici 31. Kako površina ispod E_z krivulje mora iznositi 1, to znači da je ordinata beskonačno velika. Naime, sve čestice fluida imaju jednako vrijeme zadržavanja u sustavu koje je u stvari srednje vrijeme zadržavanja pa na apscisi postoji samo jedna vrijednost.

Pretpostavimo da na ulazu u reaktor označimo jedan elementarni volumen, odnosno količinu fluida te vrijeme ulaska tog elementa u reaktor uzmemo kao nulto. Tada vrijedi

$$E_z(t) = \delta(t) = 0 \quad \text{za } t \neq 0 \quad (5.6)$$

i

$$E_z(t) = \delta(t) = 1 \quad \text{za } t = 0$$

a onda vrijedi

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(t) dt = 1 \quad (5.7)$$

što je ujedno jedna od definicija delta funkcija. Treba napomenuti da delta funkcija nije prava funkcija (neprekinutost barem u jednom intervalu) već se može smatrati graničnom vrijednošću uz uvjet da postoji konačna količina fluida dok vrijeme ulaza te količine teži nuli.

Pristup nalaženju RVZ funkcije za strujanje uz idealno miješanje može biti različit. Jedna od mogućnosti je postavljanje bilance množine tvari koja se unese u reaktor u diferencijalnom volumenu, rješenje glasi

$$\frac{c_A}{c_{A_0}} = \exp\left[-\frac{tv}{V}\right] = \exp\left[-\frac{t}{\tau}\right] = \exp[-\theta] \quad (5.8)$$

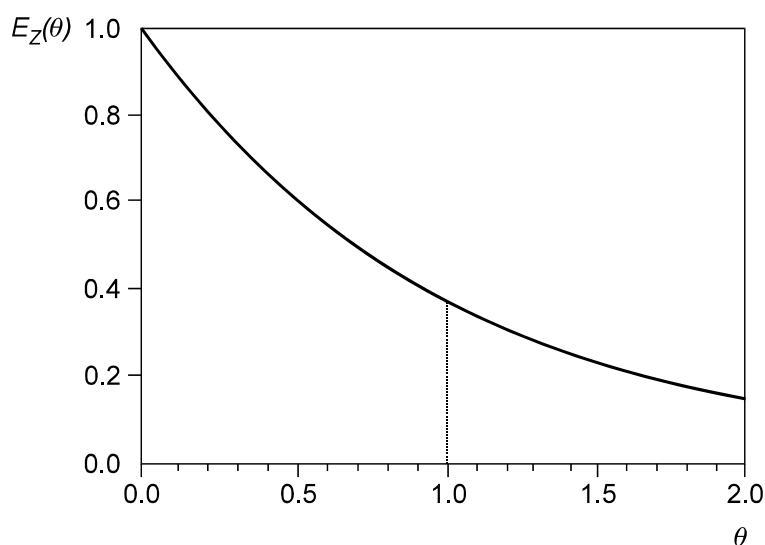
Omjer c_A/c_{A_0} predstavlja bezdimenzijski oblik E_z funkcije, a također i delta funkciju (promatra se konačna množina tvari, ali u beskonačno malom vremenu unošenja te množine u reaktor), pa je

$$\frac{c_A}{c_{A_0}} = E_z(\theta) = \delta(\theta) = \exp(-\theta) \quad (5.9)$$

Ako se želi RVZ funkcija izraziti u tekućem vremenu, to je

$$E_z(t) = \delta(t) = \frac{1}{\tau} \exp\left[-\frac{t}{\tau}\right] \quad (5.10)$$

Prema tome, u PKR reaktoru raspodjela vremena zadržavanja ima eksponencijalni oblik koji zavisi o jednom parametru, τ , slika 32.



Slika 32. RVZ funkcija fluida koji protječe kroz PKR reaktor uz idealno miješanje

Očigledno je da za realno strujanje RVZ funkcije neće poprimiti oblike graničnih načina strujanja. Uslijed uvijek prisutnog odstupanja od idealnog strujanja i idealnog miješanja, pretpostavke sadržane u izvođenju E_z funkcija za granična strujanja nisu ispunjene. Oblik tih realnih RVZ funkcija predočava se obično različitim modelima strujanja.

U svakom slučaju, ako se takav model želi provjeriti u realnoj situaciji, potrebni su odgovarajući eksperimentalni podaci. U modelima postoje uvijek parametri modela koje nije moguće teorijski izračunati, tako da eksperiment ostaje jedini način njihove provjere. Kako se RVZ funkcije interpretiraju kao statističke funkcije, to se nastoji parametre u modelima povezati sa statističkim veličinama u eksperimentalno dobivenim krivuljama raspodjele, odnosno njihovim momentima.

5.3. MODELI STRUJANJA

U realnim sustavima, odstupanja od graničnih oblika strujanja obično se interpretiraju različitim modelima koji se provjeravaju (testiraju) s eksperimentalno nađenim E_z funkcijama. Do sada je predložen velik broj tih modela koji se razlikuju prema složenosti matematičke funkcije te broju parametara (konstanti). Približno se mogu podijeliti u dvije veće skupine. U prvu grupu ulaze modeli strujanja koji su izvedeni na osnovi hidrodinamskih značajki sustava, odnosno koji sadrže više ili manje egzaktan opis strujanja. Od tih modela spomenut ćemo *laminarni model* te *model aksijalne disperzije* kao najčešće primjenjivani u praksi.

U drugu se grupu mogu svrstati tzv. mehanistički modeli koji su izvedeni na osnovi određene misaone predodžbe o načinu strujanja kroz reaktor. Takav je model npr. *PKR model* ili model od N ćelija vezanih slijedno ("*tank in series model*"). Po tom modelu strujanje kroz reaktor zamišlja se kao prolaz reakcijske smjese kroz niz slijedno povezanih PKR reaktora istih volumena i s idealnim miješanjem. Unutar ove grupe posebnu skupinu čine tzv. *empirijski modeli* koji su pak izvedeni iz matematičkih razmatranja dobivenih E_z krivulja a obično su to statističke funkcije. Spomenut ćemo tzv. *gama model* u kojem osnovu čini statistička gama raspodjela.

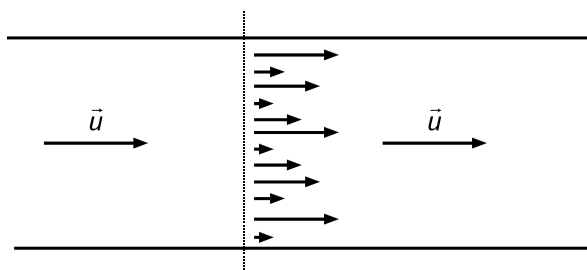
Modeli se testiraju s eksperimentalnim E_z krivuljama te određuje točnost slaganja. Pri tome se dobivaju i nalaze brojčane vrijednosti odgovarajućih parametara u modelima. Iz veličina tih parametara može se zaključiti i o veličini odstupanja od graničnih oblika strujanja. Detaljnije ćemo razmotriti nekoliko modela koji se često primjenjuju u analizi i opisu realnog strujanja.

5.3.1. Model aksijalne disperzije

Ovaj je model vrlo prikladan za opis strujanja kroz cijevne reaktore koje malo odstupa od idealnog. Posebice je pogodan za reaktore s nepokretnim slojem krutog katalizatora. U osnovi tog modela je idealno strujanje kojem se pridodaje izvjesno makrostrujanje u smjeru osi, a koje se formalno opisuje difuzijskim prijenosom. Difuzijski prijenos dan je uobičajenim izrazom (nestacionarna jednodimenzijaska difuzija)

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \quad (5.11)$$

Parametar D_e naziva se *prosječnim koeficijentom difuzije* ili *koeficijentom disperzije*. Na slici 33 prikazano je shematski kako se zamišlja strujanje u cijevnom reaktoru prema modelu aksijalne disperzije.



Slika 33. Strujanje prema modelu aksijalne disperzije

Modelom aksijalne disperzije pokušalo se je aproksimirati realno strujanje no još uvijek uz određene pretpostavke:

- linearna brzina fluida kao i koncentracija reaktanata po presjeku reaktora je stalna,
- disperzija uzrokovana difuzijom i drugim procesima nezavisna je o položaju unutar reaktora i svugdje je ista,
- u reaktoru ne postoje mjesta sa stagnantnim strujanjem niti sa obilascima (*bypass*).

Slično kao kod prethodnog modela laminarnog strujanja, raspodjela vremena zadržavanja, odnosno RVZ krivulja nalazi se iz bilance množine tvari unutar elementa volumena koji je jednak

$$\Delta V = A_s \Delta z \quad (5.12)$$

Uz određene jednostavne matematičke manipulacije ta bilanca glasi

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} - u \frac{\partial c_A}{\partial z} \quad (5.13)$$

što je jednadžba izvedena za prijenos tvari konvekcijom i difuzijom u nestacionarnom stanju i u jednom smjeru. Uobičajeno je jed. (5.13) prevesti u bezdimenzijski oblik (normalizirati je) uvođenjem novih varijabli,

$$\text{bezdimenzijsko vrijeme, } \theta = \frac{tu}{L} \quad (5.14)$$

$$\text{bezdimenzijska dužina, } x = \frac{z}{L}$$

pa tada jed. (5.13) ima oblik

$$\frac{\partial c_A}{\partial \theta} = DB \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} - \frac{\partial c_A}{\partial x} \quad (5.15)$$

gdje je sa DB - *disperzijski broj* definiran sa

$$DB = \frac{D_e}{uL} \quad (5.16)$$

Umjesto disperzijskog broja često se koristi tzv. Peckletova bezdimezijska značajka koja je recipročna vrijednost DBa ,

$$Pe = \frac{1}{DB} \quad (5.17)$$

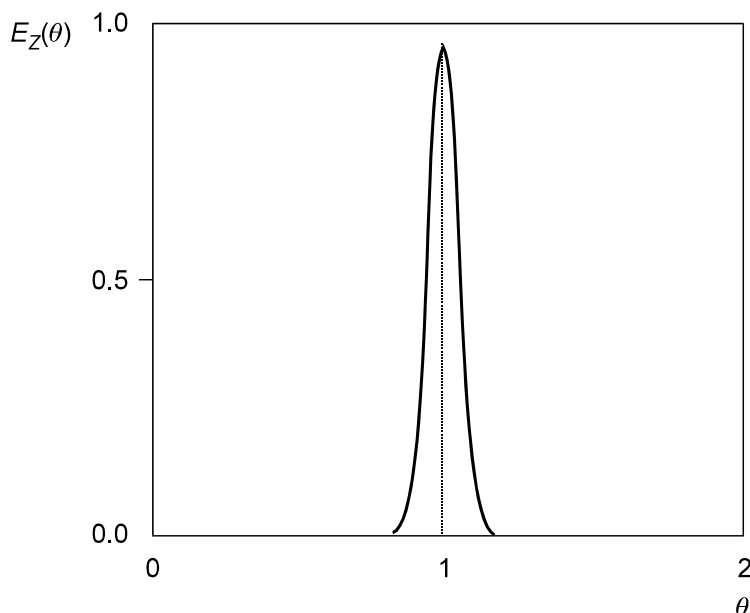
Prema jed. (5.15) kvalitativnim se razmatranjem može zaključiti da ako

$DB \rightarrow 0$, disperzija ne postoji, strujanje je idealno;

$DB \rightarrow \infty$, disperzija je potpuna, strujanje je uz idealno miješanje.

Realna strujanja imaju disperzijsku značajku između ovih graničnih vrijednosti, a kako se vidi, Pecletova značajka, odnosno disperzijska značajka jedini je parametar u modelu o kojem zavisi oblik dobivenih E_z krivulja. Opće rješenje jed. (5.15) zavisi od pretpostavljenih rubnih uvjeta strujanja na ulazu i izlazu iz sustava. Rečeno je da jedino za sustav "zatvoreno - zatvoreno", odnosno za slučaj kada na ulazu i na izlazu ne postoji disperzija, vrijedi zaključak da E_z funkcija stvarno predočava RVZ krivulju. Upravo za takav sustav, rješenje je vrlo složeno. Međutim, varijanca je povezana s disperzijskom značajkom znatno jednostavnijim izrazom,

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{1}{Pe} \{2Pe - 2 + 2 \exp[-Pe]\} \quad (5.18)$$



Slika 34. Model aksijalne disperzije za mala odstupanja od idealnog strujanja, $D_e \rightarrow 0$

Treba napomenuti da za malena odstupanja od idealnog strujanja, model aksijalne disperzije daje simetričnu raspodjelu, odnosno Gaussovu krivulju, slika 34 pa se E_z funkcija može naći iz izraza

$$E_z(\theta) = \frac{1}{2\sqrt{\pi DB}} \exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4DB}\right] \quad (5.19)$$

U ovom slučaju su varijanca i Pecletov broj povezani relacijom

$$\sigma_{\theta}^2 = 2DB = \frac{2}{Pe} \quad (5.20)$$

Za realna strujanja s disperzijskom značajkom manjim od 0.05 te za spomenuti sustav "zatvoreno - zatvoreno", predložena je aproksimacija složenog rješenja,

$$E_z(\theta) = \frac{1}{4\pi\theta^3 DB} \exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4\theta DB}\right] \quad (5.21)$$

Ako se pretpostavi da već na ulazu i na izlazu iz reaktora postoji disperzija u strujanju, odnosno ako je sustav "otvoreno - otvoreno", moguće je jednostavno analitičko rješenje jed. (5.15), pa je E_z funkcija dana izrazom

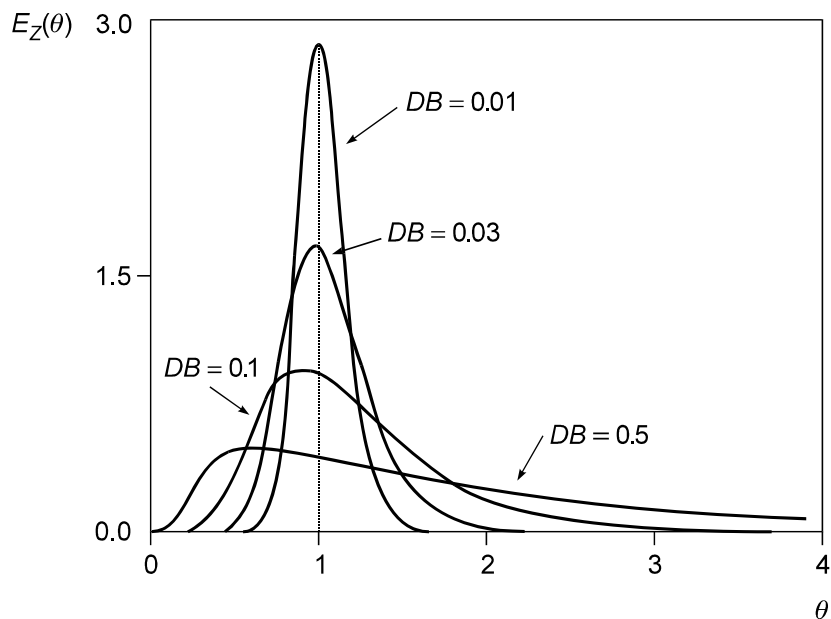
$$E_z(\theta) = \frac{1}{2\sqrt{\pi\theta DB}} \exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4\theta DB}\right] \quad (5.22)$$

Disperzijska značajka je u ovom slučaju vezana s varijancom preko izraza

$$\sigma_{\theta}^2 = 2DB + 8DB^2 \quad (5.23)$$

Na slici 35. prikazane su E_z funkcije za različite vrijednosti disperzijske značajke prema modelu danom jed. (5.22).

Disperzijsku značajku nije moguće teorijski izračunati, već se za neki sustav određuje uvijek iz eksperimentalno dobivenih E_z funkcija. Kako se vidi iz gornjih razmatranja, varijanca je za niz modela aksijalne disperzije jednoznačno povezana s disperzijskom značajkom. Prema tome varijanca se izračunava na osnovi eksperimentalne krivulje, a slaganje s pretpostavljenim modelom može se provjeriti uvrštavanjem tako određene varijance u model i usporedbom s eksperimentalnom krivuljom. Međutim, danas, uz korištenje elektroničkih računala moguće je direktno usporediti eksperimentalnu krivulju s izabranim modelom, a nepoznati parametar, odnosno disperzijsku značajku procjenjuje se nekom od metoda nelinearne regresije (optimiranja). Kriterij točnosti je obično korijen iz srednjeg kvadratnog odstupanja pa se na taj način može ocijeniti slaganje modela s eksperimentalnim krivuljama.



Slika 35. Model aksijalne disperzije. RVZ krivulje za sustav "otvoreno - otvoreno", jed. (5.22)

Model aksijalne disperzije realna je predodžba strujanja u reaktorima s nepokretnim slojem katalizatora gdje su mala odstupanja od idealnog strujanja uzrokovana različitim procesima kao i u reaktorima za homogene sustave u kojima osim difuzije postoji vrtložna turbulencija. Međutim, kada je disperzijska značajka velika, a strujanje bliže onom uz idealno miješanje, model može znatno odstupati od eksperimentalnih krivulja. Glavni je uzrok u miješanju reakcijske smjese ne samo u aksijalnom smjeru kako se pretpostavlja prema modelu, već i po presjeku reaktora. Tada se, naravno, gubi i pretpostavka o segregiranom načinu strujanja. Model se koristi i za kompleksnija višefazna strujanja kada se nalaze empirijske korelacije između hidrodinamičkih veličina (zadržka faza, Re značajka i dr.) i disperzijske značajke.

5.3.2. Model laminarnog strujanja

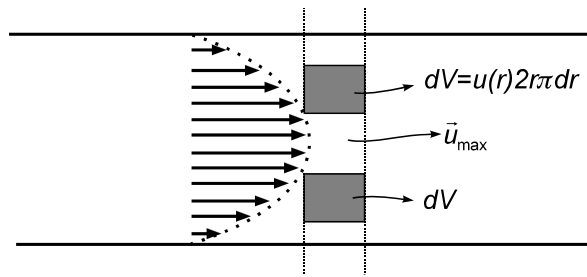
Brzina strujanja u cijevnim reaktorima obično nije velika tako da je u praksi često laminarno strujanje, posebice kod kapljevityh homogenih sustava. Kako je poznato, laminarno strujanje je segregirano, slojevito, a definirano je profilom brzina po presjeku reaktora, slika 36. Treba napomenuti da ne postoji vektor brzine usmjeren u radijalnom smjeru.

Brzina strujanja u nekoj točki presjeka reaktora, polumjera r , jednaka je

$$u(r) = 2u_s \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (5.24)$$

gdje je u_s srednja brzina strujanja dana izrazom

$$u_s = \frac{v_0}{R^2 \pi} \quad (5.25)$$



Slika 36. Model laminarnog strujanja

dok je maksimalna brzina, u centru cijevi jednaka $2u_s$. Srednje vrijeme zadržavanja dano je izrazom

$$\bar{t} = \frac{L}{u_s} \quad (5.26)$$

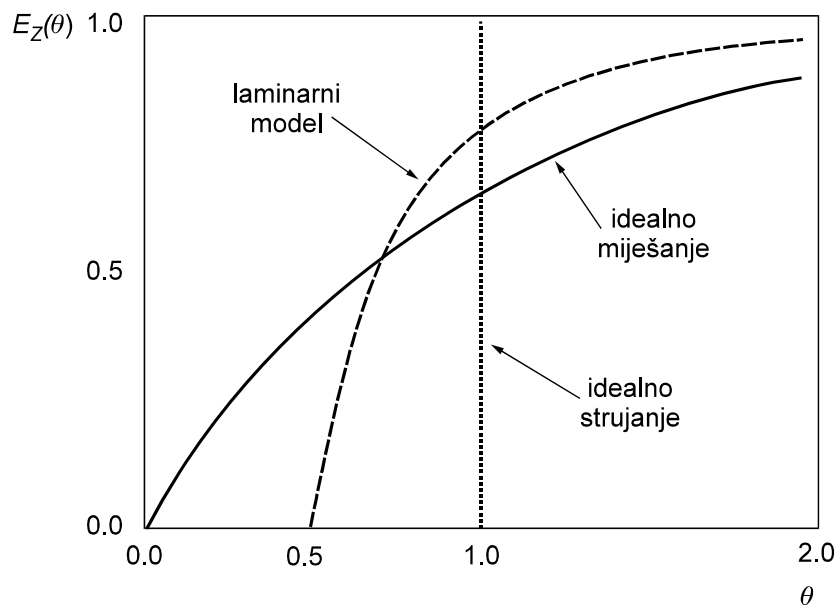
gdje je L duljina reaktora. Kako se sa slike 36 vidi, raspored brzina po presjeku je paraboličan, pa je očigledno da sve molekule u reaktoru ne ostaju isto vrijeme. Uz stijenkju je vrijeme zadržavanja vrlo veliko dok je u centru minimalno. Vrijeme zadržavanja za element fluida u točki polumjera r dano je relacijom

$$t = \frac{L}{u(r)} = \frac{\bar{t}}{2 \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right]} \quad (5.27)$$

Ekvivalentno jed. (5.13) za model aksijalne disperzije, laminarni model u nestacionarnom stanju može se prikazati sa,

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = -u(r) \frac{\partial c_A}{\partial z} \quad (5.28)$$

Zavisno o parametru, a taj je kod modela laminarnog strujanja srednje vrijeme zadržavanja, odzivne ili E_z krivulje imaju različit oblik, ali uvijek leže između graničnih oblika za idealno strujanje i idealno miješanje kako je to pokazano na slici 37 za skokomični ulazni poremećaj.

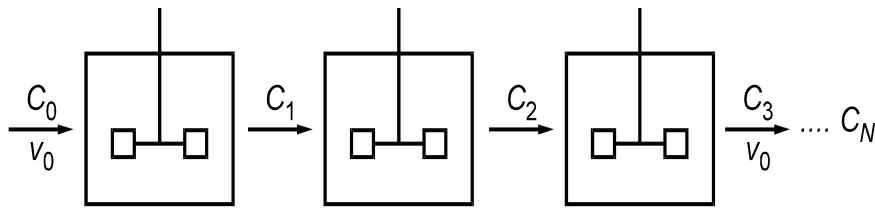


Slika 37. Usporedba modela laminarnog strujanja s graničnim oblicima idealnog strujanja i idealnog miješanja

Uz pretpostavku da se u realnom sustavu strujanje može predočiti laminarnim modelom, moguće je povezati brzinu reakcije i raspodjelu vremena zadržavanja te naći egzaktna rješenja za pojedine kinetičke modele.

5.3.3. Model ćelija vezanih slijedno ili PKR model

Strujanje kroz reaktorski sustav, prema ovom modelu, zamišlja se kao prolaz kroz niz PKR reaktora istih volumena uz idealno miješanje. Predodžba ovog modela ponikla je iz vizualizacije strujanja kroz idealni cijevni reaktor u kojem se određeni volumni element reakcijske smjese kreće od ulaza do izlaza iz reaktora kao diferencijalni kotlasti reaktor, ili, što je isto, reakcijska smjesa u reaktoru prolazi kroz niz diferencijalnih PKR reaktora, slika 38.



Slika 38. Strujanje prema modelu ćelija vezanih u seriju

E_z funkcija prema ovom modelu nalazi se postavljanjem bilance množine tvari koja prolazi kroz niz PKR reaktora, naravno uz pretpostavku da nema kemijske reakcije. Tako za prvu ćeliju, $N = 1$, vrijedi,

$$E_z(t) = \frac{1}{\bar{t}_1} \exp\left[-\frac{t}{\bar{t}_1}\right] \quad (5.29)$$

a za $N = 2$

$$E_z(t) = \frac{1}{\bar{t}_2^2} \exp\left[-\frac{t}{\bar{t}_2}\right] \quad (5.30)$$

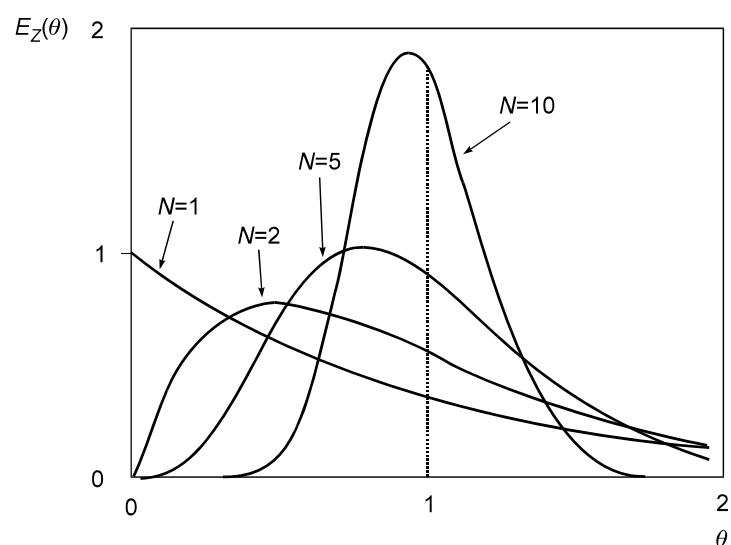
Nastavljajući postupak za N takvih ćelija dobiva se izraz

$$E_z(t) = \frac{t^{N-1}}{(N-1)! \bar{t}_i^N} \exp\left[-\frac{t}{\bar{t}_i}\right] \quad (5.31)$$

Kako su srednja vremena zadržavanja za sve ćelije ista, to je ukupno srednje vrijeme jednako

$$\bar{t} = N\bar{t}_i \quad (5.32)$$

$$E_z(\theta) = \bar{t} E_z(t) = \frac{N(N\theta)^{N-1}}{(N-1)!} \exp[-N\theta] \quad (5.33)$$



Slika 39. RVZ krivulje prema PKR modelu uz različite vrijednosti parametra N

Na slici 39 prikazane su RVZ funkcije za razne vrijednosti parametra N . Oblik dobivenih krivulja zavisi samo od tog parametra, slično kako kod modela aksijalne disperzije oblik zavisi o disperzijskoj značajki. Treba napomenuti da N može biti samo cjelobrojna vrijednost radi člana u nazivniku, što je ujedno i nedostatak ovog modela.

Lako se pokazuje da je za

- $N = 1$, strujanje uz idealno miješanje,
- $N \rightarrow \infty$, idealno strujanje.

PKR model je jednostavan i primjenjuje se za strujanja koja se postižu uz približno idealno miješanje. Međutim, model nije pogodan upravo iz razloga što parametar N mora imati cjelobrojne vrijednosti. Za velike vrijednosti za N , model se vrlo dobro približava modelu aksijalne disperzije kada su dobivene RVZ krivulje simetrične.

5.3.4. Gama model

Ovaj model strujanja nema fizičku osnovu prema kojoj se formulirala matematička interpretacija. U stvari, taj model je izveden matematičkim razmatranjem nedostatka PKR modela obzirom na cjelobrojnost parametra N . Postoji nekoliko gama modela koji se razlikuju prema broju parametara.

Opći gama model dan je izrazom

$$E_z(t) = \frac{1}{d_g \Gamma(p)} (t - D)^{p-1} \exp\left[-\frac{t - D}{d_g}\right] \quad (5.34)$$

gdje je $p \geq 1$, $\infty > t > D \geq 0$, $d_g \geq 0$.

Gama funkcija definirana je izrazom

$$\Gamma(p) = \int_0^{\infty} x^{p-1} \exp[-x] dx \quad (5.35)$$

D je parametar koji bi odgovarao vremenu kašnjenja ili inercije sustava, (eng.: "dead time").

p je parametar koji je odgovoran za stupanj miješanja u reaktoru. Što je manja vrijednost tog parametra, to je disperzija veća te je prolaz reakcijske smjese bliži strujanju uz idealno miješanje. Nasuprot tome, ako parametar p poprima veće vrijednosti, strujanje se približava idealnom.

Parametar d_g je funkcija srednjeg vremena zadržavanja. Srednje vrijeme je definirano izrazom

$$\bar{t} = d_g p + D \quad (5.36)$$

pa je

$$d_g = \frac{\bar{t} - D}{p} \quad (5.37)$$

Uvrštavanjem u jed. 5.34 i prevođenjem u bezdimenzijski oblik jed. (5.34) prelazi u

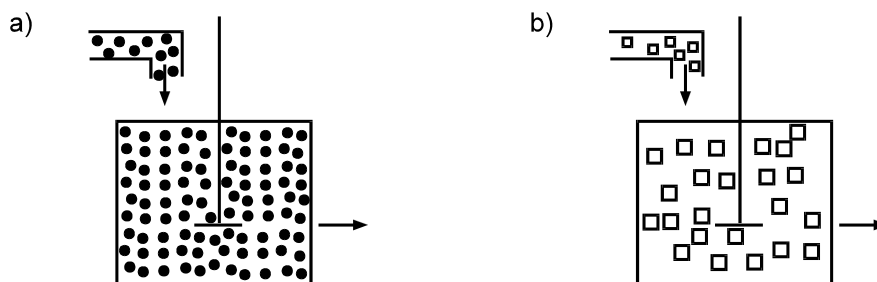
$$E_z(\theta) = \frac{p^p}{(p-1)!} \theta^{p-1} \exp[-p\theta] \quad (5.38)$$

što nije ništa drugo do PKR model. Tada je $p = N$. Umjesto s PKR modelom, eksperimentalne E_z krivulje mogu se bolje usporediti ovim modelom, posebno za male vrijednosti parametra p (do $\cong 6$).

Općim gama modelom koji sadržava tri parametra eksperimentalne odzivne krivulje mogu se dobro prilagoditi u širokom opsegu. Nedostatak modela je pomanjkanje fizičke slike strujanja kao i nemogućnost predviđanja brojčanih vrijednosti parametara. Ovaj se model koristi za opis složenih višefaznih strujanja, a parametri se mogu povezati za određeni sustav s hidrodinamičkim i geometrijskim značajkama.

5.4. EKSPERIMENTALNE METODE ODREĐIVANJA RVZ FUNKCIJA

U osnovi svih eksperimentalnih metoda nameće se zahtjev za mogućnosti određivanja raspodjele vremena zadržavanja čestica u elementarnom (diferencijalnom) volumenu u reaktoru. Podrazumijeva se kao prvo, da je broj čestica (molekula) u diferencijalnom volumenu dovoljno velik da njihova raspodjela bude statistički mjerodavna za čitav sustav, te kao drugo, da na ulazu u reaktor ne postoji raspodjela molekula po vremenu, (sustav zatvoren - zatvoren), slika 40a. Ovakav pristup odnosi se na sustave s tzv. "mikromiješanjem" ili miješanjem na molekulskoj razini. Ako se zamisli strujanje u kojem pojedini diferencijalni volumeni ulaznog fluida zadržavaju svoj identitet, odnosno nemaju dodira s drugim, dolazi se do pojma tzv. "makromiješanja", slika 40b o kojem će se u daljem tekstu nešto više reći.



Slika 40. Pojam a) mikrofluida i b) makrofluida.

Diferencijalni volumen u kojem se želi odrediti RVZ potrebno je na neki način obilježiti i razlikovati od ostale reakcijske smjese. Obično se u struju reakcijske smjese unosi određena količina tvari, nazvane *traserom*, koja se na izlazu može detektirati pogodnom analitičkom metodom. Određena količina traseru predstavlja prema tome diferencijalni volumen te se mjerenjem raspodjele količine traseru na izlazu iz reaktora može dobiti E_z funkcija za strujanje reakcijske smjese u cjelini. Traser mora posjedovati posebne značajke da bi bio upotrebljiv, a bitne su:

- traser ne smije promijeniti hidrodinamičke karakteristike ispitivanog fluida,
- ne smije kemijski reagirati s okolnim fluidom,
- potrebno je njegovu koncentraciju na izlazu analitički lako i precizno odrediti.

Bilo koja tvar koja zadovoljava navedene uvjete može biti traser. U kapljevitim sustavima i vodenim otopinama često se koristi kao traser otopina vodljivih soli, npr. KCl , pa se mjerenjem vodljivosti na izlazu može pratiti promjena koncentracije te otopine tijekom vremena. U ne-vodenom mediju često se koriste obojene supstance čiji je intenzitet obojenja proporcionalan njihovoj koncentraciji. U plinskim sustavima korištenje kromatografskih metoda ili radioaktivnih traseru je često.

Unošenje elementarnog volumena u sustav obično se aproksimira Diracovom funkcijom ("delta" funkcija) što znači da se u što kraćem vremenu unese određena količina traseru. To unošenje može se smatrati poremećajem sustava pa se analizom odziva, odnosno određivanjem RVZ, može zaključiti o modelu strujanja kroz promatrani sustav. Ukratko, eksperimentalno određivanje E_z ili RVZ funkcije svodi se na analizu odziva što ga uzrokuje poremećaj uzrokovan unošenjem traseru u sustav. Za tu je analizu potrebno:

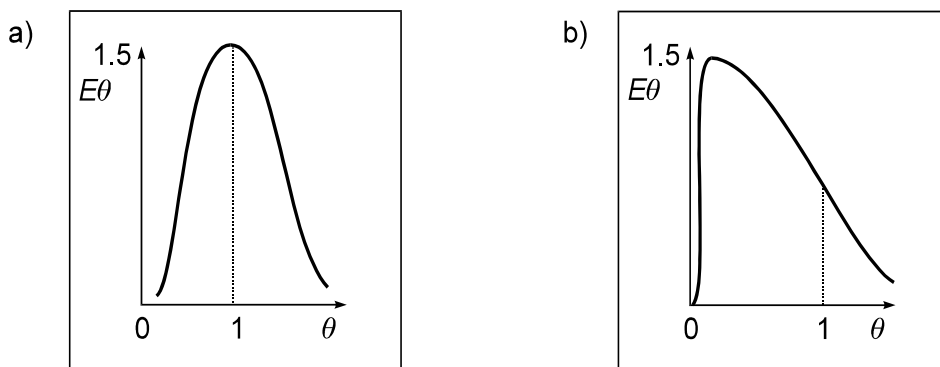
- poznavati funkciju poremećaja, odnosno zavisnost količine traseru o vremenu tijekom unošenja u sustav,
- pogodnom eksperimentalnom metodom utvrditi zavisnost količine traseru o vremenu na izlazu iz reaktora, odnosno dobiti funkciju odziva,
- pretpostaviti model strujanja fluida kroz reaktor i provjeriti ga s eksperimentalno dobivenom E_z krivuljom, odnosno odzivom,
- na osnovi usporedbe zaključiti o primjenljivosti modela i mogućem odstupanju stvarnog strujanja kroz reaktor od idealnih graničnih oblika.

Kako bi se ta analiza mogla provesti, potrebno je poznavati krivulje odziva za poznate funkcije poremećaja i pretpostavljene modele strujanja, posebno za granične oblike idealnog strujanja i idealnog miješanja. Najjednostavniji poremećaj je aproksimacija impulsa ili Diracove funkcija koja je definirana jed. (5.6) i (5.7). Taj se poremećaj eksperimentalno aproksimira unošenjem određene količine traseru na ulaz ispitivanog sustava u što kraćem vremenu. Kako je RVZ funkcija u reaktoru definirana upravo raspodjelom tvari u diferencijalnom volumenu po vremenu na izlazu, to će se impulsnim poremećajem upravo aproksimirati ta predodžba. Prema tome, odziv na impulsnim poremećaj bit će upravo E_z funkcija ili RVZ krivulja ispitivanog sustava. Zato se impulsnim poremećaj vrlo često koristi za hidrodinamsku analizu. U literaturi se susreće naziv C_z funkcija za odziv na impulsnim poremećaj, pa vrijedi

$$C_z(t) = E_z(t) \quad (5.39)$$

Odziv na impulsni poremećaj za slučaj idealnog strujanja identičan je samom poremećaju kako je već spomenuto i prikazano na slici 31. U realnim sustavima, uz mala odstupanja od idealnog strujanja, odziv se obično transformira u funkciju oblika kao na slici 41a).

Odziv na impulsni poremećaj u sustavu s idealnim miješanjem spomenut je već ranije, a definiran je jednažbama (5.9) i (5.10) te predložen slikom 32. Ako su odstupanja od strujanja uz idealno miješanje malena, odziv se u realnim sustavima transformira u oblik prikazan na slici 41b).



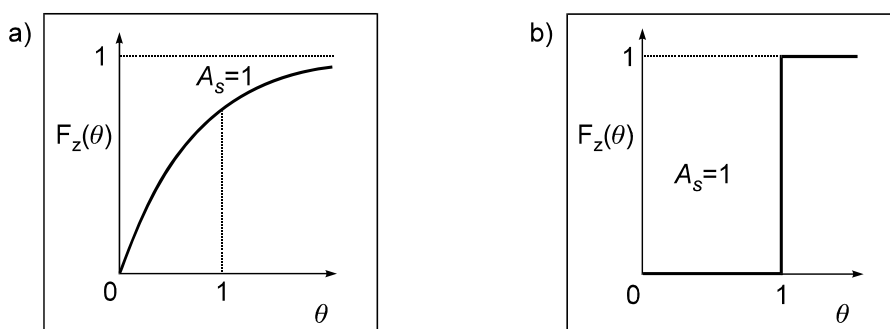
Slika 41. a) Odziv na impulsni poremećaj za strujanje koje malo odstupa od idealnog i b) odziv za slučaj kada strujanje malo razlikuje od strujanja uz idealno miješanje

Osim impulsnog poremećaja, često se za analizu strujanja koristi i poremećaj u obliku *skokomične* ili *step* funkcije koja je definirana sljedećim izrazom

$$f(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ 1 & t > 0 \end{cases} \quad (5.40)$$

Eksperimentalno se skokomični poremećaj ostvaruje uvođenjem stalne količine traseira od nekog nultog vremena te se prati promjena koncentracije na izlazu do stacionarnog stanja. Odzivne krivulje na skokomični poremećaj nazivaju se često F_z funkcija, slika 42.

Eksperimentalne vrijednosti E_z funkcije dobivaju se obično kao diskretni iznosi količina ili koncentracija traseira u zavisnosti o vremenu. Kako je spomenuto, često se analiza i testiranje izabranih modela može provesti uz nalaženje veze između parametara modela i statističkih momenata koji se dobiju obradom eksperimentalne krivulje. Ta se obrada sastoji iz izračunavanja srednje vrijednosti i varijance dobivene krivulje. Kako je E_z funkcija statistička funkcija, obično se podaci *normaliziraju* radi međusobne usporedbe eksperimentalnih rezultata.



Slika 42. Funkcija odziva, F_z na skokomični poremećaj u a) sustavu s idealnim miješanjem i b) sustavu s idealnim strujanjem

Normalizacija je postupak kojim se jednostavno utvrđuje da je površina ispod eksperimentalne krivulje jedinična, odnosno to znači da je zbroj svih pojedinačnih vjerojatnosti RVZ funkcije jednak jedinici. Praktički to znači da se dobivene ordinate odnosno koncentracije ili količine traseira dijele s ukupnom površinom,

$$E_z(t) = \frac{c(t)}{\int_0^{\infty} c(t) dt} = \frac{c(t)}{\sum_{i=1}^N c(i) \Delta t(i)} \quad (5.41)$$

Ako su mjerenja koncentracije ili količine trasea vršena u istim vremenskim razmacima, tada jed. (5.41) ima oblik

$$E_z(t) = \frac{c(t)}{\left[\sum_1^{i=N} c(i) \right] \Delta t} \quad (5.42)$$

Nakon normalizacije nalazi se srednje vrijeme.

Srednje vrijeme zadržavanja, računa se prema poznatom izrazu

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} t c(t) dt}{\int_0^{\infty} c(t) dt} \cong \frac{\sum_1^{i=N} t(i) c(i) \Delta t(i)}{\sum_1^{i=N} c(i) \Delta t(i)} \quad (5.43)$$

odnosno ako je $\Delta t = \text{konst.}$

$$\bar{t} = \frac{\sum_1^{i=N} t(i) c(i)}{\sum_1^{i=N} c(i)} \quad (5.44)$$

Ako su vrijednosti E_z funkcije normalizirane, tada se jed. (5.44) može pisati kao

$$\bar{t} = \left[\sum_1^{i=N} t(i) E(i) \right] \Delta t(i) \quad (5.45)$$

Varijanca (drugi moment) računa se prema općem izrazu

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^{\infty} [t(i) - \bar{t}]^2 c(i) dt(i)}{\int_0^{\infty} c(i) dt(i)} \cong \frac{\sum_1^{i=N} t(i)^2 c(i) \Delta t(i)}{\sum_1^{i=N} c(i) \Delta t(i)} - \bar{t}^2 \quad (5.46)$$

ili, za $\Delta t = \text{konst.}$,

$$\sigma^2 = \frac{\sum_1^{i=N} t(i)^2 c(i)}{\sum_1^{i=N} c(i)} - \bar{t}^2 \quad (5.47)$$

Uz normalizirane vrijednosti, jed. (5.47) prelazi u oblik

$$\sigma^2 = \left[\sum_1^{i=N} t(i)^2 E(i) \right] \Delta t - \bar{t}^2 \quad (5.48)$$

Često se umjesto tekućeg vremena koristi tzv. bezdimenzijsko vrijeme, θ , koje se definira omjerom tekućeg vremena i srednjeg vremena zadržavanja, jed. (5.3). Naravno da je tada srednje vrijeme uvijek jednako jedinici, a varijanca se računa prema izrazu

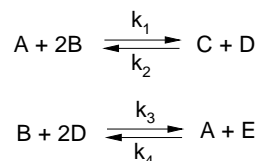
$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma_t^2}{\bar{t}^2} \left[\sum_1^{i=N} \theta(i)^2 E(i) \right] \Delta t - 1 \quad (5.49)$$

Disperzijski broj računa se iz bezdimenzijske varijance kao

$$DB = \frac{D_e}{uL} = \frac{1}{2} \sigma_{\theta}^2 \quad (5.50)$$

5.5. RAČUNSKI PRIMJERI

1.) Dvije reverzibilne reakcije provode se u cijevnom reaktoru s laminarnim strujanjem. Stehiometrijske jednadžbe reakcija su:



Reaktor se napaja s reaktantima A i B, koncentracije u ulaznom toku su c_{Au} i c_{Bu} . U reaktoru vladaju izotermni uvjeti. Kinetičke reakcije definirane su:

$$r_1 = k_1 C_A C_B^2 - k_2 C_C C_D$$

$$r_2 = k_3 C_B C_D^2 - k_4 C_A C_E$$

Konstante brzine iznose: $k_1=0,5 \text{ (mol/L)}^{-2}\text{min}^{-1}$, $k_2=0,25 \text{ (mol/L)}^{-1}\text{min}^{-1}$, $k_3=0,75 \text{ (mol/L)}^{-2}\text{min}^{-1}$, $k_4=0,1 \text{ (mol/L)}^{-1}\text{min}^{-1}$

Potrebno je:

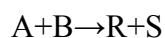
- Izvesti bilance tvari u reaktoru.
- Odrediti radijus reaktora dužine 2 m da se pri protoku od 5 L/min postigne 70% konverzija tvari A.
- Odredite radijalne i aksijalne raspodjele koncentracija u reaktoru u stacionarnom stanju za izabrane ulazne koncentracije reaktanata.
- Prikažite grafički zavisnost iskorištenja reaktanta A za dobivanje produkta E kao funkciju prosječnog vremena zadržavanja u reaktoru.

2.) U cijevnom reaktoru s idealnim strujanjem vodi se izotermno reakcija prvog reda u kapljevitij fazi oblika



Na izlazu iz reaktora postiže se 80% konverzija. Reaktor je duljine 2 m, dok je brzina strujanja, $u=0,2 \text{ m min}^{-1}$. Potrebno je izračunati konstantu brzine reakcije te konverziju koja se postiže na polovici dužine reaktora.

3.) U cijevnom reaktoru s idealnim strujanjem vodi se izotermno reakcija drugog reda,



Reakcija je nepovratna s kinetičkim modelom

$$r_A = k C_A C_B$$

Na izlazu iz reaktora postiže se 80% konverzija reaktanta A. Volumni protok smjese reaktanata na ulazu u reaktor iznosi $20 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, a ulazna smjesa se sastoji iz 40%(vol.) reaktanta A, i 60%(vol.) reaktanta B. Na izlazu iz reaktora molni protok reaktanta A iznosi, $F_A=5 \text{ mol min}^{-1}$. Dužina reaktora iznosi, $L=2 \text{ m}$ a brzina strujanja $u=0,1 \text{ m min}^{-1}$. Izračunajte konstantu brzine reakcije kao i sastav reakcijske smjese na izlazu iz reaktora.