

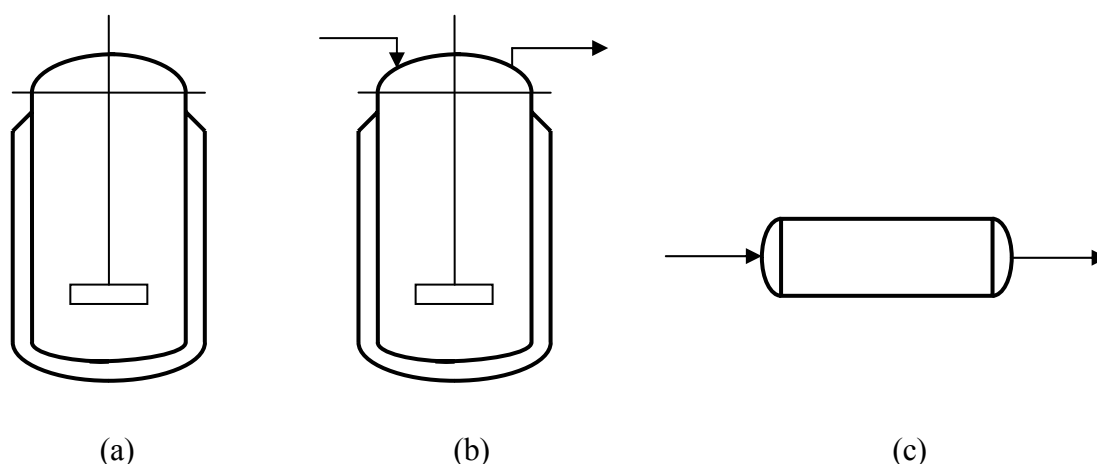
28 Procesy v chemických reaktorech

Hlavní cíle kapitoly: Popsat základní typy reaktorů, stechiometrické vztahy, základní termodynamické veličiny pro chemickou reakci, kinetiku chemické reakce, řešení bilančních a kinetických vztahů pro vsádkový a průtočný reaktor s míchadlem, pro kaskádu těchto reaktorů a pro trubkový reaktor.

Požadované znalosti: Stechiometrie, rozsah reakce, konverze, fugacita, aktivita, reakční rychlost, bilancování.

Kapitola začíná kvalitativním popisem základních typů reaktorů. Následuje diskuse stechiometrického vztahu mezi koncentracemi reagujících složek a typů chemických reakcí. V další části se vykládají termodynamické funkce používané k popisu reakční směsi. Poté se probírá kinetika reakce, tj. vyjadřuje se extenzivní a intenzivní rychlost reakce pro rozličné varianty chemických reakcí. Hlavní část kapitoly je věnována materiálové a entalpické bilanci reakčních směsí v základních typech reaktorů spolu s případným uplatněním jednoduchého popisu kinetiky reakce. Závěr kapitoly obsahuje úvod k bioreaktorům.

28.1 Úvod



Obr. 28.1. Schémata základních typů reaktorů

a) vsádkový reaktor s mícháním; b) průtočný reaktor s mícháním; c) trubkový reaktor

Reaktory jsou aparáty určené k výrobě produktů chemickou reakcí. Suroviny potřebné pro výrobu požadovaného produktu obvykle nelze přivést do reaktoru bez předchozí úpravy. Je totiž třeba, aby výchozí směs měla vhodné složení, teplotu a tlak. Proto bývají před reaktor podle potřeby zařazeny mechanické separátory, tepelné výměníky a výměníky hmoty, čerpadla, nebo kompresory. Tyto aparáty se běžně vyskytují i za reaktorem, protože je podobně třeba zpracovat produkty odcházející z reaktoru. Činnost těchto zařízení je závislá na činnosti reaktoru, jehož návrh je proto základní.

Vzhledem k velké rozmanitosti produktů existuje mnoho typů chemických reaktorů. Zde se omezíme jen na základní z nich (viz obr. 28.1).

Ve *vsádkovém reaktoru s mícháním reakční směsi* reagují výchozí látky (reaktanty) obsažené ve vsádce jako homogenní kapalná směs, nebo jako heterogenní směs dvou omezeně mísitelných kapalin či kapaliny s pevnou látkou nebo s plynem. Je opatřen míchadlem a možností ohřívání či ochlazování reakční směsi^{*)}. Používá se obvykle při výrobě menších množství produktů.

Průtočný reaktor s mícháním reakční směsi se liší od vsádkového kontinuálním provozem, tj. nepřetržitým přiváděním surovin a odvodem produktů. Používá se při výrobě větších množství produktu.

Kontinuálně pracuje též *trubkový reaktor*, což je trubka rozličného průměru a délky, která může být prázdná nebo může obsahovat vrstvu částic. Vrstva může být nehybná, sesuvná nebo fluidní. Reakční směs může kapalná i plynná. Částice jsou reaktantem, katalyzátorem nebo jsou inertní a stéká po nich vrstva kapaliny, v níž nastává chemická reakce. Trubkového reaktoru se používá při velkotonážních výrobcích.

Existují další možnosti třídění reaktorů. Podle počtu fází se dělí na reaktory s homogenní či heterogenní reakční směsí, podle provozu se rozeznávají reaktory vsádkové, s kontinuálním a polokontinuálním provozem^{**)}, podle změny teploty se dělí na izotermní či neizotermní, např. adiabatické reaktory.

Pro návrh reaktoru má význam model proudění reakční směsi a rozeznávají se reaktory s ideálním promícháváním, s pístovým profilem rychlosti, teploty reakční směsi a koncentrací složek či se složitějším prouděním reakční směsi (viz odd.B4.3, B5.4). Obecně je nutné určit potřebnou dobu prodlení a složení produktů z údajů měření v poloprovazním aparátu, i když rozvoj teorie a počítačové techniky potřebu těchto údajů postupně snižuje. Doba prodlení se pohybuje od zlomků sekundy po mnoho hodin.

28.2 Stechiometrické vztahy

Oddíl obsahuje odvození stochiometrické rovnice ze zdrojového členu materiálové bilance, výklad pojmů rozsah reakce a konverze reaktantu a jejich uplatnění ve vyjádření koncentrací složek reakční směsi.

28.2.1 Stechiometrická rovnice

Bilance hmotnosti složky k směsi obsažené v reaktoru pro diferenciální bilanční období je (viz kap.2)

$$dm_{ki} + dm_{kr} = dm_{ke} + dm_{ks} \quad (28.2-1)$$

kde členy na levé straně rovnice znamenají vstup a vznik složky k chemickou reakcí a na pravé straně rovnice výstup a akumulaci této složky. Bilance směsi vznikne sečtením bilancí pro všech K složek dané směsi

$$dm_i + \sum_{k=1}^K dm_{kr} = dm_e + dm_s \quad (28.2-2)$$

Protože podle zákona zachování hmotnosti musí platit (neuvažujeme jaderné reakce)

^{*)}Míchání nastává též ve fluidní vrstvě nebo probubláváním plynu kapalinou.

^{**)}Polokontinuální reaktory bývají s kapalnou vsádkou a s nepřetržitým přívodem další suroviny. Hodí se pro reakce s malou koncentrací přiváděného reaktantu (omezení vedlejších reakcí) či při silně exotermních reakcích.

$$dm_i = dm_e + dm_s \quad (28.2-3)$$

plyne z posledních dvou rovnic

$$\sum_{k=1}^K dm_{kr} = 0 \quad (28.2-4)$$

Tedy součet přírůstků hmotnosti všech složek vzniklých chemickou reakcí se rovná součtu úbytků složek reakcí zaniklých.

Pro všechny složky účastníci se určité chemické reakce jsou hodnoty hmotnosti vzniklé nebo spotřebované chemickou reakcí, m_{kr} , mezi sebou vázány stechiometrií této reakce, jsou úměrné stechiometrickému koeficientu ν_k . Pro reagující složky k a l platí podle definice:

$$\frac{dm_{kr} / M_k}{dm_{lr} / M_l} = \frac{dn_{kr}}{dn_{lr}} \equiv \frac{\nu_k}{\nu_l} \quad (28.2-5)$$

Přírůstek hmotnosti složky chemickou reakcí má kladnou hodnotu, když složka reakcí vzniká a zápornou, když při reakci zaniká. Stechiometrické koeficienty produktů jsou tedy kladné a reaktantů záporné. Jsou definovány poměrem, proto lze stechiometrické rovnice psát v jejich násobcích. Obvykle se vyjadřují v molech.

Z rovn. (28.2-4) a (28.2-5) dostáváme

$$\sum_{k=1}^K \frac{dm_{kr}}{dm_{lr}} = \sum_{k=1}^K \frac{M_k \nu_k}{M_l \nu_l} = \frac{1}{M_l \nu_l} \sum_{k=1}^K M_k \nu_k = 0 \quad (28.2-6)$$

a z této rovnice vyplývá

$$\sum_{k=1}^K M_k \nu_k = 0 \quad (28.2-7)$$

To je obecný zápis *stechiometrické rovnice*. Vznikl úpravou zdrojového členu bilance hmotnosti reakční směsi. Běžně se píše symbol složky místo molární hmotnosti a složky se záporným stechiometrickým koeficientem se převedou na druhou stranu rovnice s jeho kladnou hodnotou^{*)}. Pro stechiometrické koeficienty vyjádřené v molech má součin $\nu_k M_k$ rozměr hmotnosti.

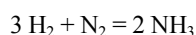
V reaktoru obecně probíhá více reakcí. Označíme-li celkový počet reakcí symbolem B , je stechiometrická rovnice b -té reakce

$$\sum_{k=1}^K M_k \nu_{bk} = 0 \quad [b = 1, \dots, B] \quad (28.2-8)$$

^{*)}Např. stechiometrická rovnice tvorby amoniaku je podle rovn. (28.2-7)

$$2 M_{\text{NH}_3} - 3 M_{\text{H}_2} - M_{\text{N}_2} = 0$$

ale běžný zápis je



28.2.2 Rozsah reakce a konverze reaktantu

Rozsah reakce ξ (ksí) je v diferenciálním tvaru definován podle rovn. (28.2-5) takto

$$\boxed{d\xi \equiv \frac{dn_{kr}}{\nu_k} = \frac{dm_{kr}}{M_k \nu_k} \geq 0} \quad (28.2-9)$$

Z rovn. (28.2-5) je zřejmé, že poměr látkového množství složky, vzniklého nebo spotřebovaného chemickou reakcí, a jejího stechiometrického koeficientu je pro všechny složky účastnící se chemické reakce stejný. Má vždy kladnou hodnotu, protože se shoduje znaménko přírůstku a stechiometrického koeficientu a je to bezrozměrová veličina. Hodnota rozsahu reakce je mírou zreagování složek.

Po integraci rovn. (28.2-9) od začátku ($\xi = 0, n_{kr} = 0$) do libovolného stadia reakce dostáváme

$$\xi = \frac{n_{kr}}{\nu_k} = \frac{m_{kr}}{M_k \nu_k} \quad (28.2-10)$$

Dělením objemem reakční směsi V_S se zavádí veličina (viz kap.22 v *Příkladech*)

$$\xi_V = \frac{\xi}{V_S} \quad (28.2-10a)$$

Extenzivní rychlosti chemické reakce R definované rovn.(28.4-2) odpovídá veličina

$$\dot{\xi} = \frac{d\xi}{d\tau} \quad (28.2-10b)$$

Hodnoty rozsahu reakce jsou kladné a pohybují se od hodnoty 0 (když nenastává chemická reakce) až po maximální hodnotu. Té se dosáhne při nevratné reakci po spotřebování limitního reaktantu (tj. té výchozí složky, která se spotřebuje chemickou reakcí nejdříve), nebo při vratné reakci po dosažení reakční rovnováhy.

Jinou mírou postupu chemické reakce je *konverze reaktantu* k , tj. ζ_k (zéta):

$$\boxed{d\zeta_k \equiv -\frac{dn_{kr}}{n_{k0}} = -\frac{dm_{kr}}{m_{k0}} = -\frac{dn_{kr}}{\dot{n}_{ki}} = -\frac{dm_{kr}}{\dot{m}_{ki}}} \quad (28.2-11)$$

kde původní množství výchozí látky (reaktantu) k označuje index „0“ a index „i“ značí její přítok. Záporné znaménko u dn_{kr} atd. plyne ze skutečnosti, že reaktant se reakcí spotřebuje. S postupem reakce roste hodnota konverze stejně jako hodnota rozsahu reakce, závisí však na volbě reaktantu. Konverze je kladná, bezrozměrová veličina a její hodnoty jsou v mezích 0 a 1.

Rozsah reakce a konverze umožňují vyjádřit přírůstek či úbytek libovolné reagující složky jednou proměnnou

$$\boxed{dn_{kr} = \frac{dm_{kr}}{M_k} = \nu_k d\xi = -n_{k0} d\zeta_k = -\frac{m_{k0}}{M_k} d\zeta_k} \quad (28.2-12)$$

jak plyne z rovnic (28.2-9) a (28.2-11). Pro průtočný reaktor platí

$$\dot{n}_{kr} = \frac{d\dot{m}_{kr}}{M_k} = v_k d\dot{\xi} = -\dot{n}_{ki} d\zeta_k = -\frac{\dot{m}_{ki}}{M_k} d\zeta_k \quad (28.2-13)$$

Tvorba složky k se vyjádří z bilance. Z integrálu rovn. (28.2-1) plyne po úpravě

$$m_{kr} = m_{ke} - m_{ki} + (m_k - m_{k0}) \quad (28.2-14)$$

kde obsah závorky značí akumulaci složky k . Stejný tvar má rovnice pro látkové množství. Pro vsádkový reaktor odpadají členy pro vstup a výstup a akumulační člen je rozepsán na rozdíl mezi okamžitým a původním množstvím složky. Po integraci rovn. (28.2-12) a kombinaci s rovn. (28.2-14) se obdrží např. pro vsádkový reaktor

$$m_{kr} = M_k v_k \xi = m_k - m_{k0} \quad (28.2-15)$$

Rovnice odvozené z uvedených vztahů a prakticky využívané při stechiometrických výpočtech jsou v tab.28.1.

Tabulka 28.1 Rovnice používané při stechiometrických výpočtech

<i>vsádkový reaktor</i>	<i>průtočný reaktor</i>
$n_k = n_{k0} + v_k \xi \quad (28.2-15a)$	$\dot{n}_{ke} = \dot{n}_{ki} + v_k \dot{\xi} \quad (28.2-21)$
$n_k = n_{k0} + \sum_{b=1}^B v_{kb} \xi_b \quad (28.2-16)$	$\dot{n}_{ke} = \dot{n}_{ki} + \sum_{b=1}^B v_{kb} \dot{\xi}_b \quad (28.2-22)$
$n_k = n_{k0} (1 - \zeta_k) \quad (28.2-17)$	$\dot{n}_{ke} = \dot{n}_{ki} (1 - \zeta_{ke}) \quad (28.2-23)$
$\xi = \frac{n_k - n_{k0}}{v_k} = \frac{n_l - n_{l0}}{v_l} = -\frac{1}{v_l} n_{l0} \zeta_l \quad (28.2-18)$	$\dot{\xi} = \frac{\dot{n}_k - \dot{n}_{ki}}{v_k} = \frac{\dot{n}_l - \dot{n}_{li}}{v_l} = -\frac{1}{v_l} \dot{n}_{li} \zeta_l \quad (28.2-24)$
$c_k = c_{k0} + \frac{v_k}{v_l} (c_l - c_{l0}) \quad [V=\text{konst}] \quad (28.2-19)$	$c_{ke} = c_{ki} + \frac{v_k}{v_l} (c_{le} - c_{li}) \quad [V=\text{konst}] \quad (28.2-25)$
$c_k = c_{k0} - \frac{v_k}{v_l} c_{l0} \zeta_l = c_{k0} + v_k \xi_{l'} \quad [V=\text{konst}] \quad (28.2-20)$	$c_{ke} = c_{ki} - \frac{v_k}{v_l} c_{li} \zeta_l = c_{ki} + v_k \xi_{l'} \quad [V=\text{konst}] \quad (28.2-26)$

28.3 Termodynamické funkce pro chemickou reakci

Z vyjádření změny entalpie se v tomto oddílu odvozuje definice reakční entalpie a z definice reakční Gibbsovy funkce se odvozuje definice reakčního rovnovážného poměru. Probírají se způsoby výpočtu těchto veličin a jejich přepočty na jiné podmínky.

28.3.1 Reakční entalpie

Pro výpočet chemických reaktorů mají význam termodynamické funkce jako je reakční entalpie, reakční Gibbsova funkce a reakční rovnovážný poměr (rovnovážná konstanta). Abychom zjednodušili odvození, budeme uvažovat uzavřený systém. Entalpie reakční směsi závisí na její teplotě, tlaku a množství jejích složek

$$H = H(T, p, n_1, n_2, \dots, n_K) \quad (28.3-1)$$

Diferencováním dostaneme

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_{k \neq 1}} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial H}{\partial n_K} \right)_{T,p,n_{k \neq K}} dn_K$$

Index n zde znamená, že látkové množství všech složek směsi zůstává konstantní. Změna entalpie reakční směsi je tedy součet změny s teplotou při konstantním tlaku a složení, změny s tlakem při konstantní teplotě a složení, a změny se složením směsi vlivem reakce při konstantní teplotě a tlaku. Ze vzorců známých z termodynamiky (viz např. skriptum [42]) dostáváme po dosazení za jednotlivé parciální derivace

$$dH = C_p dT + \left[V_S - T \left(\frac{\partial V_S}{\partial T} \right)_{p,n} \right] dp + \sum_{k=1}^K \bar{h}_k dn_k \quad (28.3-2)$$

Symbol C_p značí tepelnou kapacitu reakční směsi při konstantním tlaku, symbol V_S značí objem reakční směsi a veličina $\bar{h}_k$ je parciální molární entalpie její složky k . Přitom platí

$$C_p = \sum_{k=1}^K n_k \bar{c}_{pk} \quad , \quad V_S = \sum_{k=1}^K n_k \bar{v}_k \quad (28.3-3)$$

kde $\bar{c}_{pk}$ je parciální molární tepelná kapacita a $\bar{v}_k$ parciální molární objem složky k . V uzavřeném systému může změna množství složek nastat pouze chemickou reakcí a proto

$$dn_k = dn_{kr} = \nu_k d\xi \quad (28.3-4)$$

jak plyne z rovn. (28.2-9). Je tedy

$$\sum_{k=1}^K \bar{h}_k dn_k = \sum_{k=1}^K \bar{h}_k \nu_k d\xi = \Delta H_r d\xi = \Delta H_r \frac{dn_{kr}}{\nu_k} \quad (28.3-5)$$

Touto rovnicí jsme zavedli *reakční entalpii* ΔH_r

$$\Delta H_r \equiv \sum_{k=1}^K \bar{h}_k \nu_k \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p} \quad (28.3-6)$$

Charakterizuje příspěvek k hodnotě entalpie reakční směsi způsobený přeměnou složek chemickou reakcí při konstantní teplotě a tlaku. Její hodnota závisí na hodnotách stechiometrických koeficientů použitých k zápisu dané chemické reakce.

Je-li entalpie produktů menší než entalpie výchozích látek, má reakční entalpie zápornou hodnotu a reakce je exotermní. V opačném případě je reakce endotermní. Pro mnoho reakcí jsou hodnoty reakčních entalpií tabelovány.

Pokud nejsou hodnoty reakční entalpie známy, je možné je určit z tabulek^{*)} molárních *slučovacích entalpií* Δh_{fk} nebo molárních *spalných entalpií* Δh_{ck} složek reakční směsi podle vzorce

$$\Delta H_r = \sum_{k=1}^K \nu_k \Delta h_{fk} = - \sum_{k=1}^K \nu_k \Delta h_{ck} \quad (28.3-7)$$

Tabelované údaje bývají uváděny pro jedinou teplotu a je třeba znát jejich přepočet na jinou teplotu. Z definice (28.3-6) plyne pro konstantní tlak a složení směsi:

$$\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T} \right)_{p,n} = \sum_{k=1}^K \nu_k \bar{c}_{pk} \quad (28.3-8)$$

Podobně vliv změny tlaku vyjadřuje rovnice

$$\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial p} \right)_{T,n} = \sum_{k=1}^K \nu_k \left[\bar{v}_k - T \left(\frac{\partial \bar{v}_k}{\partial T} \right)_{p,n} \right] \quad (28.3-9)$$

Změna hodnoty ΔH_r se získá integrací. Tak např. pro změnu reakční entalpie ideální směsi při konstantním tlaku se změnou teploty T a skupenství φ při přechodu ze stavu 1 do stavu 2 platí

$$\Delta H_r(T_2, p, \varphi_2) - \Delta H_r(T_1, p, \varphi_1) = \sum_{k=1}^K \nu_k \left\{ \int_{T_1}^{T_2} c_{pk, \varphi_1} dT + \Delta h_{\varphi_1 \varphi_2 k} [T(p)] + \int_{T(p)}^{T_2} c_{pk, \varphi_2} dT \right\} \quad (28.3-8a)$$

kde $\Delta h_{\varphi_1 \varphi_2 k} [T(p)]$ je skupenská změna molární entalpie složky k z fáze φ_1 na fázi φ_2 při teplotě T , jež závisí na tlaku v reaktoru a jejíž hodnota leží mezi T_1 a T_2 .

Pomocí reakční entalpie se vyjádří diferenciál entalpie reakční směsi v uzavřeném systému jako

$$dH = C_p dT + \left[V_s - T \left(\frac{\partial V_s}{\partial T} \right)_{p,n} \right] dp + \Delta H_r d\xi \quad (28.3-10)$$

Entalpie reakční směsi v daném stavu se získá integrací této rovnice od zvoleného referenčního stavu, který označíme dolním indexem 0. Pro ideální směs a nevýznamný vliv tlaku plyne

^{*)}Tabelovány jsou tzv. *standardní hodnoty* těchto veličin, tj. hodnoty při definovaných referenčních podmínkách (viz např. *Tabulky*). Pro skupenství jiné než při podmínkách standardního stavu se hodnota upraví pomocí skupenské změny složky násobené jejím stechiometrickým koeficientem.

Standardní slučovací entalpie určité složky představuje reakční entalpii pro vznik jednotkového látkového množství této sloučeniny při standardním tlaku 0,1013 MPa a při standardní teplotě (18, 20 či 25 °C) z prvků, které jsou ve skupenství stabilním při této teplotě a tlaku. Její hodnota pro prvky je rovna nule.

Standardní spalná entalpie určité složky je reakční entalpie pro reakci jednotkového látkového množství této sloučeniny s elementárním kyslíkem při standardní teplotě a tlaku, přičemž voda vzniklá chemickou reakcí je ve skupenství *kapalném*. Její hodnota je nulová pro sloučeniny s maximálním oxidačním stupněm (např. H₂O nebo CO₂).

$$H = \Delta H_{r0} \xi + \int_{T_0}^T C_p dT = \sum_{k=1}^K \nu_k \Delta h_{fk0} \xi + \sum_{k=1}^K n_k \langle c_{pk} \rangle (t - t_0) \quad (28.3-11)$$

28.3.2 Reakční Gibbsova funkce a reakční rovnovážný poměr

Z termodynamiky vyplývá, že diferenciál Gibbsovy funkce směsi v uzavřeném systému je možné vyjádřit rovnicí

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{k=1}^K \bar{g}_k dn_k \quad (28.3-12)$$

kde S je molární entropie a $\bar{g}_k$ je parciální molární Gibbsova funkce složky k , tzv. chemický potenciál, pro který platí

$$\bar{g}_k = \bar{g}_{k0} + RT \ln \frac{f_k}{f_{k0}} = \bar{g}_{k0} + RT \ln a_k$$

Je rozepsán na hodnotu v referenčním stavu a člen obsahující poměr fugacit v daném a referenčním stavu, čímž se definuje *aktivita* složky k . Třetí člen rovn.(28.3-12) se tedy rozepíše na

$$\sum_{k=1}^K \bar{g}_k dn_k = \sum_{k=1}^K \bar{g}_k dn_{kr} = \sum_{k=1}^K \bar{g}_k \nu_k d\xi = \sum_{k=1}^K (\bar{g}_{k0} + RT \ln a_k) \nu_k d\xi = \Delta G_r d\xi \quad (28.3-13)$$

Vztahem

$$\Delta G_r \equiv \sum_{k=1}^K \bar{g}_k \nu_k \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \Delta G_{r0} + \sum_{k=1}^K \nu_k RT \ln a_k \quad (28.3-14)$$

definujeme *reakční Gibbsovu funkci* ΔG_r . Veličina ΔG_{r0} je reakční Gibbsova funkce v referenčním stavu (standardní reakční Gibbsova funkce). Rovn. (28.3-14) se tedy může přepsat na vztah

$$\Delta G_r = \Delta G_{r0} + RT \sum_{k=1}^K \ln(a_k)^{\nu_k} \quad (28.3-15)$$

Při chemické rovnováze je $(dG)_{T,p} = 0$, podle rovn. (28.3-12) je pak $\sum_{k=1}^K \bar{g}_k dn_k = 0$ a podle rovn.(28.3-13) je tedy i $\Delta G_r = 0$. Proto

$$\frac{\Delta G_{r0}}{RT} = - \sum_{k=1}^K \ln(a_k)^{\nu_k} \equiv -\ln K \quad (28.3-16)$$

Definuje se tak *reakční rovnovážný poměr* (rovnovážná konstanta) K

$$K = \prod_{k=1}^K (a_k)^{\nu_k} = \frac{\prod_{k=1}^{K_p} (a_k)^{\nu_k}}{\prod_{k=1}^{K_R} (a_k)^{\nu_k}} \quad (28.3-17)$$

Touto rovnicí jsou vázány hodnoty aktivit složek reakční směsi při chemické rovnováze. Hodnoty stechiometrických koeficientů produktů jsou kladné, pro výchozí látky jsou záporné. Reakční rovnovážný poměr je tedy zlomkem, v jehož čitateli je součin mocnin aktivit produktů a ve jmenovateli součin mocnin aktivit reaktantů. Jeho hodnota závisí na hodnotách stechiometrických koeficientů použitých k zápisu dané chemické reakce.

Aktivita složky v kapalině se často vztahuje na referenční stav čisté kapalně složky při teplotě a tlaku směsi. Pak se rozepisuje na součin aktivitního koeficientu a molárního zlomku a reakční rovnovážný poměr je

$$K = \prod_{k=1}^K (\gamma_k)^{\nu_k} \prod_{k=1}^K (x_k)^{\nu_k} = K_\gamma K_x \quad (28.3-18)$$

kde označuje K_γ součin mocnin aktivitních koeficientů a K_x součin mocnin molárních zlomků.

V ideální směsi je $K_\gamma = 1$.

V plynných směsích je referenční stav aktivit běžně čistá složka ve stavu ideálního plynu při teplotě plynu a volitelném tlaku, kdy její fugacita je $f_{k0} = p_0$. Aktivita je pak poměr fugacity složky a referenčního tlaku

$$a_k = \frac{f_k}{f_{k0}} = \frac{\phi_k p_k}{p_0} = \frac{\phi_k y_k p}{p_0} \quad (28.3-19)$$

Zde se fugacita složky k plynné směsi vyjádřila pomocí jejího fugacitního koeficientu ϕ_k a parciálního tlaku p_k , který se rozepsal pomocí molárního zlomku y_k a celkového tlaku p .

Volbou tlaku směsi p za referenční ($f_{k0} = p$) se zjednoduší vztah (28.3-19) na $a_k = \phi_k y_k$ a pro reakční rovnovážný poměr plyne

$$K = \prod_{k=1}^K (\phi_k)^{\nu_k} \prod_{k=1}^K (y_k)^{\nu_k} = K_\phi K_y \quad (28.3-20)$$

kde označuje K_ϕ součin mocnin fugacitních koeficientů a K_y součin mocnin molárních zlomků.

V ideálním plynu je $K_\phi = 1$.

Hodnota K udává vztah mezi koncentracemi složek při reakční rovnováze. Potřebné hodnoty K lze pro rozličné reakce zjistit z tabelovaných hodnot slučovacích Gibbsových funkcí (viz např. *Tabulky*). Protože existují tabulky molárních slučovacích entalpií a entropií rozmanitých látek, spočítají se z nich příslušné reakční funkce a ΔG_r se určí ze vztahu

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r \quad (28.3-21)$$

Mezi slučovacími a reakčními termodynamickými funkcemi existuje obdoba k rovn. (28.3-7).

Vliv teploty a tlaku na složení rovnovážné směsi a tedy na hodnotu K plyne z definiční rovnice (28.3-16)^{*)} a pro přechod ze stavu 1 do stavu 2 dostáváme

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right)_{p,x} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_{r0}}{RT^2} dT, \quad \ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right)_{T,x} = \int_{p_2}^{p_1} \frac{\Delta V_{r0}}{RT} dp \quad (28.3-22)$$

Zde index x znamená, že se uvažuje změna při stálém složení reakční směsi.

Při kladných hodnotách ΔH_r (endotermní reakce) s teplotou roste hodnota K a stoupá tedy množství produktů, jak plyne z komentáře k rovn. (28.3-17). S rostoucím tlakem roste hodnota K tehdy, když je hodnota reakčního objemu ΔV_r záporná, tj. když se objem reakční směsi s postupem reakce zmenšuje.

28.4 Kinetika chemické reakce

Oddíl obsahuje definice reakční rychlosti v extenzivním a intenzivním tvaru, její závislost na teplotě a koncentraci složek a vyjádření pro rozličné typy reakcí.

28.4.1 Rovnice rychlosti chemické reakce

V bilanci reagující složky k

$$\dot{n}_{ki} + \frac{dn_{kr}}{d\tau} = \dot{n}_{ke} + \frac{dn_{ks}}{d\tau} \quad (28.4-1)$$

představuje zdrojový člen $dn_{kr}/d\tau$ rychlost tvorby nebo spotřeby složky k chemickou reakcí. Charakterizuje se pomocí rychlosti chemické reakce. Užívá se jednak extenzivní veličiny R která má jednotku s^{-1} nebo intenzivní veličiny r mající nejčastěji jednotku $m^{-3} s^{-1}$. Rychlost reakce R je definována vztahem

$$R \equiv \frac{1}{\nu_k} \frac{dn_{kr}}{d\tau} = \frac{d\xi}{d\tau} \quad (28.4-2)$$

Vyjadřuje rychlost růstu hodnoty rozsahu chemické reakce a její hodnota je nezávislá na tom, o kterou bilancovanou složku k se jedná. Zdrojový člen v rovn. (28.4-1) pak má tvar

$$\frac{dn_{kr}}{d\tau} = \nu_k R \quad (28.4-2a)$$

^{*)}Podle rovn. (28.3-16) je

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_{p,x} = -\left(\frac{\partial}{\partial T}\right) [\Delta G_{r0} / (RT)]_{p,x} = -[1 / (RT)] \left(\frac{\partial \Delta G_{r0}}{\partial T}\right)_{p,x} + [\Delta G_{r0} / (RT^2)] = -[1 / (RT)] [-\Delta S_{r0} - (\Delta G_{r0} / T)] = [1 / (RT)] \{[-\Delta G_{r0} + \Delta H_{r0}] / T + (\Delta G_{r0} / T)\} = \Delta H_{r0} / (RT^2)$$

Podobně se dá odvodit

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_{T,x} = -\left(\frac{\partial}{\partial p}\right) [\Delta G_{r0} / (RT)]_{T,x} = -[1 / (RT)] \left(\frac{\partial \Delta G_{r0}}{\partial p}\right)_{T,x} = -\Delta V_{r0} / (RT)$$

Vztah mezi extenzivním a intenzivním vyjádřením rychlosti reakce je obvykle

$$R \equiv \int_{V_S} r' dV \quad (28.4-3)$$

kde r' je místní hodnota reakční rychlosti. Reakční rychlost r zprůměrněná podle objemu je definována vztahy [viz též rovn.(28.2-12)]

$$r \equiv \frac{R}{V_S} = \frac{1}{V_S} \frac{d\xi}{d\tau} = \frac{d\xi_V}{d\tau} = -\frac{n_{k0}}{\nu_k V_S} \frac{d\xi_k}{d\tau} = \frac{1}{\nu_k V_S} \frac{dn_{kr}}{d\tau} \equiv \frac{r_k}{\nu_k} \quad (28.4-4)$$

Reakční rychlost r je stejná pro všechny složky, které se účastní uvažované reakce. Používá se však též rychlosti reakce složky k , r_k . Pro heterogenní reakce se používá reakční rychlost vztahovaná k ploše, pro reakce ve vrstvě katalyzátoru se rychlost vztahuje k hmotnosti (viz odd. 28.5.4).

Je-li složení kapalně reakční směsi vyjádřeno molárními koncentracemi zprůměrněnými na objem reakční směsi $c_k \equiv n_k / V_S$ (reaktory s míchadlem), pak pro směs, která má hustotu proměnnou s časem, platí

$$r = \frac{1}{\nu_k V_S} \frac{d(c_k V_S)}{d\tau} = \frac{1}{\nu_k V_S} \left(V_S \frac{dc_k}{d\tau} + c_k \frac{dV_S}{d\tau} \right) = \frac{1}{\nu_k} \left(\frac{dc_k}{d\tau} + c_k \frac{d \ln V_S}{d\tau} \right) \quad (28.4-5)$$

Druhý člen v závorce je korekce na proměnnost hustoty reakční směsi s časem. V kapalném skupenství nemá obvykle význam a rovnice se redukuje na tvar

$$r = \frac{1}{\nu_k} \frac{dc_k}{d\tau} \quad (28.4-6)$$

Hodnoty reakční rychlosti se běžně stanovují pokusně a vyjadřují se v závislosti na teplotě a na koncentraci výchozích látek. Pro reakce v kapalině se často závislost reakční rychlosti na koncentraci vyjadřuje součinem mocnin molárních koncentrací, přičemž exponent se nazývá *řád reakce*. Jestliže složka A reaguje nevratně se složkou B, může být rychlost reakce vyjádřena např. vztahem

$$r = k c_A c_B^2 \quad (28.4-7)$$

Chemická reakce je zde prvního řádu vzhledem ke složce A, druhého řádu vzhledem ke složce B a celkově je třetího řádu.

Veličina k v rovn. (28.4-7) je *koeficient reakční rychlosti* (konstanta reakční rychlosti, kinetický koeficient). Její silnou závislost na teplotě popisuje Arrheniova rovnice

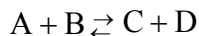
$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (28.4-8)$$

Zde je k_0 frekvenční faktor, E aktivační energie a R je univerzální plynová konstanta. Tato závislost na teplotě je charakteristická pro jednoduché reakce. Při heterogenních nebo

katalytických reakcích závisí vliv teploty též na rychlosti difuze nebo na posunu reakční rovnováhy.

28.4.2 Typy chemických reakcí

Je-li reakce *vratná*, je výsledná rychlost reakce rozdíl mezi rychlostí dopředné a zpětné reakce. Mějme vratnou reakci



Koeficient rychlosti dopředné reakce je k_+ a pro zpětnou reakci k_- . Necht' jsou rychlosti reakcí v obou směrech vyjádřeny vztahy

$$r_+ = k_+ c_A c_B \quad ; \quad r_- = k_- c_P c_Q \quad (28.4-9)$$

Celková rychlost reakce je jejich rozdíl

$$r = r_+ - r_- \quad (28.4-10)$$

Když se při reakci dosáhne rovnováhy, je celková rychlost reakce nulová. Reakční rovnovážný poměr je roven poměru rychlostních koeficientů a pro ideální reakční směs je

$$K_c = \frac{k_+}{k_-} = \frac{c_P c_Q}{c_A c_B} \quad (28.4-11)$$

Rychlost reakce se pak dá vyjádřit vztahem

$$r = k_+ \left(c_A c_B - \frac{c_P c_Q}{K_c} \right) \quad (28.4-12)$$

Reakce $A \rightarrow P$, která probíhá pouze tehdy, je-li ve výchozí směsi vedle složky A také určité množství produktu P , se nazývá *autokatalytická* reakce. Je typická pro biochemické procesy. Její kinetiku popisuje např. vztah $r = k c_A c_P$.

Složitější situace nastává, probíhá-li současně více chemických reakcí. Složka k , která se účastní několika současně probíhajících reakcí, má celkovou rychlost tvorby či zániku

$$r_k = \sum_{b=1}^B \nu_{kb} r_b \quad (28.4-13)$$

kde $b = 1, 2, \dots, B$ je pořadové číslo chemické reakce.

Lze rozeznávat tři základní typy vícenásobných reakcí. Zprv je to *paralelní reakce*, které probíhají navzájem nezávisle. Jako příklad mějme rovnice $A \xrightarrow{k_1} P$ a $A \xrightarrow{k_2} Q$ s kinetickými vztahy $r_1 = k_1 c_A$, $r_2 = k_2 c_A$. Pak je celková rychlost zániku složky A chemickou reakcí podle rovn. (28.4-13)

$$r_A = \nu_{A1} r_1 + \nu_{A2} r_2 = -(k_1 + k_2) c_A$$

(složka A je reaktant, její stechiometrické koeficienty mají zápornou hodnotu, $\nu_{A1} = \nu_{A2} = -1$, složka se při reakci spotřebuje).

Další typ jsou *následné reakce*, jako např. $A \xrightarrow{k_1} P \xrightarrow{k_2} Q$ pro něž jsou kinetickými vztahy $r_1 = k_1 c_A$, $r_2 = k_2 c_P$. Pak podle rovn. (28.4-13) pro $\nu_{A1} = -1$, $\nu_{P1} = 1$, $\nu_{P2} = -1$, $\nu_{Q2} = 1$

$$r_A = -k_1 c_A, \quad r_P = k_1 c_A - k_2 c_P, \quad r_Q = k_2 c_P$$

Třetí skupina jsou kombinace prvních dvou typů. Třeba reakce $A \xrightarrow{k_1} P \xrightarrow{k_2} Q$ spolu s $A \xrightarrow{k_3} S$ a $A \xrightarrow{k_4} T$ nebo reakce $A + B \xrightarrow{k_1} P$ spolu s reakcí $A + P \xrightarrow{k_2} Q$.

Pro některé reakce závisí jejich řád na hodnotě koncentrace reagující složky. To platí např. pro rychlost reakce vyjádřenou vztahem

$$r = \frac{ac_k}{1 + bc_k} \quad (28.4-14)$$

kde a, b jsou empirické konstanty. Je-li hodnota c_k velká a $1 \ll bc_k$, má reakce nulový řád. Při malých koncentracích této složky může být $1 \gg bc_k$ a pak je reakce prvního řádu. Pro rovnici

$$r = \frac{ac_k}{(1 + bc_k)^2} \quad (28.4-15)$$

je při velkých hodnotách c_k řád reakce (-1) a s klesající hodnotou koncentrace přechází přes nulový řád až k prvnímu řádu. Tato rovnice poskytuje při určité hodnotě koncentrace maximální hodnotu rychlosti reakce.

V biochemii má význam rovnice, která popisuje přeměnu substrátu S (živiny mikroorganismů) působením enzymu E (organického katalyzátoru, který vytvářejí mikroorganismy) na produkt P



Mechanismus reakce vyjádřili Michaelis a Mentenová modelem



podle kterého platí

$$r_1 = k_1 c_S c_E - k_{-1} c_C; \quad r_2 = k_2 c_C \quad (28.4-17)$$

Koncentrace složky C ve směsi je velmi malá a mění se mnohem méně nežli koncentrace ostatních složek. To umožňuje předpokládat, že se její množství ve směsi nemění s časem. Rychlost její tvorby se pak rovná rychlosti jejího rozkladu a podle rovn. (28.4-13)

$$r_C = \nu_{C1} r_1 + \nu_{C2} r_2 = k_1 c_S c_E - k_{-1} c_C - k_2 c_C = 0 \quad (28.4-18)$$

Z toho

$$c_C = \frac{k_{1+}}{k_{1-} + k_2} c_S c_E \equiv \frac{c_S c_E}{K_M} \quad (28.4-19)$$

Veličina K_M definovaná touto rovnicí je tzv. Michaelisova konstanta. Označí-li se původní množství enzymu symbolem n_{E0} , platí pro libovolné stadium reakce

$$n_{E0} = n_E + n_C$$

nebo po dělení objemem směsi

$$c_{E0} = c_E + c_C \quad (28.4-20)$$

V rovn. (28.4-19) se eliminuje c_E

$$c_C = \frac{c_S}{K_M} (c_{E0} - c_C)$$

čili

$$c_C = \frac{c_{E0} c_S}{K_M + c_S} \quad (28.4-21)$$

Z rovnic (28.4-16,17,21) vyplývá pro rychlost tvorby produktu P chemickou reakcí:

$$r_P = \nu_P r_2 = k_2 \frac{c_{E0}}{1 + (K_M / c_S)} \quad (28.4-22)$$

Tento vztah se nazývá rovnice Michaelise a Mentenové a popisuje kinetiku enzymové reakce. Stejnou formu má i Monodova rovnice pro kinetiku růstu mikroorganismů a rovnice Langmuir-Hinshelwoodova popisující kinetiku heterogenní katalýzy.

28.5 Popis činnosti chemických reaktorů

V tomto oddílu se nejprve probírá obecný tvar materiálové a entalpické bilance, jenž se později uplatňuje na jednotlivé typy reaktorů. Pro vsádkový a průtočný reaktor a pro kaskádu reaktorů se předpokládá dokonalé míchání reakční směsi. V trubkovém reaktoru se předpokládá pístový profil koncentrace a bere se v úvahu možná změna hustoty plynné směsi během průchodu reaktorem. Diskutuje se činnost heterogenního katalytického reaktoru.

28.5.1 Úvod

Popis činnosti chemických reaktorů zahrnuje vedle vlastní reakce popis proudění, sdílení hmoty a tepla v reaktorech. Při návrhu chemických reaktorů se zjišťuje optimální složení výchozí směsi, teplota a tlak v reaktoru a doba prodlení reakční směsi. Výklad se omezí na základní jednoduché typy reaktorů. Bude se předpokládat buď ideální míchání nebo pístové proudění tekutiny a bude vyložen pouze vliv kinetiky chemické reakce. Jedná se tedy o úvod do složitě

problematiky chemických reaktorů. Rovnice, kterých se bude používat, jsou bilance složky reakční směsi, bilance entalpie a rovnice rovnováhy a kinetiky chemických reakcí. Budou odvozeny vztahy pro výpočet potřebné doby reakce ve vsádkovém reaktoru či potřebné doby prodloužení nebo objemu průtočného reaktoru za uvedených předpokladů. Obecně je třeba vycházet z údajů naměřených v poloproduktu.

Z rovnic (28.4-1) a (28.4-2) plyne *balance látkového množství* složky k pro chemický reaktor

$$\dot{n}_{ki} + \sum_{b=1}^B \nu_{kb} R_b = \dot{n}_{ke} + \frac{dn_{ks}}{d\tau} \quad (28.5-1)$$

Člen $\dot{n}_{ki}$ představuje obecně součet množství složky k ve všech vstupních proudech a člen $\dot{n}_{ke}$ je obdoba pro výstupní proudy. Sečtením pro všechny složky vznikne bilance směsi

$$\dot{n}_i + \sum_{k=1}^K \sum_{b=1}^B \nu_{kb} R_b = \dot{n}_e + \frac{dn_s}{d\tau} \quad (28.5-2)$$

Balance entalpie reakční směsi pro reaktor s B chemickými reakcemi se dá zapsat ve tvaru

$$\sum_{k=1}^K \dot{n}_{ki} (h_{ki} - h_{k0}) + \dot{Q}_i = \sum_{b=1}^B \Delta H_{r0b} R_b + \sum_{k=1}^K \dot{n}_{ke} (h_{ke} - h_{k0}) + \dot{Q}_e + \frac{dU_s}{d\tau} \quad (28.5-3)$$

Rozdíly v závorkách představují změnu entalpie složky při přechodu ze standardního do daného stavu. Předpokládá se ideální roztok. Symboly $\dot{Q}_{e,i}$ značí odtok a přítok energie do reakční směsi teplosměnnou plochou či nedokonalou tepelnou izolací, veličina U_s v akumulacím členu je vnitřní energie reakční směsi v reaktoru. Pro nestlačitelnou tekutinu je $dU_s = dH_s$. Zápis rovnice se dá zjednodušit na tvar

$$\dot{Q}_i - \dot{Q}_e = V_s \sum_{b=1}^B \Delta H_{r0b} r_b + \dot{V}_s \rho_s c_{ps} (t_e - t_i) + \frac{dU_s}{d\tau} \quad (28.5-3a)$$

pokud se hustota reakční směsi ρ_s a její měrná tepelná kapacita c_{ps} nemění.

Pro výpočet tepelného výměníku se použije rovnice (17-50) či (17-51), kam se dosadí teplota reakční směsi t a teplota teplosměnného média t_c . Koeficienty přestupu hmoty jsou závislé na konstrukci výměníku. Pro tepelný výměník s rovinnou teplosměnnou plochou a dokonale míchanou kapalinou na obou stranách teplosměnné plochy platí rovn. (22-14) v kap. 22 *Příklady*

$$\dot{Q}_i = k_T A (t_c - t) \quad ; \quad \dot{Q}_e = k_T A (t - t_c) \quad (28.5-3b)$$

Bilance materiálová i entalpická se dá vyjádřit pomocí myšlených (fiktivních) proudů nahrazujících zdrojový člen. Proud vyjadřující reaktanty je označen indexem R a produkty označuje index P. Bilance látkového množství je

$$\dot{n}_i + \dot{n}_p = \dot{n}_e + \dot{n}_R + \frac{dn_s}{d\tau} \quad (28.5-4)$$

a bilance entalpie

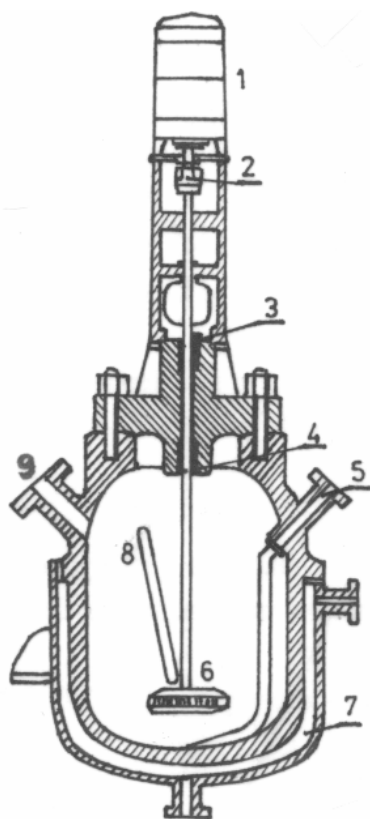
$$\dot{n}_i h_i + \dot{n}_p h_p + \dot{Q}_i = \dot{n}_e h_e + \dot{n}_R h_R + \dot{Q}_e + \frac{dU_s}{d\tau} \quad (28.5-5)$$

kde je pro jednu chemickou reakci

$$h_p = - \left(\sum_{k=1}^K x_k \Delta h_{f0k} \right)_p, \quad x_{kp} = \frac{v_{kp}}{\left(\sum_{k=1}^K v_k \right)_p}, \quad \dot{n}_p = \left(\sum_{k=1}^K v_k \right)_p R$$

$$h_R = - \left(\sum_{k=1}^K x_k \Delta h_{f0k} \right)_R, \quad x_{kR} = \frac{v_{kR}}{\left(\sum_{k=1}^K v_k \right)_R}, \quad \dot{n}_R = - \left(\sum_{k=1}^K v_k \right)_R R \quad (28.5-5a)$$

Obdobný tvar mají bilanční rovnice zapsané v hmotnostech (viz přílohu B7).



Obr. 28.2. Schéma vsádkového reaktoru s mechanickým mícháním

1-elektromotor; 2-spojka; 3-vysokotlaká ucpávka; 4-těsnění; 5-výtokový otvor; 6-turbinové míchadlo; 7-teplosměnný plášť; 8-jímka teploměru; 9-plnicí otvor

28.5.2 Vsádkový reaktor s mícháním reakční směsi

Vsádkový reaktor se používá pro kapalné roztoky. Reaktor znázorněný na obr. 28.2 je opatřen míchadlem, teplosměnnou plochou a čidly pro měření koncentrace, teploty a tlaku. Výška hladiny nad dnem se obvykle rovná průměru reaktoru. Při zvýšeném tlaku jsou nádoby štíhlejší. K míchání homogenní směsi je třeba míchadlu dodávat 0,1 až 0,3 kW m⁻³. Při zahřívání či chlazení je příkon podstatně větší [71]. V reaktoru se vyrábí obvykle menší množství produktů, např. barviva, čisté chemikálie nebo léčiva. Reakční směs může být homogenní i heterogenní, tj. kapalná nebo směs kapaliny s jinou, omezeně mísitelnou kapalinou či s pevnou nebo plynnou fází.

Vsádkový reaktor je možné mezi jednotlivými vsádkami čistit. To je výhodné např. pro výrobu polymerů nebo v biotechnologiích (např. velkotonážní výroba penicilínu se provádí ve vsádkových reaktorech). Vsádkových reaktorů se též používá pro velmi pomalé reakce, dále tam, kde spotřeba produktů či vlastnosti surovin značně kolísají, nebo kde se týž reaktor užívá k výrobě rozličných produktů.

Základní úlohy se mohou týkat určení objemu reaktoru pro předepsanou přeměnu reaktantů a dobu reakce, nebo se hledá doba reakce v zařízení daného objemu pro předepsanou přeměnu reaktantů. Vztahy odvozené v tomto oddílu lze uplatnit, když se reaktor chová jako ideální mísič.

28.5.2.1 Bilance látkového množství

Z rovn. (28.2-1) plyne pro vsádkový reaktor, tj. reaktor bez přívodu či odvodu materiálu během reakce, rovnice

$$dn_{kr} = dn_{ks} = dn_k \quad (28.5-6)$$

tj. hodnota zdrojového členu v bilanci se rovná hodnotě akumulčního členu. Z rovn. (28.5-1) a (28.4-4) tedy získáme bilanci látkového množství reagující složky k pro vsádkový reaktor

$$\sum_{b=1}^B v_{kb} R_b = \sum_{b=1}^B v_{kb} \frac{d\xi_b}{d\tau} = \frac{dn_k}{d\tau} \quad (28.5-7)$$

Pokud je obsah reaktoru dokonale promícháván, pak hodnota reakční rychlosti nezávisí na místě v reakční směsi a z rovnice plyne

$$V_S \sum_{b=1}^B v_{kb} r_b = \frac{dn_k}{d\tau} \quad [\text{dokonalé míchání}](28.5-8)$$

Když je reakční směs homogenní kapalina, je obvykle možné předpokládat, že je změna hustoty směsi během reakce zanedbatelná. Proto se s výhodou do rovn. (28.5-8) zavede molární koncentrace nebo konverze [viz rovn. (28.4-6)]

$$\sum_{b=1}^B v_{kb} r_b = \frac{dc_k}{d\tau} = -c_{k0} \frac{d\xi_k}{d\tau} \quad [\text{konstantní hustota}](28.5-9)$$

Z rovnice se vyjádří závislost reakční doby na koncentraci či konverzi složky k

$$\tau = \int_{c_{k0}}^{c_k} \frac{dc_k}{\sum_{b=1}^B v_{kb} r_b} = -c_{k0} \int_0^{\xi_k} \frac{d\xi_k}{\sum_{b=1}^B v_{kb} r_b} \quad (28.5-10)$$

K řešení integrálu je třeba mít popis reakční kinetiky a reakční rychlost vyjádřit pomocí molární koncentrace nebo konverze. Na reakční rychlost má obecně vliv koncentrace více složek účastnících se reakce. Ze stechiometrie reakce se však dá vyjádřit koncentrace všech reagujících složek pomocí koncentrace jediné z nich (viz odd. 28.2).

Reakční rychlost závisí na teplotě a proto má na hodnotu integrálu vliv časový průběh teploty reakční směsi. Chlazením při exotermní reakci a zahříváním při endotermní reakci lze reakční směs udržovat při konstantní teplotě. Pak hodnota r závisí pouze na koncentraci. Např. pro jedinou nevratnou reakci 2.řádu

$$A + B = C \quad (28.5-11)$$

platí

$$r = k c_A c_B \quad (28.5-12)$$

Koncentrace se vyjádří konverzí podle tab.28.1

$$c_A = c_{A0}(1 - \zeta_A) \quad ; \quad c_B = c_{B0} - \frac{\nu_B}{\nu_A} c_{A0} \zeta_A \quad (28.5-13)$$

Při konstantní teplotě je $k = \text{konst}$ a pro $\nu_A = \nu_B = -1$ plyne z rovn. (28.5-10)

$$\tau = -c_{A0} \int_0^{\zeta_A} \frac{d\zeta_A}{-kc_{A0}(1 - \zeta_A)(c_{B0} - c_{A0}\zeta_A)} \quad (28.5-14)$$

V tabulkách integrálů (viz např. [57]) je řešení

$$\tau = \frac{1}{k(c_{A0} - c_{B0})} \ln \frac{c_{B0} - c_{A0}\zeta_A}{c_{B0}(1 - \zeta_A)} \quad (28.5-15)$$

Potřebný objem vsádky se dá určit např. ze známého množství látky produktu a z jeho molární koncentrace, nebo z hmotnosti vsádky a její hustoty. K tomu je třeba znát např. denní produkci a dobu jednoho cyklu obsahující dobu plnění reaktoru, reakční dobu, dobu vyprazdňování a čištění. Označíme-li indexem “c” veličinu pro jeden cyklus a indexem “d” veličinu pro jeden den, pak objem vsádky zpracovaný během jednoho cyklu je

$$V_c = \frac{m_c}{\rho} = \frac{m_d}{\rho} \frac{\tau_c}{\tau_d} \quad (28.5-16)$$

28.5.2.2 Balance entalpie

Z balance entalpie (28.5-3) plyne pro nulový přítok a odtok a kapalnou směs

$$\dot{Q}_i = \sum_{b=1}^B \Delta H_{r0b} R_b + \dot{Q}_e + \frac{dH}{d\tau} \quad (28.5-17)$$

a podle rovn. (28.5-3a) se dá balance entalpie napsat ve tvaru

$$\boxed{\frac{d(V_S c_{pS} \rho_S t)}{d\tau} = -V_S \sum_{b=1}^B \Delta H_{r0b} r_b + \dot{Q}_i - \dot{Q}_e} \quad (28.5-18)$$

Zde se předpokládá, že se chování kapaliny blíží ideální směsi. Kombinace materiálové bilance a balance entalpie udává vztah mezi teplotou a složením směsi. Tento vztah je potřebný k vyhodnocení reakční rychlosti, jestliže se během reakce mění teplota.

Pro jednu chemickou reakci, adiabatický reaktor, konstantní hustotu a tepelnou kapacitu reakční směsi plyne z rovnic (28.5-18) a (28.5-9)

$$\frac{V_S \rho_S c_{pS} dt}{-c_{k0} d\zeta_k} = \frac{-\Delta H_{r0} r V_S}{\nu_k r}$$

a po integraci

$$t - t_0 = \frac{c_{k0} \Delta H_{r0}}{V_k C_{pS} \rho_S} \zeta_k \quad (28.5-18a)$$

V rovnici pro dobu reakce, jako je např. rovn.(28.5-10), se rychlost reakce vyjádří pomocí Arrheniovy rovnice (28.4-8), v níž se za teplotu dosadí výraz plynoucí z rovn.(28.5-18a). Integrál v rovn.(28.5-10) je i v jednoduchých situacích nutné řešit numericky.

28.5.3 Průtočný reaktor s mícháním reakční směsi

Průtočný reaktor pracuje při časově neměnných podmínkách. Nádoba s míchadlem (viz obr. 28.1b) obsahuje kapalinu a podobně jako pro vsádkový reaktor se předpokládá, že je reakční směs dokonale promíchávána. Při ustáleném stavu probíhá reakce při stále stejné teplotě a koncentracích reagujících složek. Reakční směs odváděná z reaktoru má při dokonalém promíchávání stejné složení a teplotu jako směs v reaktoru (model ideálního míšiče, viz kap.2 a 13). Provoz reaktoru při konstantní teplotě reakční směsi je vhodný pro reakce citlivé na změnu teploty (velká hodnota aktivační energie a reakční entalpie).

28.5.3.1 Bilance látkového množství

Bilance (28.5-1) se pro průtočný reaktor s dokonalým promícháváním při ustáleném stavu zjednoduší na

$$\dot{n}_{ki} + V_S \sum_{b=1}^B v_{kb} r_{be} = \dot{n}_{ke} \quad (28.5-19)$$

Zde má symbol pro reakční rychlost index "e", aby se zdůraznilo, že se jeho výpočet zakládá na koncentraci v proudu vystupujícím z reaktoru.

Tok látkového množství složky se zapíše pomocí objemového toku reakční směsi $\dot{V}_S$

$$\dot{n}_k = \dot{V}_S c_k \quad (28.5-20)$$

Je-li hustota směsi konstantní, jsou stejné objemové toky vstupního a výstupního proudu. Podle rovn. (28.5-19) a Tab.28.1 pak máme vztah pro střední dobu prodlení směsi v reaktoru (viz též kap.13):

$$\bar{\tau} = \frac{V_S}{\dot{V}_S} = \frac{c_{ke} - c_{ki}}{\sum_{b=1}^B v_{kb} r_{be}} = - \frac{c_{ki} \zeta_{ke}}{\sum_{b=1}^B v_{kb} r_{be}} \quad (28.5-21)$$

28.5.3.2 Bilance entalpie

Bilance entalpie (28.5-3a) má pro nepřetržitý proces, ideální směs a volbu stavu přiváděné suroviny za referenční stav tvar

$$\dot{Q}_i = \sum_{b=1}^B \Delta H_{rbi} R_{be} + \sum_{k_e=1}^{K_e} \dot{n}_{ke} (h_{ke} - h_{ki}) + \dot{Q}_e = V_S \sum_{b=1}^B \Delta H_{rbi} r_{be} + \dot{V}_S \rho_S c_{pS} (t_e - t_i) + \dot{Q}_e \quad (28.5-22)$$

Z rovnic (28.2-10b), (28.2-24) a (28.4-4) plyne pro kapalinu s konstantní hustotou

$$R_{be} = \xi_{be} = \left(\frac{\dot{n}_{ke} - \dot{n}_{ki}}{\nu_k} \right)_b = V_S r_{be} \quad (28.5-23)$$

Po přechodu na molární koncentrace pak pro ideální míchání platí

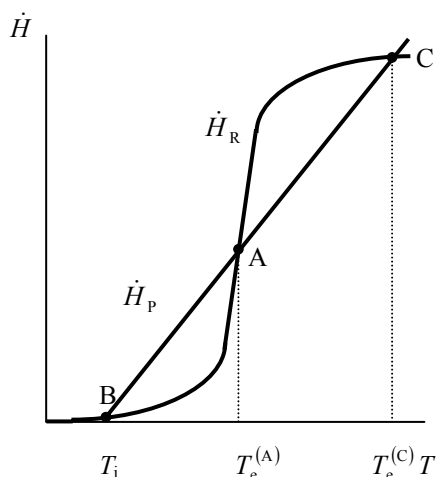
$$\rho_S c_{pS} (t_e - t_i) = -\bar{\tau} \sum_{b=1}^B \Delta H_{rbi} r_{be} + \frac{\dot{Q}_i - \dot{Q}_e}{\dot{V}_S} \quad (28.5-24)$$

Z bilance entalpie lze zjistit potřebný tepelný příkon či výkon k udržení zadané teploty nebo naopak teplotu, které se v reaktoru dosáhne při zadaném přítoku či odtoku energie. Vztah mezi teplotou reakční směsi a koncentrací reagující složky se získá eliminováním doby prodlení z bilance hmotnosti a entalpie.

28.5.3.3 Stabilita chodu reaktoru

O průtočném reaktoru pracujícím ustáleně se předpokládá, že se během jeho provozu teplota a složení reakční směsi nemění. V reálném reaktoru však hodnoty těchto veličin nejsou stálé, nýbrž se pohybují v určitém rozmezí kolem střední hodnoty. Kolísání neboli fluktuace těchto hodnot může při exotermní reakci ohrozit činnost reaktoru. To se dá objasnit analýzou členů bilance entalpie. Za tím účelem se upraví např. rovn. (28.5-22) na tvar

$$-V_S \sum_{b=1}^B \Delta H_{rbi} r_{be} = \rho_S c_{pS} (t_e - t_i) + \dot{Q}_e - \dot{Q}_i \quad (28.5-25)$$



Obr. 28.3. Stabilita průtočného reaktoru

řádu, je v rovn.(28.5-25) $b = 1$ a $r = kc_k$. Závislost rychlosti reakce na teplotě udává rovn. (28.4-8), tj. $k = k_\infty \exp(-E/RT_e)$. Bude tedy

$$H_R = -\Delta H_{ri} k_\infty \exp(-E/RT_e) V_S c_{ke}$$

Jestliže platí rovn.(28.5-3b), pak

Pravou stranu rovnice lze považovat za vyjádření výsledného odtoku entalpie z reaktoru jednak s odcházejícím produktem, jednak teplosměnnou plochou. Označíme jej symbolem $\dot{H}_p$. Levá strana se považuje za vyjádření myšleného přítoku entalpie $\dot{H}_R$ vlivem chemické reakce (pro exotermní reakci má ΔH_r zápornou hodnotu) a rovn. (28.5-25) se zapíše takto

$$\dot{H}_R = \dot{H}_p \quad (28.5-26)$$

Při této podmínce pracuje reaktor při ustáleném stavu.

Grafické znázornění poskytuje obr.28.3.

Např. když v reaktoru probíhá jedna reakce 1.

$$H_p = T_e (\dot{V}_s \rho_s c_{ps} - k_T A) - (\dot{V}_s \rho_s c_{ps} T_i + k_T A T_C)$$

kde T_C je teplota chladiwa. Jak entalpie produktu tak rovnice prostupu tepla jsou přibližně lineárními funkcemi teploty, proto je závislost $\dot{H}_p$ na teplotě v grafu znázorněna přímkou. Vliv teploty na $\dot{H}_R$ udává Arrheniova rovnice a odpovídající křivka má esovitý tvar.

Podmínka (28.5-26) je splněna v průsečících čar obou funkcí, tj. v bodech A, B a C. Při teplotách odpovídajících těmto bodům tedy může reaktor pracovat. Z obrázku vyplývá, kdy je činnost reaktoru stabilní, tj. kdy odchylku způsobenou kolísáním teploty reaktor samočinně zruší. Jestliže se stav reaktoru nachází v bodu A, pak pokles teploty způsobí větší pokles hodnoty $\dot{H}_R$ než $\dot{H}_p$. Bude se tedy odvádět více energie než přivádět a tím se výchylka dále zvětší. Při výchylce teploty směrem k větší hodnotě bude podle obrázku $\dot{H}_R > \dot{H}_p$ a reakční směs se bude dále zahřívat, čímž se bude stav reaktoru vzdalovat od bodu A. Stav reaktoru v bodu A je tedy nestabilní.

Při snížení teploty se dospěje do bodu B, při jejím zvýšení do bodu C. V bodu C je při zvětšení teploty $\dot{H}_p > \dot{H}_R$, tedy převažuje odtok energie a stav reaktoru se vrátí do bodu C. Po snížení teploty nastane opačná situace a stav reaktoru se opět vrátí do bodu C. Tytéž úvahy platí pro bod B. Stav reaktoru je tedy v těchto dvou bodech stabilní. Z praktických důvodů však bude reaktor pracovat při podmínkách bodu C, protože v bodu B je reakční rychlost malá.

Bod A je na rozhraní mezi dvěma oblastmi. Oblast teplot $T < T_A$ je z hlediska provozu reaktoru nevýznamná, v oblasti s teplotami $T > T_A$ se však reaktor sám udržuje v provozu s dostatečnou rychlostí reakce.

Bod A existuje pouze v určitém rozmezí hodnot vstupní teploty T_i , která určuje průsečík přímky pro $\dot{H}_p$ s osou teplot, tj. stav vyhovující rovn. (28.5-26). Zvýšení T_i posune přímku na obr. 28.3 vpravo, takže se může stát tečnou ke křivce $\dot{H}_R(T)$ a počet těchto stavů se sníží na dva a po dalším zvýšení zůstane pouze jeden. Zcela obdobná situace nastane při snižování T_i .

28.5.4 Série (kaskáda) průtočných reaktorů s mícháním reakční směsi

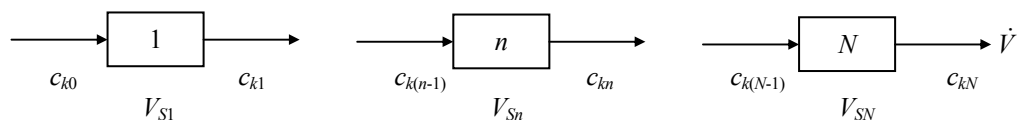
Řízení reaktoru je snazší, když se místo jedné reakční nádoby použije několika za sebou propojených nádob (zmenší se tak rozptyl dob prodlení částic kapaliny, viz též kap. 13). Je možné do některých členů přidávat výchozí látku, udržovat teplotu vhodnou pro požadovaný postup reakce a lze bránit tvorbě nežádoucích produktů vedlejšími reakcemi. Obvyklá je baterie čtyř až pěti reaktorů [71].

Tato soustava (kaskáda) reaktorů svými vlastnostmi leží mezi jediným průtočným reaktorem s mícháním (model ideálního míšiče) a trubkovým reaktorem (model pístového proudění), o kterém je řeč v dalším textu. Když je řád reakce nenulový a kladný, je součet objemů členů kaskády menší než objem jediného reaktoru dosahujícího při stejné teplotě stejné konverze výchozí složky.

28.5.4.1 Bilance látkového množství

Řešení úloh týkajících se kaskády reaktorů se zakládá na popisu jednotlivých jejích členů. Obsahuje bilanci látkového množství, entalpickou bilanci a vyjádření kinetiky procesu. Pro libovolný člen n je bilance látkového množství složky k (viz obr. 28.4) při dokonalém míchání

$$\dot{n}_{k(n-1)} + V_{Sn} \sum_{b=1}^B \nu_{kb} r_{bn} = \dot{n}_{kn} \quad (28.5-27)$$



Obr. 28.4. Kaskáda průtočných reaktorů s mícháním reakční směsi

Při konstantní hustotě reakční směsi je objemový tok směsi stejný na vstupu i na výstupu a můžeme jím celou rovnici dělit. Z toků látkového množství složky dostáváme molární koncentrace a poměrem objemu reakční směsi v n -tém reaktoru a objemového toku směsi je definována střední doba prodlení reakční směsi v tomto reaktoru $\bar{\tau}_n = V_{Sn} / \dot{V}_S$. Proto se dá rovn. (28.5-27) přepsat do tvaru

$$c_{k(n-1)} - c_{kn} + \bar{\tau}_n \sum_{b=1}^B \nu_{kb} r_{bn} = 0 \quad (28.5-27a)$$

nebo pomocí konverze reaktantu

$$(\zeta_{kn} - \zeta_{k(n-1)})c_{k0} + \bar{\tau}_n \sum_{b=1}^B \nu_{kb} r_{bn} = 0 \quad (28.5-27b)$$

Obvykle se udržuje teplota ve všech členech kaskády stejná. Rychlost reakce pak závisí na koncentraci složek obsažených ve vyjádření reakční kinetiky v daném členu. Všechny je možné na základě stechiometrie zapsat pomocí koncentrace jediné z nich, tj. např. $r_{kn} = r_{kn}(c_{kn})$. Když je tato funkce známa stejně jako koncentrace c_{kn} a střední doba prodlení $\bar{\tau}_n$, dá se z bilance (28.5-27a) určit neznámá koncentrace $c_{k(n-1)}$. Ta se použije pro výpočet koncentrace $c_{k(n-2)}$ atd. Začíná se tedy koncentrací na výstupu z kaskády a končí se na vstupu. Tento postup se uplatní, když je zadána koncentrace produktu a stanoví se počet reaktorů. Je-li počet reaktorů zadán, počítá se koncentrace na výstupu a postup výpočtu je v opačném směru. Neznámá hodnota c_{kn} se určí ze známé hodnoty $c_{k(n-1)}$ iterací.

Podobně jako u vícečlenné odparky (viz kap.18) bývají rozměry všech členů kaskády stejné, protože se tak sníží investiční náklady. Při konstantní hustotě reakční směsi je pak střední doba prodlení ve všech členech stejná. Pro jednu nevratnou reakci prvního řádu plyne z rovn. (28.5-27a) za uvedených předpokladů ($r_n = kc_n$, $\bar{\tau}_n = V_{Sn} / \dot{V}_S = \text{konst}$)

$$c_{k(n-1)} = c_{kn} - \nu_k kc_{kn} \bar{\tau}_n = c_{kn} (1 - \nu_k k \bar{\tau}_n)$$

neboli:

$$\frac{c_{k(n-1)}}{c_{kn}} = 1 - \nu_k k \bar{\tau}_n = \text{konst}$$

Proto platí (viz obdobný problém při výpočtu stupňové extrakce)

$$\frac{c_{k0}}{c_{kN}} = (1 - \nu_k k \bar{\tau}_n)^N \quad (28.5-28)$$

Zde je c_{k0} koncentrace složky k v surovině, c_{kN} její koncentrace v produkované směsi a N počet členů kaskády.

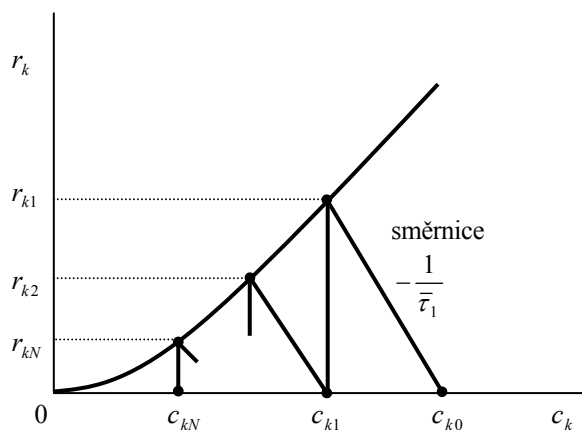
Jestliže doba prodlení není konstantní, lze vztah mezi počtem členů a koncovými koncentracemi řešit také graficky na základě uvedených vyjádření bilance látkového množství (viz obr. 28.5). Využije-li se rovn. (28.4-13), může se rovn. (28.5-27a) napsat ve tvaru

$$c_{k(n-1)} - c_{kn} + \bar{\tau}_n r_{kn} = 0$$

z něhož plyne

$$\frac{r_{kn}}{c_{k(n-1)} - c_{kn}} = -\frac{1}{\bar{\tau}_n} \quad (28.5-27c)$$

V obr. 28.5 rovnice udává směrnici přímky, jež spojuje bod na ose úseček se souřadnicí $c_{k(n-1)}$ s bodem se souřadnicí c_{kn} na čáře $r_k(c_k)$, která je zakreslena do grafu z údajů pro kinetiku a stechiometrii reakce. Řešení je jednoduché, je-li zadána vstupní koncentrace c_{k0} , střední doba prodlení v každém členu kaskády $\bar{\tau}_n$ a počet členů kaskády a má se určit koncentrace na výstupu. Vyjde se z bodu se souřadnicí c_{k0} na ose úseček a z něj se nakreslí přímka, která má směrnici $(-1/\bar{\tau}_1)$. V průsečíku s křivkou $r_k(c_k)$ je splněna levá strana rovnice, tj. hodnota pořadnice průsečíku je $r_{k1}(c_{k1})$ a hodnota úsečky je c_{k1} . Nyní se konstrukce opakuje s hodnotou $\bar{\tau}_2$ atd. N -tý krok poskytuje koncentraci na výstupu z N -tého stupně. Je-li známa koncová koncentrace a hledá se počet stupňů, zjistí se obdobně koncentrace nejbližší požadované hodnotě a počet stupňů se zjistí interpolací.



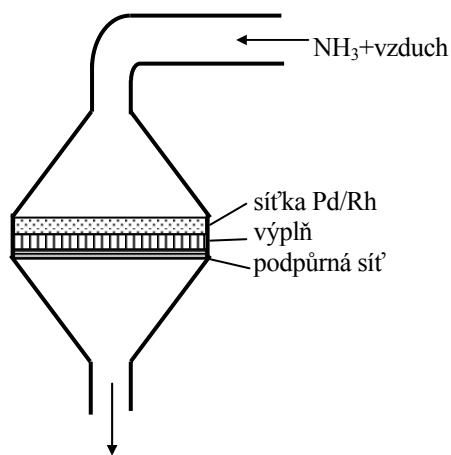
Obr. 28.5. Grafické určení počtu členů kaskády reaktorů

28.5.4.2 Bilance entalpie

Bilance entalpie pro n -tý člen série průtočných reaktorů má stejný tvar jako bilance jednoho reaktoru. Pro ideálně míchanou kapalinu s konstantní hustotou je obdoba rovn. (28.5-24)

$$(t_n - t_{n-1})\rho_S c_{pS} = -\bar{\tau}_n \sum_{b=1}^B \Delta H_{rb(n-1)} r_{bn} + \frac{\dot{Q}_{in} - \dot{Q}_{en}}{\dot{V}_S} \quad (28.5-29)$$

28.5.5 Trubkový reaktor



Obr. 28.6. Reaktor na oxidaci amoniaku vzduchem

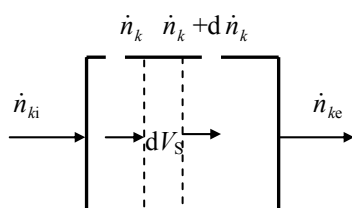
Trubkové reaktory pracují nepřetržitě a používá se jich pro mnohé velkotonážní výroby, pro krátké doby prodlení (sekundy až minuty) a je-li třeba intenzivní výměny tepla. Zpracovávají se jak kapalně tak plynné směsi. Reaktorem může být série trubek (např. pro pyrolýzu uhlovodíků) nebo svazkový výměník tepla (třeba při výrobě kyseliny chlorovodíkové, viz obr.29.14) a může obsahovat vrstvu katalyzátoru (při konverzi vodního plynu nebo při oxidaci amoniaku, viz obr.28.6) nebo vrstvu výplně, po jejímž povrchu stéká film kapaliny, ve kterém nastává reakce s plynem, který se absorbuje (např. výroba minerálních kyselin, viz obr.29.7), nebo fluidní vrstvu (likvidace exhalací, viz obr.29.13).

V trubkovém reaktoru se mění koncentrace podél aparátu spojitě. Lze si jej představit jako kaskádu nekonečného počtu diferenciálních reaktorů s mícháním. V kap.13 se ukazuje, že se kaskáda s nekonečným počtem členů chová jako zařízení s pístovým profilem koncentrací. Pokud je řád reakce větší než nulový, je pro stejnou změnu koncentrace objem trubkového reaktoru, v němž reaguje kapalná reakční směs, menší, než objem průtočného reaktoru s míchanou směsí pro tentýž úkol (je to obdoba srovnání průtočného reaktoru s kaskádou reaktorů). Rozdíl roste s rostoucí hodnotou rozsahu reakce. Neznamená to však, že je trubkový reaktor vždy výhodnější. U pomalých reakcí vychází délka trubky příliš velká a volí se průtočný reaktor s mícháním.

Volbou reaktoru je možné též utlumit nežádoucí vedlejší reakce. Jestliže rychlost tvorby požadovaného produktu závisí na koncentraci reaktantu méně než rychlost vedlejší reakce, je výhodné volit průtočný reaktor s mícháním. V něm je podle modelu ideálního míšiče koncentrace reaktantu uvnitř reaktoru shodná s hodnotou na výstupu z reaktoru, tedy malá. V trubkovém reaktoru má naopak koncentrace reaktantu tuto malou hodnotu pouze na výstupu a všude jinde je její hodnota větší.

28.5.5.1 Bilance látkového množství

Proudění reakční směsi trubkovým reaktorem bývá turbulentní a proto se aproximuje představou pístového profilu rychlosti, teploty a koncentrace (viz též kap.1). Protože se koncentrace složek reakční směsi spojitě mění od vstupní do výstupní hodnoty, vychází popis z diferenciálního úseku reaktoru (viz obr. 28.7). Z bilance látkového množství reagující složky (28.5-1) pak při ustáleném stavu plyne



Obr. 28.7. Bilanční schéma trubkového reaktoru

$$\dot{n}_k + \sum_{b=1}^B \nu_{kb} dR_b = \dot{n}_k + d\dot{n}_k$$

Vezme-li se v úvahu rovn. (28.4-3) a (28.4-13), obdrží se po dosazení z rovn.(28.2-13)

$$dV_s = \frac{d\dot{n}_k}{\sum_{b=1}^B \nu_{kb} r_b} = - \frac{\dot{n}_{ki} d\zeta_k}{r_k} \quad (28.5-30)$$

Zde je $\dot{n}_{ki}$ tok látkového množství reaktantu k na vstupu do reaktoru a r_k značí jeho úhrnnou rychlost spotřeby všemi reakcemi, na kterých se v reaktoru podílí.

Objem reaktoru se vypočte integrací této rovnice

$$V_S = \int_{\dot{n}_{ki}}^{\dot{n}_{ke}} \frac{d\dot{n}_k}{r_k} = -\dot{n}_{ki} \int_0^{\zeta_{ke}} \frac{d\zeta_k}{r_k} \quad (28.5-31)$$

Na rozdíl od reaktorů s míchadly se trubkové reaktory používají také pro plynnou surovinu. Pak obecně není možné považovat hustotu reakční směsi za konstantní. Střední doba prodlení vyjádřená poměrem objemu reakční plynné směsi v reaktoru a objemového toku směsi není jednoznačně určena, protože se objemový tok podél reaktoru obecně mění. Proto se definuje tzv. *prostorový čas* τ_i , jenž se vypočte z objemového toku v místě se známým stavem plynu, a to na vstupu do reaktoru

$$\tau_i \equiv \frac{V_S}{\dot{V}_{Si}} \quad (28.5-32)$$

Vzhledem k tomu, že $\dot{n}_{ki} = \dot{V}_{Si} c_{ki}$, plyne po dosazení do rovn. (28.5-31)

$$\tau_i = -c_{ki} \int_0^{\zeta_{ke}} \frac{d\zeta_k}{r_k} \quad (28.5-33)$$

Při konstantní hustotě je $\dot{V}_{Si} = \dot{V}_S$ a pak

$$\tau_i = \bar{\tau} = \int_{c_{ki}}^{c_{ke}} \frac{dc_k}{r_k} \quad [p_s = \text{konst}] (28.5-33a)$$

Tato rovnice je tvarem shodná s rovn. (28.5-10) pro dobu reakce ve vsádkovém reaktoru. Pro určitou hodnotu rozsahu reakce je tedy potřebná střední doba prodlení v trubkovém reaktoru s pístovým profilem koncentrace a doba reakce ve vsádkovém reaktoru s dokonalým promícháváním stejná. U vsádkového reaktoru je však třeba k tomu připočítat také dobu potřebnou na vyprázdnění, vyčištění a naplnění reaktoru.

Při reakci v plynném skupenství se rychlost reakce obvykle vyjadřuje pomocí parciálních tlaků složek. Pokud se reakcí mění množství látky reakční směsi, je třeba vycházet ze vztahu mezi konverzí a molárním zlomkem složky, ve kterém je tato změna zahrnuta. Z rovn. (28.2-24) plyne

$$\dot{n}_k = \dot{n}_{ki} - \frac{V_k}{V_l} \dot{n}_{li} \zeta_l$$

kde složka l je reaktant. Molární zlomek složky k vyjádříme poměrem toku jejího látkového množství a látkového množství směsi

$$y_k = \frac{\dot{n}_k}{\dot{n}} = \frac{\dot{n}_k}{\sum_{k=1}^K \dot{n}_k} = \frac{\dot{n}_{ki} - \frac{\nu_k}{\nu_l} \dot{n}_{li} \zeta_l}{\sum_{k=1}^K \left(\dot{n}_{ki} - \frac{\nu_k}{\nu_l} \dot{n}_{li} \zeta_l \right)} = \frac{\dot{n}_{ki} - \frac{\dot{n}_{li} \zeta_l}{\nu_l} \nu_k}{\dot{n}_i - \frac{\dot{n}_{li} \zeta_l}{\nu_l} \sum_{k=1}^K \nu_k} \quad (28.5-34)$$

Pro ilustraci uvažujme jednoduchý příklad izotermní nevratné reakce 1. řádu v plynné fázi

$$A = 2B$$

přičemž $r = k p_A$ a přivádí se čistá látka A. Má se určit závislost prostorového času na konverzi složky A. Podle zadání je $\nu_A = -1$, $\nu_B = 2$, $y_{Ai} = 1$, $y_{Bi} = 0$ a $\zeta_{Ai} = 0$. Protože $r_A = \nu_A r$ a $p_A = y_A p$, dostáváme z rovn. (28.5-33) po vyjádření c_{Ai} ze stavové rovnice a dosazení za r_A

$$\tau_i = -c_{Ai} \int_0^{\zeta_{Ae}} \frac{d\zeta_A}{r_A} = -\frac{y_{Ai} p}{zRT} \int_0^{\zeta_{Ae}} \frac{d\zeta_A}{\nu_A k y_A p} = \frac{1}{zRTk} \int_0^{\zeta_{Ae}} \frac{d\zeta_A}{y_A}$$

Podle rovn. (28.5-34) je

$$y_A = \frac{\dot{n}_{Ai} (1 - \frac{\zeta_A}{\nu_A} \nu_A)}{\dot{n}_{Ai} [1 - \frac{\zeta_A}{\nu_A} (\nu_A + \nu_B)]} = \frac{1 - \zeta_A}{1 - \frac{\zeta_A}{-1} (-1 + 2)} = \frac{1 - \zeta_A}{1 + \zeta_A}$$

Vyjádření prostorového času pak je

$$\tau_i = \frac{1}{zRTk} \int_0^{\zeta_{Ae}} \frac{1 + \zeta_A}{1 - \zeta_A} d\zeta_A = -\frac{1}{zRTk} [2 \ln(1 - \zeta_{Ae}) + \zeta_{Ae}] = \frac{\ln(1 - \zeta_{Ae})^2 - \zeta_{Ae}}{zRTk}$$

28.5.5.2 Bilance entalpie

Bilance entalpie pro celý trubkový reaktor je stejná jako pro průtočný reaktor s mícháním, tj. rovn. (28.5-22). Protože však reakční směs může být plynná, je do vyjádření entalpie směsi třeba při zvýšených tlacích zavést také její závislost na tlaku. Pro odvození teplotního profilu podél reaktoru je nutné vyjít z bilance pro infinitezimální úsek reaktoru.

S výhodou se запиše bilance pomocí hmotnostního toku reakční směsi, neboť ten se podél reaktoru nemění. Pro infinitezimální úsek reaktoru platí [viz též rovn. (28.5-2) a (28.5-30)]

$$\begin{aligned} -\sum_{b=1}^B \Delta H_{r0b} dR_b &= -\sum_{b=1}^B \Delta H_{r0b} r_b dV_S = \sum_{b=1}^B \Delta H_{r0b} \frac{\dot{n}_{ki}}{\nu_{kb}} d\zeta_{kb} = \\ &= \dot{m}_S c_p dT + \dot{m}_S \left[\frac{1}{\rho} - T \left(\frac{\partial(1/\rho)}{\partial T} \right)_{p,n} \right] dp + d(\dot{Q}_e - \dot{Q}_i) \end{aligned} \quad (28.5-35)$$

Má-li reaktor konstantní průřez, rozepíše se objem směsi na $dV_S = S dl$ a zavede-li se intenzita hmotnostního toku $\phi_S = \dot{m}_S / S$, rovnice se upraví na tvar

$$\frac{dT}{dl} = -\frac{1}{\phi_S c_p} \left[\sum_{b=1}^B \Delta H_{r0b} r_b + \frac{d(\dot{Q}_e - \dot{Q}_i)}{S dl} \right] - \frac{1}{c_p} \left[\frac{1}{\rho} - T \left(\frac{\partial(1/\rho)}{\partial T} \right)_{p,n} \right] \frac{dp}{dl} \quad (28.5-36)$$

Hodí se pro výpočet teplotního profilu podél reaktoru numerickou integrací. Korekci na změnu tlaku je třeba vyjádřit vhodnou stavovou rovnicí (viz kap.19).

Pro adiabaticky pracující reaktor a zanedbatelnou korekci na tlak se bilance entalpie (28.5-35) zapsaná pro jednu reakci redukuje na vztah

$$\left(\frac{dT}{d\zeta_k} \right)_{p,ad} = \frac{\Delta H_{r0} \dot{n}_{ki}}{\dot{m}_S c_p v_k} = \frac{\Delta H_{r0} c_{ki}}{\rho c_p v_k} = \Delta T_{ad} \quad (28.5-37)$$

Veličina ΔT_{ad} charakterizuje závislost teploty reakční směsi v adiabaticky pracujícím reaktoru na konverzi. Z rovnice plyne, že hodnota ΔT_{ad} závisí na vstupní koncentraci reaktantu.

Pro trubkový reaktor platí úvahy o stabilitě chodu reaktoru uvedené při popisu průtočného reaktoru s mícháním. Má to význam zejména jedná-li se o katalyzované reakce (např. oxidace NH_3 při výrobě HNO_3 či výroba formaldehydu z methanolu).

28.5.5.3 Kinetika reakce v heterogenním katalytickém reaktoru

Některé trubkové reaktory obsahují vrstvu katalyzátoru. Ta může být nehybná, sesuvná nebo fluidní. Průměr částic se pohybuje od desetin milimetru ve fluidní vrstvě až po několik milimetrů v nehybné vrstvě. Profil rychlosti a také koncentrace je v tekutině proudící vrstvou plochý, podobně jako při turbulentním proudění tekutiny prázdnou trubkou. Proto se modeluje pístovým profilem. Jen u velmi malých výšek vrstvy (např. při oxidaci NH_3 na NO) je třeba vzít v úvahu podélné promíchávání (viz kap.23 a přílohu B4.3).

Při reakci ve vrstvě katalyzátoru je obvyklé reakční rychlost vztahovat k hmotnosti katalyzátoru m_K . Tuto rychlost označuje symbol r_m . V obdobě k rovn. (28.4-4) lze získat vztah mezi rychlostí reakce r a r_m

$$R = r V_S = r_m m_K \quad (28.5-38)$$

a z rovn. (28.5-31) plyne

$$m_K = -\dot{n}_{ki} \int_0^{\zeta_{ke}} \frac{d\zeta_k}{r_{mk}} \quad (28.5-39)$$

Pro vrstvu katalyzátoru, která má objem V_K a mezerovitost ε platí, využije-li se rovn. (28.5-38)

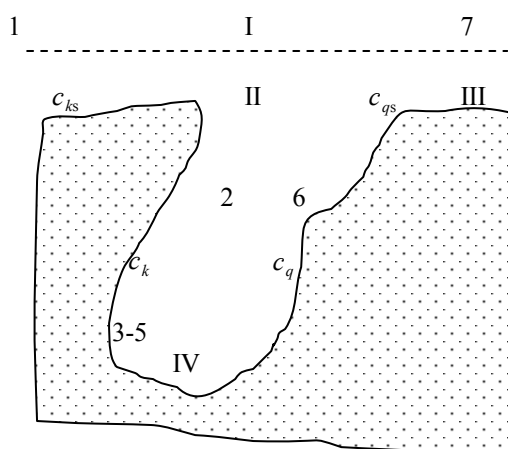
$$V_S = \varepsilon V_K, \quad m_K = (1 - \varepsilon) \rho_K V_K, \quad \frac{r_m}{r} = \frac{\varepsilon}{(1 - \varepsilon) \rho_K} \quad (28.5-40)$$

Částice katalyzátoru bývají porézní, takže plocha reakčního povrchu připadající na jednotkový objem vrstvy (hustota povrchu) je velká. Reagující složka k pak musí projít (viz obr. 28.8) z vnitřku tekutiny (I) laminární podvrstvou (II) obklopující částici na vnější povrch částice (III) a odtud dále do pórů na vnitřní povrch katalyzátoru (IV). Vzniklý produkt q pak musí prodělat tuto cestu zpět. Kinetika chemické reakce na povrchu se tedy kombinuje s kinetikou

transportu složky na reakční povrch a zpět. Pro reakce s velkou hodnotou reakční entalpie k tomu přistupuje kinetika přestupu tepla mezi částicí a tekutinou, vedení tepla částicí a případně sálání mezi částicemi. Proto má značný význam bilance entalpie. Rovnoměrnějšího rozložení teplot se dosahuje v reaktorech s fluidní vrstvou katalyzátoru (viz kap.11).

Procesy probíhající ve vrstvě katalyzátoru jsou předmětem rozsáhlého výzkumu a zde bude uveden jejich zjednodušený model (viz též kap.24). Transport složky z vnitřku tekutiny k reakčnímu povrchu se dělí na 7 kroků (viz obr. 28.8). Je to

- 1) transport konvekci na povrch katalyzátoru (transport laminární podvrstvou tekutiny),
- 2) transport difuzí póry částice,
- 3) adsorpce na vnitřním povrchu částice katalyzátoru,
- 4) chemická reakce na tomto povrchu,
- 5) desorpce produktu z povrchu póru,
- 6) jeho difuze k povrchu částice,
- 7) konvekce do jádra proudící tekutiny.



Obr. 28.8. Transport složky reagující v částici katalyzátoru

I-jádro tekutiny
II-laminární podvrstva
III-vnější povrch zrna katalyzátoru
IV-vnitřní povrch póru

Pokud tyto děje následují za sebou, pak nejpomalejší z nich řídí rychlost celého procesu (tzv. *řídící děj*). Když je řídícím dějem transport složky z tekutiny na povrch částice, jedná se o tzv. *vnější difuzi*. Proces se pak dá urychlit zvětšením hodnoty koeficientu přestupu hmoty např. zvětšením hodnoty Reynoldsova kritéria proudící reakční směsi. Jestliže se děj řídí transportem složky póry do vnitřku částice (tzv. *vnitřní difuze*), je možné děj urychlit zmenšením velikosti částic, neboť se tak zkrátí dráha transportu složky.

Vliv vnitřní difuze na rychlost procesu se charakterizuje *faktorem účinnosti vnitřní difuze* η . Je definován poměrem rychlosti tvorby složky za podmínek vnitřní difuze, k rychlosti tvorby bez vlivu vnitřní difuze. Když rychlost reakce nezávisí na vnitřní difuzi, je koncentrace složky uvnitř pórů stejná jako na povrchu částice (hodnotu koncentrace na vnějším povrchu katalyzátoru označíme dolním indexem "s"). Faktor účinnosti tedy definuje rovnice

$$\eta \equiv \frac{\int_{V_s} r(c_k) dV}{\int_{V_s} r(c_{ks}) dV} = \frac{\langle r \rangle V_s}{r_s V_s} = \frac{\langle r \rangle}{r_s} \quad (28.5-41)$$

kde $\langle r \rangle$ je integrální střední hodnota rychlosti reakce v objemu směsi V_s a r_s je rychlost reakce při $c_k = c_{ks}$.

Jako příklad mějme izotermní nevratnou reakci prvního řádu $r = kc_k$. Pro elementární objem dV částice tvaru desky tloušťky $2L$ (viz obr. 28.9) bude bilance difundující složky při ustáleném stavu v nehybném prostředí podle rovn. (22.2-14)

$$\nu_k r = -D_k \frac{d^2 c_k}{dl^2} \quad (28.5-42)$$

kde je D_k efektivní difuzní koeficient složky k , v němž se bere v úvahu, že složka difunduje v porézním, a nikoli ve spojitém prostředí. Pro izotermní nevratnou reakci prvního řádu ($r = kc_k$) se odvodí (viz např. kap.22 v *Příkladech*) vyjádření koncentračního profilu ve směru kolmém k rovině desky pro okrajové podmínky $l = 0$: $dc_k/dl = 0$ a $l = \pm L$: $c_k = c_{ks}$

$$\frac{c_k}{c_{ks}} = \frac{\cosh(Da_s l / L)}{\cosh(Da_s)} \quad (28.5-43)$$

kde se do Damköhlerova kritéria [viz rovn. (22.4-9)]

$$Da \equiv \left(\frac{r}{c_k D_k} \right)^{1/2} l \quad (28.5-44)$$

dosazuje koncentrace složky k na povrchu částice, c_{ks} .

Pak se dá dokázat, že platí

$$\langle r \rangle = \frac{1}{V_s} \int_V r dV = kc_{ks} \frac{\tanh(Da_s)}{Da_s} \quad (28.5-45)$$

a faktor účinnosti je

$$\eta = \frac{\langle r \rangle}{r_s} = \frac{kc_{ks} \tanh(Da_s) / Da_s}{kc_{ks}} = \frac{\tanh(Da_s)}{Da_s} \quad (28.5-46)$$

Z vlastností hyperbolické tangenty vyplývá, že při malých hodnotách Da_s (pomalá chemická reakce) platí $\eta \rightarrow 1$, kdežto při velkých hodnotách Da_s (rychlá chemická reakce) platí $\eta \rightarrow Da_s^{-1}$.

Obr. 28.9. K odvození faktoru účinnosti

Jestliže vedle vnitřní difuze hraje roli také vnější difuze, liší se koncentrace složky k uvnitř tekutiny, $\langle c_k \rangle$, od hodnoty c_{ks} , protože se projevuje odpor proti transportu složky laminární podvrstvou obklopující částici katalyzátoru v proudící tekutině. Řešení předešlé úlohy využívá okrajové podmínky $c_k = c_{ks}$ při $l = L$. Okrajovou podmínkou v této úloze je rovnost intenzity toku složky konvekci vně katalyzátoru a difuzí uvnitř katalyzátoru při $l = L$

$$k_c (\langle c_k \rangle - c_{ks}) = D_k (dc_k / dl) \big|_{l=L} \quad (28.5-47)$$

Zde je k_c koeficient přestupu hmoty mezi směsí obtékající částice katalyzátoru a povrchem těchto částic. Pro zprůměrněnou rychlost reakce $\langle r \rangle$ je pak možno odvodit vzorec:

$$\langle r \rangle = \frac{k_c / Da_s}{[1 / \tanh(Da_s)] + (Da_s / Sh)} \quad (28.5-48)$$

obsahující Sherwoodovo kritérium $Sh = k_c L / D_k$. Pro faktor účinnosti tedy platí:

$$\frac{1}{\eta} = \frac{Da_s}{\tanh(Da_s)} + \frac{Da_s^2}{Sh} = R_p + R_l \quad (28.5-49)$$

tj. převrácená hodnota η je součtem odporu proti transportu v pórech (R_p) a odporu proti transportu laminární podvrstvou (R_l) [viz též rovn.(22-61) v *Příkladech*]. O dalších možných řídicích dějích a o jiných geometriích částic se pojednává např. v lit. [34] a [27].

28.6 Bioreaktor

Aparáty, ve kterých se průmyslově využívá mikroorganismů a produktů jejich metabolismu (proces, kterým mikroorganismus zpracovává živiny), např. enzymů, se nazývají bioreaktory. V nich mikroorganismy vytvářejí jiné mikroorganismy a biochemickými reakcemi přeměňují organické i anorganické látky. Biochemické reakce jsou obvykle autokatalytické a heterogenní. Hustota vodného roztoku živných látek je blízká hustotě mikroorganismů, proto se mikroorganismy snadno suspendují. Reaktor bývá nádoba s jedním či více míchadly na společné hřídeli (nebo kaskáda reaktorů), někdy se směs míchá probublávajícím plynem (vzduchem). Enzymy katalyzující průběh reakce jsou obsaženy v roztoku nebo v prostředí pevného nosného media (upoutané enzymy).

Biochemické reakce mají svá specifika, mezi něž patří

1. složitost reakční směsi (dvou až čtyřfázová mnohosložková reakční směs),
2. změna hmotnosti mikroorganismů současně s biochemickými přeměnami,
3. tvorba katalyzátorů (enzymů) mikroorganismy (autokatalýza),
4. značná citlivost na změny teploty a pH a existence optimálních hodnot teploty a pH reakční směsi,
5. problémy s udržováním požadované biochemické transformace (stabilita chodu reaktoru),
6. omezení na vodné roztoky.

Reakce se účastní živé organismy, reakční směs je tedy dynamický systém a při popisu se převážně předpokládá kvazistacionární stav (viz kap.1). Mikroorganismy odebírají z roztoku látky, jimiž se živí a přeměňují je na produkty, které mohou jak předávat do roztoku tak jich využívat k vlastnímu růstu. Rychlost jednotlivých reakcí, které jsou katalytické, si buňky řídí koncentracemi složek, rychlostí syntézy enzymů a inhibicí enzymů reakčními produkty. V průmyslovém měřítku se využívá některých fází metabolismu pro potřebné biochemické reakce.

Vztahy pro kinetiku reakce popisují přeměnu substrátu na biomasu či na biochemické reakční produkty a zahrnují vliv transportu hmoty na rychlost reakce. Příkladem je rovnice (28.4-22). Balance substrátu v průtočném míchaném bioreaktoru pak třeba může mít tvar

$$\dot{n}_{Si} + v_s r V = \dot{n}_{Se} + V \frac{dc_s}{d\tau} \quad (28.6-1)$$

Tab.28.1 Přehled základních rovnic v procesech v chemických reaktorech

BILANCE	ROVNOVÁHA, KINETIKA A J.
$\dot{n}_i + \sum_{k=1}^K \sum_{b=1}^B \nu_{kb} R_b = \dot{n}_e + \frac{dn_s}{d\tau} \quad (28.5-2)$ $\dot{n}_{ki} + \sum_{b=1}^B \nu_{kb} R_b = \dot{n}_{ke} + \frac{dn_{ks}}{d\tau} \quad (28.5-1)$ $\dot{Q}_i - \dot{Q}_e = V_S \sum_{b=1}^B \Delta H_{r0b} r_b + \dot{V}_S \rho_S c_{pS} (t_e - t_i) + \frac{dU_S}{d\tau} \quad (28.5-3a)$	Rozsah a konverze $dn_{kt} = \frac{dm_{kt}}{M_k} = \nu_k d\xi = -n_{k0} d\zeta_k = -\frac{m_{k0}}{M_k} d\zeta_k \quad (28.2-12)$ Reakční entalpie $\sum_{k=1}^K \bar{h}_k dn_k = \sum_{k=1}^K \bar{h}_k \nu_k d\xi = \Delta H_r d\xi \quad (28.3-5)$ Reakční Gibbsova funkce a rovnovážný poměr $\frac{\Delta G_{r0}}{RT} = - \sum_{k=1}^K \ln(a_k)^{\nu_k} \equiv -\ln K \quad (28.3-16)$ Reakční rychlost $R \equiv \frac{1}{\nu_k} \frac{dn_{kt}}{d\tau} = \frac{d\xi}{d\tau} \quad (28.4-2)$ $r \equiv \frac{R}{V_S} = \frac{1}{V_S} \frac{d\xi}{d\tau} = -\frac{n_{k0}}{\nu_k V_S} \frac{d\zeta_k}{d\tau} = \frac{1}{\nu_k V_S} \frac{dn_{kt}}{d\tau} \equiv \frac{r_k}{\nu_k} \quad (28.4-4)$
Vsádkový reaktor s dokonale míchanou kapalinou s konstantní hustotou $\sum_{b=1}^B \nu_{kb} r_b = \frac{dc_k}{d\tau} = -c_{k0} \frac{d\zeta_k}{d\tau} \quad (28.5-9)$ $\frac{d(V_S c_{pS} \rho_S t)}{d\tau} = -V_S \sum_{b=1}^B \Delta H_{r0b} r_b + \dot{Q}_i - \dot{Q}_e \quad (28.5-18)$	Reakční doba $\tau = \int_{c_{k0}}^{c_k} \frac{dc_k}{\sum_{b=1}^B \nu_{kb} r_b} = -c_{k0} \int_0^{\zeta_k} \frac{d\zeta_k}{\sum_{b=1}^B \nu_{kb} r_b} \quad (28.5-10)$
Průtočný reaktor s dokonale míchanou kapalinou s konstantní hustotou při ustáleném stavu $\dot{n}_{ki} + V_S \sum_{b=1}^B \nu_{kb} r_{be} = \dot{n}_{ke} \quad (28.5-19)$ $\rho_S c_{pS} (t_e - t_i) = -\bar{\tau} \sum_{b=1}^B \Delta H_{r0b} r_{be} + \frac{\dot{Q}_i - \dot{Q}_e}{\dot{V}_S} \quad (28.5-24)$	Doba prodlení $\bar{\tau} = \frac{V_S}{\dot{V}_S} = \frac{c_{ke} - c_{ki}}{\sum_{b=1}^B \nu_{kb} r_{be}} = -\frac{c_{ki} \zeta_{ke}}{\sum_{b=1}^B \nu_{kb} r_{be}} \quad (28.5-21)$
Série průtočných reaktorů s dokonale míchanou kapalinou s konstantní hustotou při ustáleném stavu $\dot{n}_{k(n-1)} + V_{Sn} \sum_{b=1}^B \nu_{kb} r_{bn} = \dot{n}_{kn} \quad (28.5-27)$ $(t_n - t_{n-1}) \rho_S c_{pS} = -\bar{\tau}_n \sum_{b=1}^B \Delta H_{r0b(n-1)} r_{bn} + \frac{\dot{Q}_{in} - \dot{Q}_{en}}{\dot{V}_S} \quad (28.5-29)$	
Trubkový reaktor při ustáleném stavu $dV_S = \frac{dn_k}{\sum_{b=1}^B \nu_{kb} r_b} = -\frac{\dot{n}_{ki} d\zeta_k}{r_k} \quad (28.5-30)$ $\frac{dT}{dl} = -\frac{1}{\phi_S c_p} \left[\sum_{b=1}^B \Delta H_{r0b} r_b + \frac{d(\dot{Q}_e - \dot{Q}_i)}{S dl} \right] - \frac{1}{c_p} \left[\frac{1}{\rho} - T \left(\frac{\partial(1/\rho)}{\partial T} \right)_{p,n} \right] \frac{dp}{dl} \quad (28.5-36)$	Objem reaktoru $V_S = \int_{n_{ki}}^{n_{ke}} \frac{dn_k}{r_k} = -\dot{n}_{ki} \int_0^{\zeta_{ke}} \frac{d\zeta_k}{r_k} \quad (28.5-31)$

kde index S označuje substrát. Když toky látkového množství substrátu vyjádříme pomocí jeho molární koncentrace a využijeme rovnice (28.4-22) pro rychlost reakce, dostaneme vztah:

$$\frac{dc_S}{d\tau} = \frac{\dot{V}}{V}(c_{Si} - c_{Se}) + \frac{\nu_S}{\nu} \frac{k_2 c_{E0}}{1 + (K_M / c_{Se})} \quad (28.6-2)$$

kde veličina ν představuje poměr množství vzniklého produktu a spotřebovaného substrátu (vý-
těžek produktu) a indexem „E0“ je označena počáteční koncentrace enzymu.

Podrobněji se problémy bioreaktorů zabývají odborné publikace (v češtině je to např.
kniha [1]).

V této kapitole byly vyloženy základy popisu chemických a biochemických reaktorů
v nejjednodušších variantách. Podrobnější výklad náleží do předmětů specializací (viz též např.
lit. [71], [14] a [15]).

KONTROLNÍ ÚLOHY

- 28.1.** Které veličiny se používají jako charakteristika míry vzniku či zániku složky směsi chemickou reakcí?
- 28.2.** Je možné určit složení směsi reagujících složek z molární koncentrace jediné složky?
- 28.4.** Jaký je fyzikální smysl reakční entalpie?
- 28.5.** K čemu může být užitečná znalost hodnoty standardní reakční Gibbsovy funkce?
- 28.7.** Najděte vztah pro hodnotu koncentrace, při které je rychlost reakce, jejíž kinetiku popisuje rovnice (28.4-15), maximální.
- 28.8.** Za jakých okolností je vhodná volba vsádkového reaktoru?
- 28.9.** Jak se řeší rovn. (28.5-10), mění-li se během reakce teplota reakční směsi?
- 28.12.** Jak se projeví ve studii stability chodu reaktoru rozdíl mezi exotermní a endotermní reakcí?
- 28.13.** Je průtočný reaktor s mícháním vhodný pro výzkum kinetiky reakce?
- 28.15.** Porovnejte dobu prodlení reakční směsi za jinak stejných podmínek v jednom průtočném reaktoru s dokonalým mícháním a v sérii těchto reaktorů, je-li reakce nultého řádu.
- 28.16.** Porovnejte činnost trubkového reaktoru a průtočného reaktoru s mícháním a jejich vlastno-
sti s hlediska praktického uplatnění.
- 28.17.** Proč je pro popis trubkového reaktoru vhodná konverze?
- 28.21.** Čím se liší bioreaktory od jiných reaktorů? Jaký je obvyklý název pro bioreaktor?