

22 Chemické reaktory

Egon Eckert, Miloš Marek, Vladimír Míka

V každém technologickém procesu, kde probíhá chemická či biochemická změna, je chemický či biochemický reaktor jednou z nejvýznamnějších součástí provozního zařízení. Při návrhu reaktoru je obvykle cílem vyrobit požadovaný produkt danou rychlostí ze zadaných reakčních složek. Přitom vycházíme z bilance hmotnosti a energie (resp. entalpie) a příslušných kinetických vztahů.

A Výpočtové vztahy

22.1 Chemická kinetika a vztahy pro reakční rychlost

Uvažujme uzavřený, izotermický a izobarický systém. Necht' v systému probíhá reakce mezi S složkami, jejíž stechiometrická rovnice je

$$\sum_{j=1}^S \nu_j M_j = 0$$

kde ν_j je stechiometrický koeficient a M_j - molární hmotnost složky j . Můžeme definovat reakční rychlost r jako

$$r \equiv \frac{1}{V_S \nu_j} \frac{dn_j}{d\tau} \quad (22-1a)$$

Změna látkového množství n_j složky j v jednotkovém objemu reakční směsi V_S s časem τ , tj. reakční rychlost složky j (rychlost vzniku či zániku složky), je definována jako

$$r_j \equiv \frac{1}{V_S(\tau)} \frac{dn_j}{d\tau} = \nu_j r \quad (22-1b)$$

Jestliže je objem reakční směsi konstantní, pak

$$r = \frac{1}{\nu_j} \frac{dc_j}{d\tau} \quad \text{a} \quad r_j = \frac{dc_j}{d\tau} \quad (22-2)$$

kde c_j je molární koncentrace složky j . Jestliže probíhá v systému současně B nezávislých reakcí mezi S složkami, platí pro libovolnou b -tou reakci stechiometrická rovnice

$$\sum_{j=1}^S \nu_{jb} M_j = 0 \quad (b = 1, 2, \dots, B) \quad (22-3a)$$

kde ν_{jb} je stechiometrický koeficient složky j v b -té reakci. Celková reakční rychlost složky j , r_j se vyjadřuje vztahem

$$r_j = \sum_{b=1}^B \nu_{jb} r_b \quad (j = 1, 2, \dots, B) \quad (22-3b)$$

kde r_b je reakční rychlost b -té reakce. Počet B nezávislých reakcí v daném reakčním schématu se rovná hodnotě matice stechiometrických koeficientů ν_{jb} .

Reakční rychlost homogenních reakcí obvykle vyjadřujeme rychlostním vztahem

$$r = k(T) \prod_{j=1}^S c_j^{a_j} \quad (22-4)$$

k je rychlostní konstanta a a_j - řád reakce vzhledem ke složce j ; $\sum_{j=1}^S a_j = a$ se nazývá celkový

řád reakce. Hodnoty a_j jsou shodné s hodnotami stechiometrických koeficientů ν_j pouze ve zvláštních případech (např. jedná-li se o elementární reakce). Závislost rychlostní konstanty na teplotě se obvykle uvádí v Arrheniově tvaru

$$k = k_{\infty} \exp(-E/RT) \quad (22-5)$$

Zde k_{∞} je frekvenční faktor, E - aktivační energie, T - termodynamická teplota a R - plynová konstanta. Pro vratnou reakci platí

$$r = k \prod_{j=1}^S c_j^{a_j} - k' \sum_{j=1}^S c_j^{b_j} \quad (22-6)$$

kde k' je rychlostní konstanta zpětné reakce a b_j - řád zpětné reakce vzhledem ke složce j . Pro reakční rovnováhu plyne vztah

$$\frac{k(T)}{k'(T)} = K_a(T) \quad (22-7)$$

kde $K_a(T)$ je rovnovážná konstanta (vyjádřená aktivitami reagujících složek). Rovnovážnou konstantu můžeme např. stanovit ze standardní molární reakční Gibbsovy energie (viz rovnici (10.3-16) v [M1]).

U reakcí v plynné fázi vyjadřujeme molární koncentraci vztahem

$$c_j = \frac{p_j}{zRT}$$

U heterogenně-katalytických reakcí užíváme buď rychlostních vztahů, které vycházejí z představ o adsorpci složek, pro vratnou reakci $A = B$ např. ve tvaru

$$r = \frac{k_1 c_A - k_2 c_B}{1 + K_A c_A + K_B c_B} \quad (22-8)$$

nebo rychlostních vztahů v mocninovém tvaru, např.

$$r = k_1 c_A^{a_1} - k_2 c_B^{a_2} \quad (22-9)$$

Změnu složení reakční směsi můžeme např. vyjádřit pomocí rozsahu reakce (stupně přeměny) ξ nebo konverze složky j , ζ_j . Pro vsádkový reaktor platí (index 0 označuje podmínky na začátku reakce)

$$\xi = \frac{n_j - n_{j0}}{\nu_j} = \frac{-\zeta_j n_{j0}}{\nu_j} \quad (22-10)$$

$$\zeta_j = \frac{n_{j0} - n_j}{n_{j0}} = \frac{-\nu_j \xi}{n_{j0}} \quad (22-11)$$

Při konstantním objemu reakční směsi lze použít stupně přeměny vztažené na jednotku objemu ξ_V

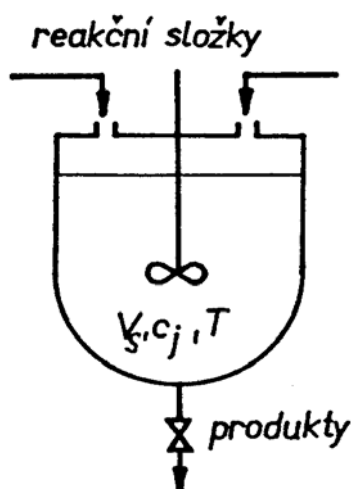
$$\xi_V = \frac{c_j - c_{j0}}{\nu_j} = \frac{-\zeta_j c_{j0}}{\nu_j} \quad (22-10a)$$

případně konverze ve tvaru

$$\zeta_j = \frac{c_{j0} - c_j}{c_{j0}} = \frac{-\nu_j \xi}{c_{j0}} \quad (22-11a)$$

22.2 Vsádkový reaktor

Schéma vsádkového reaktoru je na obr. 22-1. Bilanci látkového množství zapisujeme v ideálně promíchávaném vsádkovém reaktoru pro zvolenou složku. Jestliže v reaktoru probíhá B nezávislých reakcí, stačí k úplnému popisu systému zapsat B bilancí látkového množství, přičemž zbylé proměnné můžeme dopočítat pomocí stechiometrických vztahů.



Obr. 22-1. Schéma vsádkového reaktoru

Bilance látkového množství složky j má tvar

$$\frac{dn_j}{d\tau} = \sum_{b=1}^B \nu_{bj} r_b V_S = r_j V_S \quad j = 1, 2, \dots, K \quad (22-12)$$

Bilance entalpie pro izobarický systém má tvar (T je termodynamická teplota, c_p - měrná tepelná kapacita reakční směsi při konstantním tlaku)

$$\frac{d(V_S c_p \rho T)}{d\tau} = V_S \sum_{b=1}^B (-\Delta h_{rb}) r_b - \dot{Q} \quad (22-13)$$

Tok energie teplosměnnou plochou $\dot{Q}$ obvykle určíme ze vztahu

$$\dot{Q} = k_T A (T - T_C) \quad (22-14)$$

kde k_T je součinitel prostupu tepla, A - teplosměnná plocha, T - teplota reakční směsi závislá na čase a nezávislá na místě a T_C - teplota teplosměnného média. Hodnotu k_T určíme např. pro rovinnou teplosměnnou plochu ze vztahu

$$\frac{1}{k_T} = \frac{1}{\alpha_R} + \frac{1}{\alpha_C} + \sum_i \frac{\delta_i}{\lambda_i} \quad (22-15)$$

kde α_R je součinitel přestupu tepla na straně reakčního média, α_C - součinitel přestupu tepla na straně teplosměnného média a člen $\sum_i (\delta_i / \lambda_i)$ představuje tepelný odpor stěny složené z vrstev, přičemž δ_i jsou tloušťky jednotlivých vrstev a λ_i - příslušné tepelné vodivosti.

Řešení soustavy rovnic (22-12) a (22-13) je možno ve zvláštních případech (izotermický nebo adiabatický reaktor) zjednodušit. Například v izotermickém reaktoru při konstantní hustotě vsádky a jediné reakci platí pro dobu reakce τ_r

$$\tau_r = \frac{1}{v_j} \int_{c_{j0}}^{c_{jk}} \frac{dc_j}{r} = - \frac{c_{j0}}{v_j} \int_0^{\zeta_{jk}} \frac{d\zeta_j}{r} = \int_0^{\zeta_k} \frac{d\zeta}{r} \quad (22-16)$$

Zde index 0 značí začátek a index k konec reakce.

22.2.1 Výpočet vsádkového reaktoru

Postup výpočtu objemu reaktoru můžeme shrnout do těchto kroků:

1. Zadání reakčních podmínek a konečné hodnoty konverze, resp. koncentrace klíčové složky.
2. Určení potřebné doby reakce τ_r řešením B bilancí látkového množství (izotermický průběh reakce) nebo společným řešením B bilancí látkového množství a bilance entalpie (neizotermický průběh reakce).
3. Výpočet doby potřebné pro reakční cyklus τ_c

$$\tau_c = \tau_r + \tau_p + \tau_v \quad (22-16a)$$

kde τ_p je doba plnění a τ_v je doba vyprazdňování reaktoru.

4. Určení počtu reakčních cyklů b za bilanční období τ_b

$$b = \tau_b / \tau_c \quad (22-17)$$

5. Určení látkového množství produktu $n_{j,P}$, které je třeba vyrobit v reakčním cyklu

$$n_{j,P} = \frac{m_{j,b}}{bM_j} \quad (22-18)$$

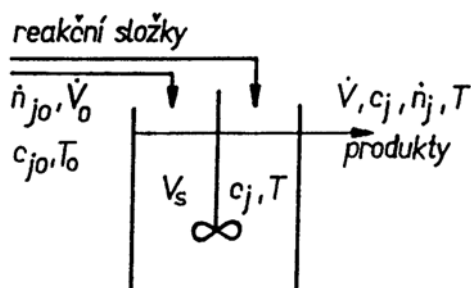
Zde $m_{j,b}$ je hmotnost produktu (složky j), kterou je třeba vyrobit za bilanční období b cyklů. Potřebný objem reakční směsi je

$$V_S = \frac{n_{j,P}}{c_{j,P}(\tau_r)} \quad (22-19)$$

kde $c_{j,P}$ je koncentrace složky j v produktu. Obvykle pak volíme skutečný objem reaktoru rovný $4/3$ až $3/2$ vypočteného objemu.

22.3 Průtočný reaktor s mícháním

Průtočný reaktor s mícháním je znázorněn na obr. 22-2. Předpokládáme dokonalé promíchávání; výstupní koncentrace a teploty jsou shodné s hodnotami uvnitř reaktoru.



Obr. 22-2. Průtočný reaktor s mícháním

Bilance látkového množství v ustáleném stavu je vyjádřena vztahem

$$\dot{n}_{j0} - \dot{n}_j = - \sum_{b=1}^B v_{bj} r_b V_S = -r_j V_S \quad j = 1, 2, \dots, K \quad (22-20)$$

Zde $\dot{n}_j = c_j \dot{V}$, $\dot{n}_{j0} = c_{j0} \dot{V}_0$; k popisu postačuje B bilancí. Jestliže $\dot{V} = \dot{V}_0 = \text{konst}$, můžeme bilanci látkového množství zapsat ve tvaru

$$\frac{c_{j0} - c_j}{\tau} = - \sum_{b=1}^B v_{bj} r_b = -r_j \quad (22-21)$$

Zde je střední doba prodlení

$$\tau = V_S / \dot{V} \quad (22-22)$$

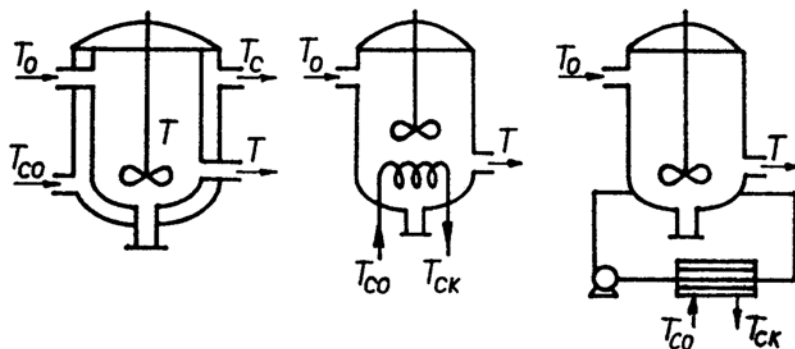
Za předpokladu, že objem reakční směsi V_S je konstantní a v reaktoru probíhá B nezávislých reakcí, je entalpická bilance ve stacionárním stavu

$$\tau \sum_{b=1}^B (\Delta h_{rb}) r_b = \sum_{j=1}^S c_{j0} [h_j(T_0) - h_j(T)] - \frac{\dot{Q}}{\dot{V}} \quad (22-23)$$

Použije-li se střední tepelné kapacity reakční směsi, dá se bilance upravit na tvar

$$T_0 - T = \tau \sum_{b=1}^B \frac{(-\Delta h_{rb}) r_b}{\rho c_p} - \frac{\dot{Q}}{\dot{V} \rho c_p} \quad (22-24)$$

c_p je střední měrná tepelná kapacita při konstantním tlaku reakční směsi. Odtok energie teplosměnnou plochou $\dot{Q}$ je vyjadřován obdobně jako u vsádkového reaktoru - rovnicí (22-14). Základní metody výměny tepla v reaktoru jsou znázorněny na obr.22-3.



Obr. 22-3. Základní metody výměny tepla v reaktoru

22.3.1 Stabilita průtočného reaktoru s mícháním

Všimněme si nyní blíže řešení bilance látkového množství a bilance entalpie pro průtočný reaktor s mícháním. Jestliže zvolíme např. jednoduchou nevratnou reakci prvního řádu $A = P$ se vztahem pro reakční rychlost

$$r = k_{\infty} \exp(-E/RT)c_A \quad (22-25)$$

musíme při neznámé reakční teplotě T_1 řešit bilanci látkového množství (22-21) a bilanci entalpie (22-24) společně. Označme

$$\dot{H}_C = \dot{H}_C(T_1) = T_1(\dot{V}c_p + k_T A) - (\dot{V}c_p T_0 + k_T A T_C) \quad (22-26)$$

Kombinací (22-21) a (22-24) získáme

$$\dot{H}_G = \dot{H}_G(T_1) = \frac{-\Delta h_r V_S c_{A0} k_{\infty} \exp(-E/RT_1)}{1 + k_{\infty} \exp(-E/RT_1)} \quad (22-27)$$

Ve stacionárním stavu musí platit $\dot{H}_C = \dot{H}_G$. Za určitých podmínek mohou při exotermické reakci existovat tři stacionární stavy (provozní teploty T_1) reaktoru, z nichž, vzhledem ke kolísání provozních podmínek, pouze dva krajní jsou stabilní (viz P22-9), protože v nich platí

$$\frac{d\dot{H}_C}{dT_1} > \frac{d\dot{H}_G}{dT_1}$$

22.3.2 Výpočet průtočného reaktoru s mícháním

Při výpočtu objemu reakční směsi je obvyklý tento postup:

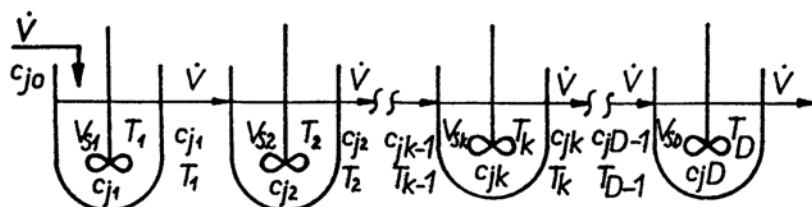
1. Zadání reakčních podmínek, výstupní koncentrace c_j , respektive konverze ζ_j reaktantu, výstupní teploty a podmínek přestupu tepla.
2. Určení množství produktu za bilanční období τ_b

$$\dot{n}_{j,p} = \frac{m_{j,b}}{M_j \tau_b} \quad (22-28)$$

3. Určení objemu reakční směsi v reaktoru řešením B bilancí látkového množství a bilance entalpie ; skutečný objem reaktoru je pak volen jako 4/3 vypočteného objemu.

22.4 Kaskáda míchaných průtočných reaktorů

Kaskáda míchaných průtočných reaktorů je znázorněna na obr. 22-4.



Obr. 22-4. Schéma kaskády míchaných průtočných reaktorů

22.4.1 Analytické metody výpočtu

Jestliže v kaskádě probíhá B nezávislých reakcí, můžeme zapsat bilanci látkového množství pro k -tý reaktor ve tvaru

$$\dot{n}_{j(k-1)} - \dot{n}_{jk} + \sum_{b=1}^B \nu_{bj} r_{bk} V_{Sk} = 0 \quad (22-29)$$

Jestliže $V_{Sk} = \text{konst}$, $\dot{n}_j = c_j \dot{V}$

$$c_{j(k-1)} - c_{jk} + \bar{\tau}_k \sum_{b=1}^B \nu_{bj} r_{bk} = 0 \quad (22-30)$$

Zde $\bar{\tau}_k = V_{Sk} / \dot{V}$. Pro B nezávislých reakcí a N -člennou kaskádu je tedy třeba řešit NB bilancí látkového množství.

Entalpickou bilanci zapíšeme ve tvaru

$$T_{k-1} - T_k = \bar{\tau}_k \sum_{b=1}^B \frac{(-\Delta h_{rb})_k r_{bk}}{\rho c_{pk}} - \frac{\dot{Q}_k}{\dot{V} \rho c_{pk}} \quad (22-31)$$

Jestliže v kaskádě reaktorů probíhá reakce prvního řádu $A = B$ rychlostí $r = kc_A$, je koncentrace reaktantu na výstupu z N -členné kaskády

$$c_{AN} = c_{A0} \sum_{k=1}^N \left(\frac{1}{1 + \tau_k k_k} \right) \quad (22-32)$$

Jestliže $\tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_N$, $k_1 = k_2 = \dots = k_N$,

$$c_{AN} = \frac{c_{A0}}{(1 + \tau_N k_N)^N} \quad (22-33)$$

Pro reakci $A \rightarrow B$, jejíž rychlost je $r = k c_A^a$ můžeme použít iteračního postupu (Newtonova metoda).

Bilance látkového množství pro k -tý člen kaskády je

$$c_{A(k-1)} - c_{Ak} = \tau_k k_k c_{Ak}^a \quad (22-34)$$

Označíme

$$A_k = k_k \tau_k c_{A(k-1)}^{a-1} \quad B_k = \frac{c_{Ak}}{c_{A(k-1)}}$$

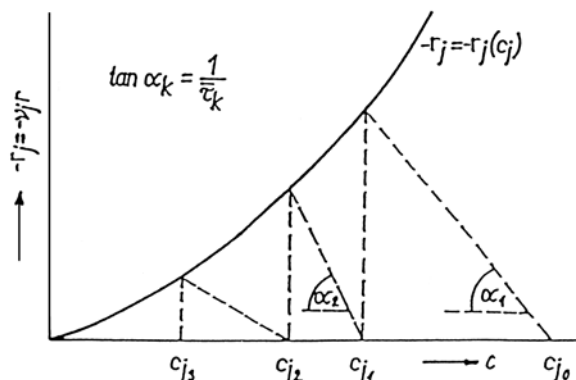
a získáme

$$A_k B_k^a + B_k - 1 = 0 \quad (22-35)$$

Hodnotu B_k v m -tém iteračním kroku vypočteme ze známé hodnoty v $(m-1)$. kroku podle vztahu

$$B_{k,m} = B_{k(m-1)} - \frac{A_k B_{k(m-1)}^a + B_{k(m-1)} - 1}{a A_k B_{k(m-1)}^{a-1} + 1} \quad (22-36)$$

Iterační postup můžeme zahájit volbou $B_{k0} = 1$.



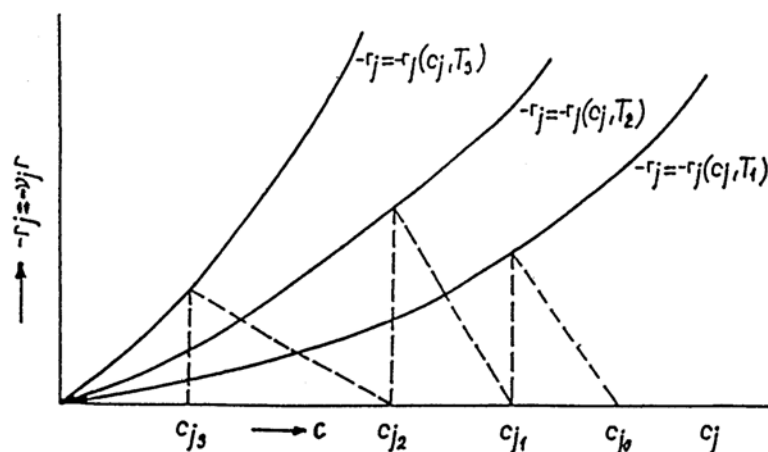
Obr. 22-5. Grafická metoda výpočtu izotermické kaskády průtočných reaktorů s mícháním

22.4.2 Grafické metody výpočtu

Uvažujme jedinou reakci s rychlostním vztahem $r_k = r_k(c_{jk})$. Bilanci látkového množství (22-30) můžeme upravit do tvaru

$$r_{jk} = v_j r_k(c_{jk}) = \frac{c_{jk}}{\tau_k} - \frac{c_{j(k-1)}}{\tau_k} \quad (22-37)$$

Grafický postup řešení pak pro případ konstantní a proměnné teploty v jednotlivých reaktorech je zřejmý z obr. 22-5 a 22-6.



Obr. 22-6. Grafická metoda výpočtu kaskády průtočných reaktorů s mícháním s proměnnou provozní teplotou

22.5 Trubkový reaktor

22.5.1 Trubkový reaktor s homogenní reakční směsí

Trubkový reaktor s homogenní reakční směsí je znázorněn na obr. 22-7. Bilanci látkového množství pro klíčovou složku j a pro B nezávislých reakcí za předpokladu pístového toku reaktorem můžeme zapsat ve tvaru

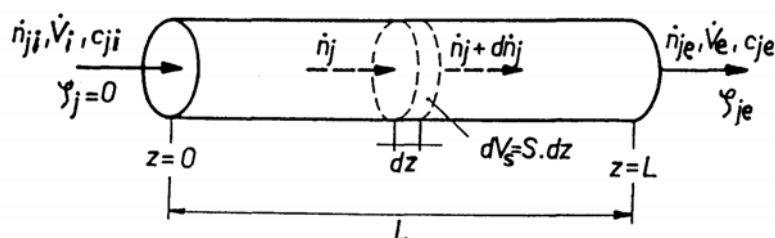
$$dn_j = \sum_{b=1}^B \nu_{bj} r_b dV_S = S \sum_{b=1}^B \nu_{bj} r_b dz \quad (22-38)$$

kde S je průtočný průřez pro reakční směs.

Pro jednu reakci dostáváme po integraci

$$V_S = \int_{\dot{n}_{ji}}^{\dot{n}_{je}} \frac{dn_j}{\nu_j r} = - \dot{n}_{j0} \int_0^{\zeta_{je}} \frac{d\zeta_j}{\nu_j r} \quad (22-39)$$

Zde ζ_{je} je konverze na výstupu z reaktoru.



Obr. 22-7. Schéma trubkového reaktoru s pístovým tokem

Jestliže je objemový průtok reakční směsi reaktorem konstantní, tj. $\dot{V}_i = \dot{V} = vS$ (v je rychlost proudění zprůměrněná podle průřezu), pak vzhledem k platnosti rovnice (22-38)

$$\nu \frac{dc_j}{dz} = \nu_j r(c_j, T) \quad (22-40)$$

Když položíme $\tau = L/\nu$, kde L je délka reaktoru, vidíme, že bilanční vztahy odpovídají vztahům pro vsádkový reaktor. Jako prostorová rychlost bývá označen poměr $\dot{V}/V_S$ nebo $\dot{V}_i/V_S$. Jestliže $\dot{V}_i \neq \dot{V}$, pak můžeme použít hmotnostní bilance ve tvaru

$$\phi \frac{dx_j}{dz} = \nu_j M_j r \quad (22-41)$$

kde ϕ je intenzita hmotnostního toku reakční směsi, $\phi = (\dot{V}_i \rho_i)/S$, x_j je hmotnostní zlomek složky j a z je vzdálenost ve směru proudění směsi.

Pro B současně probíhajících reakcí můžeme zapsat bilanci entalpie ve tvaru

$$\nu \frac{dT}{dz} = \sum_{b=1}^B \frac{(-\Delta h_{tb}) r_b}{c_p \rho} - \frac{\dot{Q}(z)}{c_p \rho S} \quad (22-42)$$

nebo

$$\phi \frac{dT}{dz} = \sum_{b=1}^B \frac{(-\Delta h_{tb}) r_b}{c_p} - \frac{\dot{Q}(z)}{c_p S} \quad (22-43)$$

Funkci výměny tepla volíme obvykle ve tvaru

$$\dot{Q}(z) = k_T O (T - T_c) \quad (22-44)$$

kde O je obvod teplosměnné části trubky. Součinitel prostupu tepla k_T vypočteme z obdoby rovnice (22-15) pro válcovou stěnu.

22.5.2 Výpočet trubkového katalytického reaktoru

Při návrhu trubkového katalytického reaktoru můžeme vyjádřit reakční rychlost vztaženou na jednotkový objem vrstvy katalyzátoru postupem, jímž jsme se zabývali v předchozích odstavcích. Jestliže je mezerovitost katalytické výplně rovna ε a hustota katalyzátoru rovna ρ_K , pak při objemu vrstvy katalyzátoru V_K je vztah mezi objemem reakční směsi a objemem vrstvy $V_S = \varepsilon V_K$ a potřebná hmotnost katalyzátoru je rovna $m_K = V_K \rho_K (1 - \varepsilon)$.

Jestliže reakce probíhá izotermicky a můžeme předpokládat ustálený stav a pístový tok, pak potřebný objem vrstvy katalyzátoru je podle vztahu (22-39) zapsaného pro reaktant A

$$V_K = -\frac{\dot{n}_{Ai}}{\varepsilon} \int_0^{\zeta_{Ae}} \frac{d\zeta_A}{r_A} = -\dot{n}_{Ai} \int_0^{\zeta_{Ae}} \frac{d\zeta_A}{r'_A}$$

Zde r'_A , jak je u katalytických reaktorů obvyklé, je vztažena na jednotkový objem vrstvy. Je-li r''_A reakční rychlost vztažená na jednotkovou hmotnost katalyzátoru, pak platí

$$r_A'' = \frac{r_A'}{\rho_k(1-\varepsilon)} = \frac{r_A \varepsilon}{\rho_k(1-\varepsilon)} \quad (22-45)$$

Při neizotermickém průběhu děje je třeba u reaktorů, jež nejsou provozovány adiabaticky, někdy uvažovat také gradient teploty ve směru kolmém na směr proudění. Je pak třeba použít k výpočtu tzv. dvourozměrného modelu. S klesající hodnotou poměru délky k průměru reaktoru roste význam promíchávání ve směru proudění (podélné promíchávání).

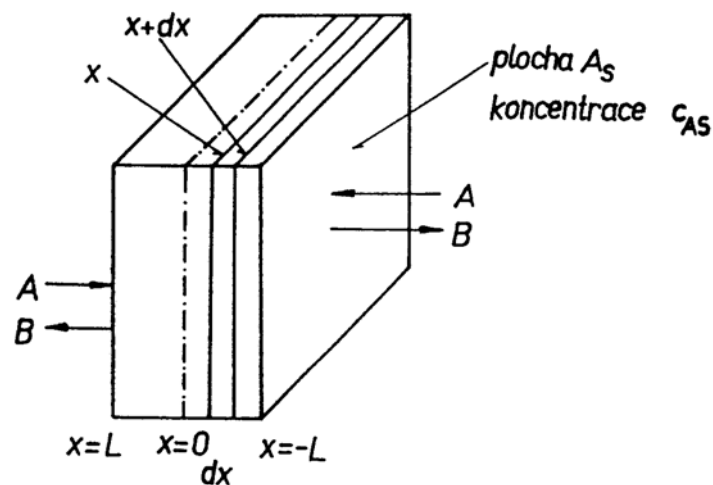
22.6 Transportní jevy

22.6.1 Vnitřní difuze

Bilance látkového množství složky A uvnitř částice katalyzátoru může být ve stacionárním stavu pro jedinou reakci $A = B$ řádu n zapsána ve tvaru

$$D_{eA} \frac{d^2 c_A}{dz^2} + \frac{a}{z} \frac{dc_A}{dz} + r_A = 0 \quad (22-46)$$

kde D_{eA} je efektivní difuzní koeficient složky A a a je zde parametr definující tvar částice. Jestliže se jedná o částice ve tvaru nekonečné desky, $a = 0$, jedná-li se o částice ve tvaru nekonečného válce, $a = 1$ a pro kulové částice $a = 2$.



Obr. 22-8. Částice katalyzátoru ve tvaru desky

Na obr.22-8 je znázorněna částice katalyzátoru ve tvaru desky. Pro ni mají okrajové podmínky k bilanci (22-46) tvar

$$z = \pm L \quad c_A = c_{As} \quad (22-47)$$

$$z = 0 \quad dc_A/dz = 0 \quad (22-48)$$

Definujme Thieleho modul pro reakci n -tého řádu s reakční rychlostí $r = kc_A^n$ probíhající na povrchu částice, kde je molární koncentrace reaktoru c_{As}

$$\Phi \equiv L \sqrt{(kc_{As}^{n-1} / D_{eA})} \quad (22-49)$$

Koncentrační profil v částici katalyzátoru je pro reakci prvního řádu ($a = 1$)

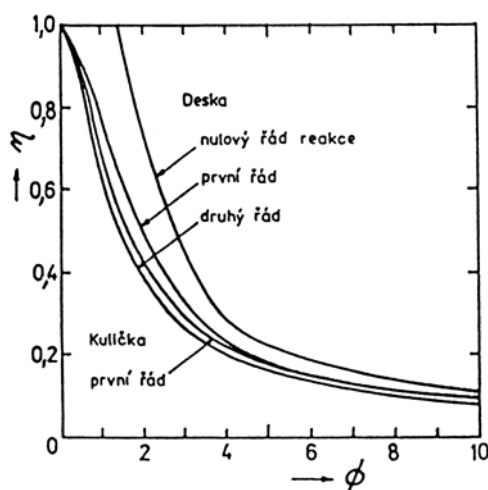
$$c_A = c_{As} \frac{\cosh(\Phi x / L)}{\cosh \Phi} \quad (22-50)$$

Faktor účinnosti η je definován jako poměr rychlosti reakce při skutečných podmínkách (rozložení koncentrace a teploty) uvnitř katalyzátoru k rychlosti reakce, kdyby uvnitř částice katalyzátoru byly podmínky jako na jejím vnějším povrchu (koncentrace c_{As} , teplota T_s)

$$\eta = \frac{\int_{-L}^L c_A dx}{2Lc_{As}} = \frac{\tanh \Phi}{\Phi} \quad (22-51)$$

Jestliže budeme uvažovat částici ve tvaru kuličky o poloměru R_0 , pak Thieleho modul Φ_R je pro reakci prvního řádu definován vztahem

$$\Phi_R = R_0 \sqrt{(k/D_{eA})} \quad (22-52)$$



Obr. 22-9. Závislost faktoru účinnosti na Thieleho modulu

Faktor účinnosti je

$$\eta = 3/\Phi_R [1/\tanh \Phi_R - 1/\Phi_R] \quad (22-53)$$

Pro reakce jiných řádů než prvního či nultého musíme řešit bilanci látkového množství (22-46) numericky. Výsledky takových výpočtů jsou znázorněny ve tvaru závislosti faktoru účinnosti na Thieleho modulu na obr. 22-9.

22.6.2 Určení efektivního difuzního koeficientu

Jestliže porozita částice katalyzátoru je ε_p a uvažujeme-li, že D_{Am} je molekulární difuzní koeficient složky A při reakčních podmínkách (zjištěný experimentálně či výpočtem) a k_0 je kroutivost (viz rovnici (8-6) v [N 1]), která je mírou délky difuzní dráhy uvnitř částice (tj.

mírou zakřivenosti a vzájemného propojení pórů; často $k_0 = 2 \div 5$), pak je efektivní koeficient molekulární difuze

$$D_{eAm} = \frac{\varepsilon_p D_{Am}}{k_0} \quad (22-54)$$

Jestliže je poloměr pórů menší než střední volná dráha molekul či je s ní velikostí srovnatelný [např. $(5 \div 10) \cdot 10^{-10}$ m], probíhá transport hmoty uvnitř pórů Knudsenovou difuzí a zde opět vypočteme efektivní koeficient Knudsenovy difuze D_{eAK} ze vztahu [S1]

$$D_{eAK} = \varepsilon_p D_{AK}/k_0 \quad (22-55)$$

přičemž koeficient Knudsenovy difuze D_{AK} pak určíme ze vztahu [S1]

$$D_{AK} = 3,067 r_p (T/M_A) \quad (22-56)$$

Zde r_p je poloměr pórů, T - termodynamická teplota a M_A - molární hmotnost složky A.

Platí

$$1/D_{eA} = 1/D_{eAK} + 1/D_{eAm} \quad (22-57)$$

Reakční rychlost ovlivněnou vnitřní difuzí pak můžeme vypočítat jako

$$r(c_A, T) = r(c_{As}, T_s) \quad (22-58)$$

22.6.3 Vnější difuze

Jestliže existuje rozdíl mezi koncentrací v jádře proudícího plynu c_{Ab} a na vnějším povrchu částice c_{As} a uvažujeme neporézní částici, bude platit

$$k_c a (c_{Ab} - c_{As}) = -r_{As} = k c_{As}^n \quad (22-59)$$

Zde k_c je součinitel přestupu hmoty k povrchu částic katalyzátoru, a - mezifázová plocha vztažená na jednotku hmotnosti katalyzátoru a r_{As} - rychlost reakce složky A na povrchu vztažená na jednotku hmotnosti katalyzátoru.

Pro reakci prvního řádu

$$c_{As} = \frac{c_{Ab}}{1 + k/k_c a} \quad -r_{As} = \frac{k c_{Ab}}{1 + k/k_c a} \quad (22-60)$$

Faktor účinnosti pak určíme ze vztahu

$$1/\eta = \Phi / \tanh \Phi + \frac{kL}{k_c} \quad (22-61)$$

protože $a = 1/L$, kde L je poloviční tloušťka částice ve tvaru desky. Jestliže

$\Phi / \tanh \Phi \gg kL/k_c$, je reakce řízena vnitřní difuzí; jestliže $kL/k_c \gg \Phi / \tanh \Phi$, pak je reakce řízena vnější difuzí; jestliže $\eta \rightarrow 1$, jedná se o kinetický režim.

Pro faktor přestupu hmoty $j_D = (k_c/\nu) Sc^{2/3}$, kde $Sc = \nu/D_A$, se v rozsahu

$Re \in < 3; 2 \cdot 10^4 >$ udává vzorec pro koeficient přestupu hmoty mezi tekutinou a vrstvou částic [S1]

$$\varepsilon j_D = 0,357 / Re^{0,359} \quad (22-62)$$

Zde $Re = v d_p / \nu$, v je mimovrstvová rychlost proudění, ν - kinematická viskozita tekuté reakční směsi, d_p - průměr částice katalyzátoru.

Součinitel přestupu hmoty k_c tedy můžeme určit jako funkci Reynoldsova a Schmidtova kritéria.

22.6.4 Přestup tepla uvnitř částice katalyzátoru

Jestliže označíme symbolem λ_e efektivní tepelnou vodivost částice katalyzátoru, pak rozdíl mezi teplotou T uvnitř částice katalyzátoru a teplotou povrchu T_s získáme ze vztahu

$$\Delta T = T - T_s = \frac{(-\Delta h_r) D_{eA}}{\lambda_e} (c_{As} - c_A) \quad (22-63)$$

Maximální dosažitelný teplotní rozdíl vypočteme pro $c_A \rightarrow 0$. Experimentální údaje o hodnotách λ_e jsou publikovány. Orientačně můžeme uvažovat $\lambda_e = 0,21 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Většinou je hodnota ΔT zanedbatelná. Jestliže tomu tak není, musíme řešit bilanci látkového množství (22-46) numericky tak, že uvažujeme reakční rychlost r_A jako funkci teploty, přičemž mezi teplotou a koncentrací platí vztah (22-63).

22.6.5 Vnější přestup tepla

Jestliže existuje rozdíl mezi teplotou jádra proudícího plynu T_b a teplotou povrchu částice katalyzátoru T_s , bude platit, uvažujeme-li neporézní částici

$$\alpha a (T_b - T_s) = r_{As} (-\Delta h_r) \quad (22-64)$$

Zde je α součinitel přestupu tepla a obvykle platí $j_D = j_H$, přičemž

$$j_H = \frac{\alpha}{\rho v c_p} Pr^{2/3} \quad Pr = \frac{c_p \eta}{\lambda} \quad (22-65)$$

kde η je viskozita a λ - tepelná vodivost tekuté reakční směsi.

Kombinací rovnic (22-59) a (22-64) získáme vztah

$$k_c (c_{Ab} - c_{As}) (-\Delta h_r) = \alpha (T_s - T_b) \quad (22-66)$$

Ze vztahů (22-62), (22-65) a (22-66) tedy můžeme vypočítat teplotu na povrchu katalyzátoru T_s při známé hodnotě T_b .

B Úlohy

U22-1: Uvažujme elementární nevratnou reakci $2 \text{ NO} + \text{O}_2 = 2 \text{ NO}_2$ probíhající za konstantního tlaku 0,1013 MPa. Rychlostní konstanta při teplotě 30°C je $1,325 \cdot 10^4$

$\text{m}^6 \text{kmol}^{-2} \text{s}^{-1}$. Najděte složení směsi po 10 s, jestliže na počátku bylo složení 9 % NO, 8 % O₂ a 83 % N₂ (všechna procenta jsou objemová).

Výsledek : Složení bude 2,8 % NO, 6,5 % NO₂, 5 % O₂ a 85,7 % N₂.

U22-2: Často se používá pravidlo, že reakční rychlost se zvětší při zvýšení teploty o 10 K dvakrát.

a) Jestliže se reakce provádí při teplotě 20 °C, jaká by musela být hodnota aktivační energie, aby pravidlo platilo přesně?

b) Určete totéž pro teplotu 500 K.

Výsledek : a) 51,2 kJ mol⁻¹ K⁻¹, b) 147 kJ mol⁻¹ K⁻¹.

U22-3: Uvažujte reakce v kapalně fázi probíhající ve vsádkovém reaktoru $A + B = C = D$. Rychlostní konstanta první reakce je k_1 , druhé reakce k_2 . Jestliže počáteční koncentrace jednotlivých složek ve směsi jsou c_{A0} , c_{B0} a $c_{C0} = 0$ a obě reakce jsou prvního řádu vzhledem ke každé složce, ukažte, že v čase τ je koncentrace složky A dána vztahem

$$c_A = \frac{c_{A0}(c_{A0} - c_{B0})}{c_{A0} - c_{B0} \exp[-k_1 \tau (c_{A0} - c_{B0})]}$$

Určete průběh koncentrace složky C v čase.

U22-4: 500 g fosfinu se rozkládá ve vsádkovém reaktoru za konstantního objemu při teplotě 945 K po dobu 200 s a za tlaku 0,101 MPa. Vypočtete

a) hmotnost vzniklého fosforu v g,

b) čas potřebný k rozkladu 95 % fosfinu při teplotě 945 K.

Kinetická data jsou v úloze 22-40.

Výsledek : a) vznikne 399 g, b) k rozkladu bude třeba 288 s.

U22-5: V autoklávu probíhá izotermicky reakce $A = 2,4 R$ v plynné fázi. Její rychlostní konstanta je $2 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$. Vypočtete a znázorněte graficky, jak se mění v autoklávu tlak s časem, jestliže autokláv na počátku naplníme čistou látkou A na tlak 0,1 MPa. Jakého extrémního tlaku můžeme v autoklávu dosáhnout?

Výsledek : Tlak p [MPa] se bude měnit s časem τ [s] podle vztahu

$p = 0,24 - 0,14 \exp(-\tau/5000)$. Maximální tlak bude 0,24 MPa.

U22-6: Butylacetát se připravuje ve vsádkovém reaktoru z kyseliny octové a butanolu. Určete dobu potřebnou k dosažení 50 % konverze kyseliny, jestliže na počátku reakce obsahuje vsádka butanol a kyselinu octovou (složka A) v molárním poměru 4,97 : 1. Určete objem reaktoru a vsádku jednotlivých reakčních složek, potřebné k výrobě 50 kg h⁻¹ esteru. Doba potřebná k výměně vsádky a vyčištění reaktoru je 45 min. Reakční rychlost je popsána vztahem $r = kc_A^2$, přičemž

$k = 1,74 \cdot 10^{-2} \text{m}^3 \text{kmol}^{-1} \text{min}^{-1}$. Hustota vsádky v reaktoru může být uvažována konstantní, hustota kyseliny octové je rovna 958 kg m⁻³ butanolu 742 kg m⁻³.

Výsledek : Objem reaktoru je 0,62 m³, vsádka bude obsahovat 66,6 kg kyseliny octové a 409 kg butanolu, doba reakce je 32,1 min.

U22-7 : Vypočtete reakční dobu pro následující reakce, které probíhají ve vsádkovém reaktoru se 75%ní konverzí složky A.

a) $2 A = B$	$r = k c_A^2$	$c_{A0} = 1 \text{ kmol m}^{-3}$ $c_{B0} = 0 \text{ kmol m}^{-3}$ $k = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
b) $A + B = C$	$r = k c_A c_B$	$c_{A0} = 1 \text{ kmol m}^{-3}$ $c_{B0} = 2 \text{ kmol m}^{-3}$ $k = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
c) $A = B$ $A = C$	$r_1 = k_1 c_A$ $r_2 = k_2 c_A$	$c_{A0} = 1 \text{ kmol m}^{-3}$ $c_{B0} = c_{C0} = 0 \text{ kmol m}^{-3}$ $k_1 = 1,67 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ $k_2 = 3,83 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
d) $2 A + 2 B = C$ $= D + E$	$r_1 = k_1 c_A c_B^2$ $r_2 = k_2 c_C$	$c_{A0} = 0,02 \text{ kmol m}^{-3}$ $c_{B0} = 2,00 \text{ kmol m}^{-3}$ $c_{C0} = 0,001 \text{ kmol m}^{-3}$ $c_{D0} = c_{E0} = 0 \text{ kmol m}^{-3}$ $k_1 = 1,194 \cdot 10^{-4} \text{ m}^6 \text{ kmol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ $k_2 = 4,72 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
e) $A = B$	$r = k_1 c_A - k_2 c_B$	$c_{A0} = 1 \text{ kmol m}^{-3}$ $c_{B0} = 0 \text{ kmol m}^{-3}$ $k_1 = 3,472 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ $k_2 = 4,167 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

Výsledek : a) 273 s, b) 3665 s, c) 252 s, d) 2930 s, e) 472 s.

U22-8: Dimerizace butadienu (složka B) v plynné fázi $2 C_4H_6 = C_8H_{12}$ se provádí v diskontinuálním míchaném autoklávu při teplotě 600 K, počáteční tlak je $1,5 \cdot 10^{-5}$ MPa. Reakční rychlost je popsána vztahem $r = k p_B^2$, kde $k = 6,46 \cdot 10^{-13} \text{ mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

a) Jestliže do autoklávu je dávkován čistý butadien, jaké bude složení a tlak v autoklávu po 1200 s ?

b) Znázorněte graficky časový průběh parciálních tlaků obou složek.

Výsledek : a) 63,3 mol. % C_4H_6 , $1,097 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

U22-9: V kapalně fázi ve vsádkovém reaktoru se provádí reakce $A + B = C$. Rychlostní rovnice je dána vztahem $r = k c_A c_B$. Vypočtete potřebný reakční objem, má-li se ročně zpracovat 4,4 kt reakční směsi A + B, přičemž se počítá s 90 % konverzí složky A.

a) Uvažujte změnu reakčního objemu během reakce.

b) Předpokládejte konstantní reakční objem.

Data : $m_{B0}/m_{A0} = 2,5$, $k = 8,33 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, doba pro plnění a vyprazdňování je 1800 s.

Látka	$\frac{\rho}{\text{kg m}^{-3}}$	$\frac{M}{\text{kg kmol}^{-1}}$
A	830	46
B	800	58
C	950	104

Výsledek : a), 1,07 m³, b) 1,12 m³.

U22-10: K výrobě polystyrenu se užívají dva izotermické vsádkové reaktory, každý o objemu 3 m³. Požadovaná produkce je 6000 t zpracované vsádky za rok (8000 h), přičemž se uvažuje konverze styrenu (složka S) 30 %. Vsádka obsahuje 93 hmotn. % styrenu a 7 hmotn. % polybutadienu. Reakční rychlost je dána vztahem $r = kc_S^{3/2}$, kde $k = 1,053 \cdot 10^{10} \exp(-97,2/RT) \text{ m}^{1,5} \text{ mol}^{-0,5} \text{ h}^{-1}$, $c_S = 7,88 \text{ kmol m}^{-3}$, doba potřebná k naplnění a vyprázdnění je 3 h.

- Při jaké reakční teplotě se podaří splnit požadovanou produkci?
- Kolik polystyrenu se vyrobí, jestliže polybutadien je obsažen v produktu?
- O kolik % se zvýší produkce, jestliže se podaří zkrátit dobu plnění a vyprázdnění o půl hodiny?

Výsledek : a) 391 K, b) 2,09 kt za rok, c) o 7,6 %.

U22-11: V izotermickém vsádkovém, ideálně míchaném reaktoru se vyrábí polystyren při teplotě 378 K. Počáteční koncentrace styrenu je 7,52 kmol m⁻³, objem reaktoru je 30 m³, $\Delta h_r = 69,14 \text{ kJ mol}^{-1}$ a konverze styrenu je 27 %. Vypočítejte kolik energie je nutno celkem odvést.

Výsledek : 4,21 · 10⁶ kJ.

U22-12: Homogenní reakce v kapalně fázi $A + B = C + D$ se provádí v ideálně míchaném vsádkovém reaktoru. Jsou k dispozici tato data: počáteční teplota směsi je $T_0 = 313 \text{ K}$, $c_{A0} = 2,4 \text{ kmol m}^{-3}$, $\Delta h_r = -167,6 \text{ kJ mol}^{-1}$, hustota směsi je přibližně konstantní 960 kg m⁻³, střední měrná tepelná kapacita reakční směsi je přibližně konstantní 2,09 kJ kg⁻¹ K⁻¹. K dosažení konverze 40 % A je potřeba 4,7 h. Ověřte, zdali je možno reaktor do této konverze provozovat jako adiabatický, jestliže teplota v reaktoru nesmí překročit 373 K.

Výsledek : Nelze, teplota by dosáhla 393 K.

U22-13: Homogenní reakce $A + B = C$ se provádí ve vsádkovém ideálně míchaném reaktoru. Počáteční teplota směsi je 293 K. K dispozici jsou tato data : $c_{A0} = 5 \text{ kmol m}^{-3}$, $\Delta h_r = -21,96 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\rho = 830 \text{ kg m}^{-3}$, $c_p = 1,257 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (hustota a měrná tepelná kapacita reakční směsi jsou konstantní). Vypočítejte a znázorněte graficky závislost konverze složky A na teplotě při adiabatickém provozování reaktoru v rozsahu reakční teploty $T = (293 \div 393) \text{ K}$.

Výsledek : Konverze pro teplotu 393 K bude 95 %.

U22-14: Homogenní reakce $A = B$ v kapalně fázi se provádí v ideálně míchaném průtočném reaktoru. Rychlostní vztah je $r = \bar{k} c_A - \bar{k} c_B$, kde $\bar{k} = 0,094 \text{ h}^{-1}$, $\bar{k} = 0,02 \text{ h}^{-1}$. Vstupní koncentrace jsou : $c_{A0} = 9,22 \text{ kmol m}^{-3}$, $c_{B0} = 0,67 \text{ kmol m}^{-3}$.

a) Jak velký musí být objem reaktoru, jestliže se nastříkuje $0,5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ a v reaktoru se má vyrobit $1,4 \text{ kmol h}^{-1}$ složky B ?

b) Vypočítejte koncentrace na výstupu z reaktoru.

Výsledek : a) $1,74 \text{ m}^3$, b) $c_A = 7,09 \text{ kmol m}^{-3}$, $c_B = 2,8 \text{ kmol m}^{-3}$.

U22-15: Nevratná reakce druhého řádu v kapalně fázi $A + B = C + D$ se provádí v ideálně míchaném průtočném reaktoru. Data : konverze složky A je 40 %, $c_{A0} = 4,6 \text{ kmol m}^{-3}$, $c_{B0} = 11 \text{ kmol m}^{-3}$, $c_{C0} = c_{D0} = 0 \text{ kmol m}^{-3}$; rychlostní konstanta

$k = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; molární hmotnosti a hustoty jsou :

Látka	$\frac{M_j}{\text{kg kmol}^{-1}}$	$\frac{\rho_j}{\text{g m}^{-3}}$
A	60,10	960,0
B	44,07	716,0
C	88,17	797,0
D	18,00	958,4

a) Jaký objem musí mít reaktor na výrobu 500 t za rok složky C ?

b) Vypočítejte nástřik do reaktoru v kg h^{-1} .

c) Jaká je koncentrace všech složek v reaktoru ?

Výsledek : a) $2,43 \text{ m}^3$, b) 293 kg h^{-1} , c) $c_A = 2,76 \text{ kmol m}^{-3}$, $c_B = 9,16 \text{ kmol m}^{-3}$, $c_C = 1,84 \text{ kmol m}^{-3}$.

U22-16: V ideálně míchaném průtočném reaktoru o objemu 10 m^3 se izotermicky při teplotě 423 K hydrolyzuje ethylenoxid (A) na ethylenglykol: $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$. Reakce je katalyzována ionty $(\text{OH})^-$. Jsou k dispozici tato data:

$c_{A0} = 1,7 \text{ kmol m}^{-3}$, $\zeta_A = 0,85$, $r = kc_A$, $k = 1,188 \cdot 10^5 \exp(-67200/RT) \text{ s}^{-1}$.

a) Jak velké roční produkce ethylenglykolu bude možno dosáhnout (uvažujte provozní dobu 8000 hodin za rok)?

b) Jaké látkové množství ethylenoxidu za hodinu bude nutno nastříkovat ?

c) Vypočítejte dobu, za kterou se zvýší konverze o 10 % v reaktoru, jestliže vzhledem k havarii dojde k přerušení dávkování surovin a odebrání produktu.

Výsledek : a) $2,72 \cdot 10^3 \text{ t}$, b) $6,44 \text{ kmol h}^{-1}$, c) 1840 s.

U22-17: Reakce v kapalně fázi $A = B + C$ se provádí v průtočném ideálně míchaném reaktoru o objemu $3,5 \text{ m}^3$. Požaduje se 95 % konverze. V laboratoři byla zjištěna kinetika reakce ve tvaru $r = kc_A$, kde $k = 0,01417 \text{ s}^{-1}$.

a) Jaké množství složky A ($\rho_A = 870 \text{ kg m}^{-3}$) je možno ročně zpracovat ?

b) Jak je nutno změnit nástřik, má-li se pracovat s 98%ní konverzí ?

c) Znázorníte graficky závislost konverze na střední době prodlení v reaktoru.

Výsledek: a) 65,4 kt, b) $3,64 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$.

U22-18: V průtočném ideálně míchaném reaktoru probíhají za konstantního objemu současně reakce $2A = C$ a $A + B = D$. Reaktor má objem 3 m^3 , koncentrace na vstupu jsou

$c_{A0} = 1,85 \text{ kmol m}^{-3}$, $c_{B0} = 1,3 \text{ kmol m}^{-3}$. Experimentálně byla zjištěna tato kinetická data :

pro první reakci $r_1 = k_1 c_A^2$, $k_1 = 1,17 \cdot 10^8 \exp(-50000/RT) \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$,

pro druhou reakci $r_2 = k_2 c_A c_B$, $k_2 = 14,47 \cdot 10^8 \exp(-65000/RT) \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

a) Určete přípustný nástřik, při kterém bude dosaženo celkové konverze složky A 90 % při pracovní teplotě 348 K.

b) Pro tento nástřik určete koncentrace, které se v reaktoru ustálí při zvýšení pracovní teploty na 363 K.

Výsledek: a) $0,538 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, b) $c_A = 0,126 \text{ kmol m}^{-3}$, $c_B = 0,896 \text{ kmol m}^{-3}$, $c_C = 0,660 \text{ kmol m}^{-3}$, $c_D = 0,404 \text{ kmol m}^{-3}$.

U22-19: V ideálně míchaném průtočném reaktoru o objemu 10 m^3 se vyrábí z ethylenoxidu ethylenglykol $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ ($A + B = C$). Požaduje se produkce 8000 t ethylenglykolu za rok (8000 h). K dispozici jsou data :

$c_A = 1,7 \text{ kmol m}^{-3}$, $c_B = 0 \text{ kmol m}^{-3}$, $r = 1,19 \cdot 10^{-5} \exp(-8083,7/T) c_A \text{ kmol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Jestliže má reaktor pracovat s 90%ní konverzí, jaká musí být pracovní teplota ?

Výsledek: 459 K.

U22-20: Při výrobě polystyrenu se má zpracovat 500 t za rok směsi styrenu (složka S) a butadienu. Je k dispozici ideálně míchaný průtočný reaktor o objemu $1,8 \text{ m}^3$ s chladicím hadem.

a) Jaká musí být pracovní teplota, má-li se pracovat s konverzí 30 % ?

b) Jaká musí být střední teplota chladicího media odpovídající pracovním podmínkám bodu a) ?

Data: $r = k c_S^{3/2}$; $k = A \exp(-E/RT)$; $A = 3,3 \cdot 10^{11} \text{ m}^{1,5} \text{ kmol}^{0,5} \text{ h}^{-1}$; $E = 96,79 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta h_r = -69,14 \text{ kJ mol}^{-1}$; 1 rok = 8000 h; $c_p = 1,886 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$; molární zlomek styrenu na vstupu 0,92; $T_0 = 308 \text{ K}$; teplosměnná plocha $7,5 \text{ m}^2$; koeficient prostupu tepla $84 \text{ kJ m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ K}^{-1}$; hustota směsi 870 kg m^{-3} .

Výsledek : a) 370 K, b) 363 K.

U22-21: V ideálně míchaném průtočném reaktoru probíhá adiabaticky exotermická reakce

$A + B = C + D$, přičemž $\Delta h_r = -1396 \text{ kJ kmol}^{-1}$. Střední molární tepelné kapacity

jednotlivých složek jsou $c_{pA} = 29,3 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $c_{pB} = 20,9 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$,

$c_{pC} = 20,9 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ a $c_{pD} = 29,3 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Do reaktoru se nástřikuje

ekvimolární směs složek A a B o teplotě 298 K rychlostí $0,03 \text{ kmol s}^{-1}$. Jestliže konverze složky A v reaktoru je 70 %, vypočítejte teplotu směsi, která reaktor opouští. Učiňte totéž, jestliže se nástřik skládá z 30 % složky A, 30 % složky B a 40 % inertu, jehož střední molární tepelná kapacita je $41,9 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Výsledek : 317,5 K a 307,5 K.

U22-22: Vypočítejte objem dokonale míchaného průtočného reaktoru, ve kterém probíhá hydrolýza methylacetátu. Nástřik do reaktoru je $0,5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, teplota reakční směsi je

25 °C. Na výstupu z reaktoru má být dosaženo 90 % z maximálně možné konverze. Reakce je druhého řádu a probíhá podle stechiometrického vztahu $\text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH}$ ($A + B = C + D$) Reakční rychlost je popsána vztahem : $r = \bar{k}c_Ac_B - \bar{k}c_Cc_D$. Koncentrace methylacetátu na vstupu je $1,15 \text{ mol l}^{-1}$, zbytek je voda. Při teplotě 25 °C je $\bar{k} = 1,48 \cdot 10^{-4} \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ a $\bar{k} = 6,77 \cdot 10^{-4} \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

Výsledek : Objem reaktoru bude přibližně $8,6 \text{ m}^3$.

U22-23: Roztok acetanhydridu o koncentraci $0,22 \text{ kmol m}^{-3}$ se hydrolyzuje reakcí prvního řádu vzhledem k acetanhydridu v průtočném ideálně míchaném reaktoru. Ve výstupním roztoku má acetanhydrid koncentraci $0,04 \text{ kmol m}^{-3}$. Hustota roztoku se během reakce nemění a je 1050 kg m^{-3} . Nastříkuje se $0,05 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ do reaktoru o objemu $0,750 \text{ m}^3$. Jestliže plocha přestupu tepla je 5 m^2 , teplota chladicí vody 25 °C a koeficient prostupu tepla je $5,8 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$, určete pracovní teplotu v reaktoru a teplotu nástřiku. Znázorněte graficky křivku vývinu entalpie a přímkou odvodu entalpie a určete, zda stacionární stav provozu reaktoru je stabilní. Data: rychlostní konstanta $k = \exp(12,61 - 5526/T) \text{ s}^{-1}$, $\Delta h_r = 2,093 \cdot 10^{-5} \text{ J mol}^{-1}$, $c_p = 2,93 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Výsledek: Pracovní bod je stabilní, pracovní teplota 308,6 K, potřebná odpovídající teplota nástřiku 296,4 K.

U22-24: Nevratná reakce prvního řádu $A = B$ se provádí ve dvou izotermických dokonale míchaných průtočných reaktorech o objemu 5 m^3 a 20 m^3 . Nástřik je $1000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, rychlostní konstanta je rovna $0,02 \text{ s}^{-1}$. Srovnajte průměrnou dosaženou konverzi, jestliže jsou reaktory provozovány

a) v sérii,

b) paralelně, kdy nástřik je dělen v poměru 1 : 1 do obou větví.

Výsledek : a) Konverze bude 69,9 %. b) Konverze bude 58 %.

U22-25: Reakce $2 A = B + C$ má být provozována izotermicky v kaskádě dokonale míchaných průtočných reaktorů zapojených za sebou. Průtok reakční směsi je roven $\dot{V} = 100 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Koncentrace složky A na vstupu do kaskády je $c_{A0} = 1,5 \text{ kmol m}^{-3}$, koncentrace složek B a C na vstupu jsou rovny $c_{B0} = c_{C0} = 0$. Rychlostní konstanta reakce vpřed je $k = 5 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$, rovnovážná konstanta reakce $K_a = 16,0$. Konverze na výstupu reaktoru má dosáhnout 80 % z maximálně možné hodnoty. Určete :

a) objem jednoho míchaného průtočného reaktoru potřebný k dosažení konverze $0,8 \zeta_{\max}$,

b) počet členů kaskády potřebný k dosažení konverze $\zeta_{AD} = 0,8 \zeta_{\max}$, jestliže každý reaktor má objem rovný 1/10 objemu vypočteného podle bodu a). Vztah pro reakční rychlost můžeme uvažovat ve tvaru $r = k(c_A^2 - c_Bc_C/K_a)$.

Výsledek : a) Objem jednoho reaktoru bude $62,8 \text{ m}^3$. b) Bude třeba čtyř reaktorů o objemu $6,28 \text{ m}^3$.

U22-26: Styren a butadien se polymerizují ve stechiometrickém poměru 1 : 1 v kaskádě dokonale míchaných reaktorů. Objem každého reaktoru je $26,5 \text{ m}^3$. Jestliže počáteční koncentrace styrenu je $0,795 \text{ kmol m}^{-3}$ a butadienu $3,55 \text{ kmol m}^{-3}$ a hmotnostní tok nástriku je $19,7 \text{ t h}^{-1}$, určete potřebný počet reaktorů pro polymerizaci 85 % klíčové složky. Data : hustota reakční směsi 870 kg m^{-3} , vztah pro rychlost reakce je $r = kc_Ac_B$, $k = 1.10^{-5} \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, molární hmotnost styrenu je 104 kg kmol^{-1} , molární hmotnost butadienu je 54 kg kmol^{-1} .
Výsledek : Je potřeba 16 reaktorů.

U22-27: V dosavadním uspořádání se přeměňuje 90 % látky A na produkty reakcí druhého řádu v jediném ideálně míchaném průtočném reaktoru. Plánuje se nahradit tento reaktor dvěma menšími, zapojenými za sebou. Každý bude mít poloviční reakční objem stávajícího reaktoru. O kolik bude možno zvětšit tok nástriku při zachování 90%ní konverze ?
Výsledek : Tok nástriku bude možno zvětšit 3,3krát.

U22-28: V provozu polymerace styrenu jsou k dispozici dva reaktory, každý o objemu $1,8 \text{ m}^3$. Má se ověřit, který způsob provozování umožní rychlejší produkci, jestliže se předpokládá 23%ní konverze. K dispozici jsou tato data : $r = kc_A^{3/2}$ (A - styren, $\nu_A = -1$), $E = 97,1 \text{ kJ mol}^{-1}$, $T = 373 \text{ K}$, $k_\infty = 3,3.10^{11} \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-0,5} \text{ h}^{-1}$, obsah styrenu v nástriku o hustotě 850 kg m^{-3} je 92 hmotn. %.
a) Jaký objemový tok nástriku do reaktorů budeme moci použít, jestliže je budeme provozovat jako ideálně míchané průtočné reaktory zapojené paralelně ?
b) S jakým objemovým tokem nástriku budeme moci pracovat, jestliže reaktory budeme provozovat jako kaskádu ?
c) Na kolik budeme moci zvětšit objemový tok nástriku do kaskády, jestliže teplotu ve druhém členu zvýšíme o 10 K ?
Výsledek : a) $0,241 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, b) $0,266 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, c) $0,43 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$.

U22-29: Hydrolýza acetanhydridu (A) $\text{CH}_3\text{COOCOCH}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{ CH}_3\text{COOH}$ se má provádět v kaskádě čtyř stejných ideálně míchaných průtočných reaktorů, které se budou provozovat při různých teplotách :

Reaktor	1	2	3	4
$\frac{T}{\text{K}}$	283	288	298	313
$\frac{k}{10^{-3} \text{ s}^{-1}}$	0,96	1,34	2,63	5,22

Rychlostní vztah je $r = kc_A$. Vstupní koncentrace složky A do prvního reaktoru bude $0,9 \text{ kmol m}^{-3}$, objemový tok nástriku $1,67.10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.
a) Jaký je potřebný objem jednoho reaktoru, jestliže požadovaná konverze je 91 % ?
b) Kolik těchto reaktorů by bylo zapotřebí, kdyby všechny pracovaly při teplotě 288 K ?

Výsledek : a) $0,6 \text{ m}^3$, b) šest.

U22-30: Výroba ethylenglykolu (G) z ethylenoxidu (O) a vody (V) se provádí v kapalně fázi v trubkovém reaktoru s pístovým tokem $O + V = G$. Jsou zadána tato data : $r = kc_0$,

$$k = 1,188 \cdot 10^5 \exp(-67200/RT) \text{ s}^{-1}.$$

a) Vypočítejte délku reaktoru o průměru 500 mm pracujícího izotermicky při teplotě 393 K, uvažujeme-li konverzi 0,85 a roční produkci 300 t ethylenglykolu.

b) Z hlediska objemu porovnejte reaktor vypočítaný podle bodu a) s ideálně míchaným průtočným reaktorem potřebným pro stejnou výrobu.

Výsledek : a) 7,4 m, b) 4,3 m³.

U22-31: Homogenní reakce v plynné fázi $A = 2 B$ se provádí v izotermickém reaktoru s pístovým tokem. Vstupní směs do reaktoru se skládá z 61,5 % složky A, 7,3 % složky B a 31,2 % inertů (všechna procenta jsou objemová). Tlak v reaktoru je $5 \cdot 10^5$ Pa, konverze složky A je 65 %. Reakční rychlost je popsána vztahem $r = kp_A$, kde $k = 5,32 \cdot 10^{-5} \text{ mol m}^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$.

a) Jaký je potřebný reakční objem, jestliže do reaktoru vstupuje $1650 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ směsi (měřeno při tlaku 0,1013 MPa a teplotě 0 °C) ?

b) Jaké je složení směsi vystupující z reaktoru ?

Výsledek : a) 1 m³, b) 15,4 % A, 62,3 % B (procenta jsou objemová).

U22-32: Vinylacetát (V) je možno vyrábět z kyseliny octové (K) a acetylenu (A) na aktivním uhlí $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{CO}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$. Reakce probíhá při teplotě 473 K v plynné fázi. K popisu je možno použít přibližný vztah $r = kp_A$, kde $k = 3,15 \cdot 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$. Na vstupu do trubkového reaktoru s pístovým tokem jsou tyto parciální tlaky: $p_K = 5 \cdot 10^5$ Pa, $p_A = 7 \cdot 10^5$ Pa.

a) Vypočítejte potřebné množství katalyzátoru v kg, jestliže konverze kyseliny octové je 80 % a má být vyráběno 8000 t vinylacetátu za rok (8000 h).

b) Kolik katalyzátoru by bylo třeba, jestliže budou parciální tlaky obou reakčních složek na vstupu do reaktoru $6 \cdot 10^5$ Pa? Celkový tlak zůstává konstantní.

Výsledek : a) 1172 kg, b) 925 kg.

U22-33: Hydrogenace nitrobenzenu (N) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 3 \text{ H}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$

se provádí za normálního tlaku v laboratorním trubkovém reaktoru s pístovým tokem, jehož vnitřní průměr je 25 mm a délka 1 m. Je naplněn zrnitým katalyzátorem a díky reagulaci teploty pracuje izotermicky. Kinetika je popsána vztahem

$$r = 0,506 \cdot 10^7 c_N^{0,58} \exp(-2958/T) \text{ mol m}^{-3} \text{ h}^{-1}$$

Molární zlomek nitrobenzenu na vstupu je 0,067 a objemový průtok nástřiku (měřeno při tlaku 0,1013 MPa a teplotě 0 °C) $V = 0,6 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$.

a) Jaká je konverze při teplotě 150 °C ?

b) Při jakém nástřiku v $\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$ by byla konverze 99 % ?

c) Jaká by musela být teplota, aby molární zlomek nitrobenzenu na výstupu byl menší než 0,0003 ?

Výsledek : a) 97,9 %, b) 0,565 m³ h⁻¹, c) 430,7 K.

U22-34: Pro syntézu amoniaku (A) v trubkovém reaktoru s pístovým tokem je možno použít pro popis kinetiky zjednodušeného vztahu $r = k(y_A^* - y_A)$, kde při tlaku $2,04 \cdot 10^7$ Pa a

teplotě 716 K $k = 1,09 \cdot 10^3 \text{ kmol m}^{-3} \text{ h}^{-1}$. Zatížení katalyzátoru je $45000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ vstupního plynu na 1 m^3 katalyzátoru (měřeno při tlaku 0,1013 MPa a teplotě 0°C).

a) Vypočítejte molární zlomek amoniaku na výstupu, je-li jeho molární zlomek na vstupu 0,026 a rovnovážný molární zlomek $y_A^* = 0,284$.

b) Jak se změní hodnota molárního zlomku na výstupu vypočtená v bodě a), změní-li se díky poklesu tlaku rovnovážný molární zlomek na 0,2 ?

Výsledek : a) 0,219, b) 0,152.

U22-35: Reakce v kapalně fázi s konstantní hustotou $2 \text{ A} + \text{B} = 2 \text{ C}$ probíhá podle rychlostního vztahu $r = kc_A^2$ v izotermickém reaktoru s pístovým tokem. Vstupní koncentrace jsou $c_{A0} = c_{B0} = 1,5 \text{ kmol m}^{-3}$, $c_{C0} = 0 \text{ kmol m}^{-3}$. Požaduje se 95%ní konverze.

a) Jaký je tok složky C na výstupu z reaktoru v kmol h^{-1} , je-li nástřik $0,1 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ a rychlostní konstanta $0,01 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ mol}^{-1}$?

b) Jaká musí být délka reaktoru, je-li jeho vnitřní průřez $0,002 \text{ m}^2$?

Výsledek : a) 0,143 kmol h^{-1} , b) 31,7 m.

U22-36: V izotermickém trubkovém reaktoru s pístovým tokem probíhá nevratná reakce prvního řádu. Vzhledem k tomu, že byl zvýšen nástřik o 20 %, bylo nutno zvýšit pracovní teplotu, aby byla zachována hodnota výstupní konverze. Jestliže reakce má aktivační energii $16,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ a původní teplota byla 150°C , nalezněte novou pracovní teplotu. Jaká by byla tato hodnota, kdyby šlo o izotermický ideálně míchaný průtočný reaktor ?

Výsledek : Pracovní teplotu je nutno zvýšit o 17°C ; stejné zvýšení by bylo třeba v případě ideálního míšiče.

U22-37: Reakce v plynné fázi $\text{A} = 2 \text{ B}$ probíhá při teplotě 334 K v trubkovém reaktoru s pístovým tokem, jehož průměr je 61 mm. V nástřiku je 50 mol.% složky A (molární hmotnost 40 kg kmol^{-1}), zbytek je inert (molární hmotnost 20 kg kmol^{-1}). Hmotnostní průtok nástřiku je 4000 kg h^{-1} . Tlak je konstantní 0,5333 MPa. Rychlostní konstanta pro reakční rychlost reakce prvního řádu je 2000 h^{-1} . Nalezněte délku reaktoru potřebnou pro 30%ní konverzi složky A.

Výsledek : Délka reaktoru je 45,7 m.

U22-38: Sulfurylchlorid se rozkládá podle schématu $\text{SO}_2\text{Cl}_2 = \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$. Při teplotě 320°C je reakce nevratná a má rychlostní konstantu $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Vypočítejte objem průtočného trubkového reaktoru potřebný k 90 % rozkladu. Tlak je 0,101 MPa, nástřik SO_2Cl_2 50 kg h^{-1} .

Výsledek : Objem reaktoru je $8,43 \text{ m}^3$.

U22-39: Nalezněte výstupní konverzi v izotermickém trubkovém reaktoru o objemu 10 m^3 , kde probíhá nevratná reakce v plynné fázi $\text{A} = \text{B} + \text{C}$, jejíž rychlostní konstanta je $0,02 \text{ min}^{-1}$ při teplotě 250°C , tlak je 0,101 MPa, nástřik 50 kg h^{-1} , $M_A = 150 \text{ kg kmol}^{-1}$.

Výsledek : Konverze je 43,4 %.

U22-40: Rozklad fosfinu (A) na P_4 (B) a H_2 (C) probíhá podle stechiometrického vztahu $4 PH_3 = P_4 + 6 H_2$. Reakce je endotermická, nevratná, prvního řádu. Závislost rychlostní konstanty k [s^{-1}] na teplotě je vyjádřena vztahem $\log k = -\frac{18963}{T} + 2 \log T + 11,53$, kde T je teplota v K. Určete konverzi na výstupu z trubkového reaktoru o objemu $2,8 m^3$, pracujícího za tlaku 0,1 MPa

a) izotermicky při teplotě $680^\circ C$,
b) adiabaticky se vstupní teplotou $680^\circ C$.

Nástřik do reaktoru je $15 kg h^{-1}$. Reakční entalpie $\Delta h_r = 23,5 kJ mol^{-1}$ fosfinu, střední molární tepelné kapacity složek pro zadaný rozsah teplot jsou :

$$c_{pB} = 62,5 J K^{-1} mol^{-1}, c_{pA} = 52,8 J K^{-1} mol^{-1}, c_{pC} = 30,2 J K^{-1} mol^{-1}.$$

Výsledek : a) Konverze je přibližně 95 %. b) Konverze je přibližně 19 %.

U22-41: Vypočtete intenzitu toku látkového množství složky A k částici katalyzátoru o průměru $1 \cdot 10^{-2} m$. Koncentrace složky A v jádru tekutiny je $1 mol m^{-3}$, rychlost v jádru tekutiny je $0,1 m s^{-1}$, kinematická viskozita tekutiny $0,5 \cdot 10^{-6} m^2 s^{-1}$, difuzivita složky A je $1 \cdot 10^{-10} m^2 s^{-1}$. Reakce na povrchu je velmi rychlá (tj. $c_{As} \rightarrow 0$). Využijte kritériálního vztahu $Sh = 2 + 0,236 Re^{0,606} Sc^{1/3}$.

Výsledek : $4,05 \cdot 10^{-6} mol m^{-2} s^{-1}$.

U22-42: Reakce $A \rightarrow \text{produkty}$ probíhá na porézním katalyzátoru, o němž je možno předpokládat, že je ve tvaru nekonečné desky s charakteristickým rozměrem $1 \cdot 10^{-2} m$. Jestliže reakční rychlost je prvního řádu s rychlostní konstantou $k = 2,5 \cdot 10^{-2} s^{-1}$ a efektivní difúzní koeficient složky A je roven $1 \cdot 10^{-7} m^2 s^{-1}$, určete, zda reakce je ovlivněna vnitřní difúzí. Vypočtete hodnotu faktoru účinnosti.

Výsledek : Reakce je silně ovlivněna vnitřní difúzí, hodnota faktoru účinnosti je přibližně 0,2.

U22-43: Reakce prvního řádu $A \rightarrow B$ probíhá v kuličce o poloměru $1 \cdot 10^{-2} m$. A je plyn o parciálním tlaku asi 0,1 MPa a teplotě 273 K. Pozorovaná reakční rychlost je $10 kmol s^{-1} m^{-3}$. Hodnota D_{eA} je v rozsahu $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4} m^2 s^{-1}$. Bude vnitřní difuze ovlivňovat reakční rychlost?

Výsledek : Ano.

U22-44: Určete koeficient přestupu hmoty v $kmol s^{-1} m^{-2} Pa^{-1}$ v hydrodesulfuračním reaktoru. Intenzita toku směsi o viskozitě $3,8 \cdot 10^{-5} Pa s$ je $1,88 kg s^{-1} m^{-2}$. Schmidtovo kritérium uvažujte 2,96. Katalyzátor jsou válečky $3,2 \times 3,2 mm$. Pracuje se za tlaku 3,04 MPa. Střední molární hmotnost plynu je $30,3 kg kmol^{-1}$.

Výsledek : Koeficient přestupu hmoty bude $5,33 \cdot 10^{-10} kmol s^{-1} m^{-2} Pa^{-1}$.

U22-45: V tabulce jsou uvedeny experimentálně pozorované reakční rychlosti oxidace $SO_2 + 1/2 O_2 = SO_3$:

Konverze SO ₂	$\frac{-r_A(\text{SO}_2)}{\text{kmol h}^{-1} \text{kg}^{-1}}$	$\frac{p_i}{\text{Pa}}$		
		SO ₂	SO ₃	O ₂
0,1	0,0956	6110	679	20370
0,6	0,0189	2766	4144	18950

Stanovte koncentrační rozdíl SO₃ mezi jádrem plynu a povrchem částice. Zanedbejte případný teplotní rozdíl. V reaktoru jsou použity válečky 3,2 x 3,2 mm. Intenzita hmotnostního toku plynu je 718 kg h⁻¹ m⁻² při tlaku 0,1013 MPa. Teplota katalyzátoru je 773 K a plyn obsahuje 6,42 mol.% SO₂ - zbytek je vzduch. Fyzikální vlastnosti směsi počítejte pro jednoduchost jako pro vzduch. Vnější povrch katalytických částic je 1,05 m² kg⁻¹. Zanedbejte vnitřní difuzi, neboť aktivní složka katalyzátoru - platina - se nalézá hlavně na vnějším povrchu. Pro jednoduchost uvažujte při výpočtech jen difuzivitu SO₃ ve vzduchu 0,285.10⁻⁴ m² s⁻¹.

Výsledek : Koncentrační rozdíl vyjádřený v parciálním tlaku bude v prvním případě asi 6,72 kPa, ve druhém asi 1,35 kPa.

Literatura

- M1 Míka, V., Neužil, L.: Chemické inženýrství II. VŠCHT, 2 vyd., Praha 1999
- N1 Neužil, L., Míka, V.: Chemické inženýrství I A, B. VŠCHT, Praha 1998
- S1 Satterfield, C. N.: Mass Transfer in Heterogenous Catalysis. Cambridge, Mass., MIT Press, 1970