



KATEDRA ZA HEMIJSKO INŽENJESTVO

NASTAVNI PREDMET:

Matematičko modelovanje hemijskih i biohemijskih reaktora

SEMINARSKI RAD

REAKTOR SA FLUIDIZOVANIM SLOJEM

Student: Arpad Kiralj

Broj indeksa: 4/13-D

Decembar, 2013

Sadržaj

1	Reaktor sa fluidizovanim slojem	3
1.1	Opšti pregled modela	3
2	Mehaničke osobine fluidizovanog sloja	4
2.1	Opis fenomena	5
2.2	Minimalna brzina fluidizacije	7
2.3	Maksimum fluidizacije	9
2.4	Opis fluidizovanog sloja – Kunii i Levenspiel model	9
2.5	Brzina mehurova i veličina magle (oblaka)	11
2.6	Udeo sloja u fazi mehura	12
3	Prenos mase u fluidizovanom sloju	14
3.1	Prenos mase između gasa i čvrste faze	14
4	Molski bilans mehura, magle i emulzije	17
4.1	Bilans faze mehurova	18
4.2	Bilans faze magle (oblaka)	18
4.3	Bilans emulzije	19
4.4	Deljenje katalizatora	19
4.5	Rešenje jednačine bilansa za reakciju prvog reda	21
4.6	Procedura	23
4.7	Granični slučajevi	23
5	Spora reakcija	25
6	Brze reakcije	27

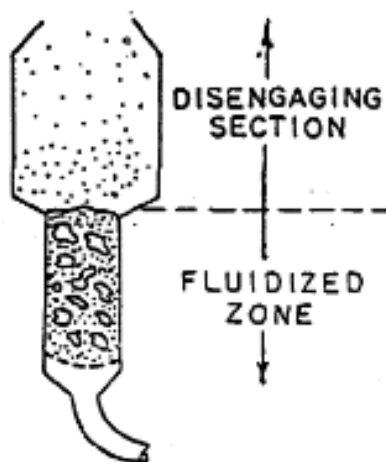
Sadržaj slika

1	Šematski prikaz fluidizovanog sloja	3
2	Različiti oblici kontantka šarže čvrste faze sa fluidom	5
3	Zavisnosti pada pritiska kroz sloj čvrstih čestica od brzine gasa	7
4	šematski prikaz mehura, magle i pobudna faza	10
5	Ugao pobudne faze $\theta\omega$ i udeo pobudne faze trodimenzionalnog mehura u ambijentalnim uslovima; procena je vršena pomoću X-ray fotografija koje su napravili Rowe i Partridge.	13
6	Prenos između mehura, magle i emulzije	14
7	Prikaz modela protoka kroz fluidizovani sloj za prolazak gasa kroz emulziju, $\frac{u_e}{u_0} < 0$ ili $\frac{u_0}{u_{mf}} > 6$ do 11	15
8	Deo sloja sa <i>bubbling fluidizing</i>	18
9	Algoritam za dizajniranje reaktora sa fluidizovanim slojem	24

1 Reaktor sa fluidizovanim slojem

Reaktor sa fluidizovanim slojem obezbeđuje da se u procesu obrađuje velika zapremina fluida. Na primer u petrohemijskoj industriji se koristi za katalitički krekning nafte kako bi se dobio gazolin (eng. *gasoline blends*). Osobine koje poseduje reaktor sa fluidizovanim slojem ga izdvaja od ostalih tipova uređaja na tržištu.

Fluidizacija je proces u kom su sitne čestice suspendovane u struji fluida koji se kreće u smeru od dole ka gore, slika 1.



Slika 1: Šematski prikaz fluidizovanog sloja

Brzina fluida je potrebno da bude dovoljna da suspenduje čestice, ali treba obratiti pažnju da u slučaju prevelike brzine može doći do odnošenja čestica što je nepogodno za proces. Čestice vrlo brzo formiraju vrloge u sloju i na taj način se obezbeđuje dobro mešanje unutar uređaja. Materijal koji se podvrgava fluidizaciji je skoro uvek čvrsta faza, a fluidizacioni medijum su ili tečnost ili gas. Karakteristike i ponašanje fluidizovanog sloja su strogo zavisne od karakteristika obe faze (čvrste i tečnosti/gas). Skoro sve komercijalne aplikacije fluidizovanog sloja kao tehnologije se odnose na sisteme gas-čvrsto, tako da će u daljem tekstu biti razmatran ovaj sistem. Model reaktora sa fluidizovanim slojem razvijen od strane Kunii i Levenspiel-a kao *bubbling bed model* se pokazao kao najefikasniji model za opisivanje ovog procesa.

1.1 Opšti pregled modela

Kao što je već napomenuto u daljem tekstu će se opisivati reakcije u fluidizovanom sloju opisane *bubbling bed model*-om date od strane Kunii-Levenspiel-a. Kod ovog modela, reagujući gas se uvodi na dnu fluidizacionog sloja i prolazi kroz reaktor u formi mehurova. Kako veličina mehurova raste, prenos mase reagujućeg gasa dolazi do izražaja prilikom difuzije iz/u mehurove. Kontakt gasa sa čvrstom fazom dovodi do odvijanja reakcija i formiranja proizvoda. Nakon toga, proizvod sa čvrste faze prelazi u mehurove i napušta fluidizacioni sloj na vrhu uređaja. Brzina kojom se vrši transfer reaktantna i produkta u/iz mehurova utiče na konverziju procesa, kao i vreme koje je potrebno mehurima da bi prošli kroz fluidizovani sloj. Prema tome potrebno je definisati brzinu kojom se kreću mehurovi kroz kolonu, kao i brzinu prenosa gasa u i izvan mehurova. Da bismo odredili ove karakteristike, potrebno je definisati nekoliko

parametara fluida, kao i mehaničke osobine koje se javljaju u procesu fluidizacije. Tačnije, da bismo odredili brzinu mehurova koji se kreću kroz sloj, potrebno je prvo izračunati:

1. Poroznost pri minimalnoj fluidizaciji, ε_{mf} ;
2. Minimalnu brzinu fluidizacije, u_{mf} ;
3. Veličinu mehurova, d_b .

Da bi se odredio koeficijent prenosa mase, potrebno je izračunati:

1. Poroznost pri minimalnoj fluidizaciji, ε_{mf} ;
2. Minimalnu brzinu fluidizacije, u_{mf} ;
3. Brzinu rasta mehurova, u_b ;
4. Veličinu mehurova, d_b .

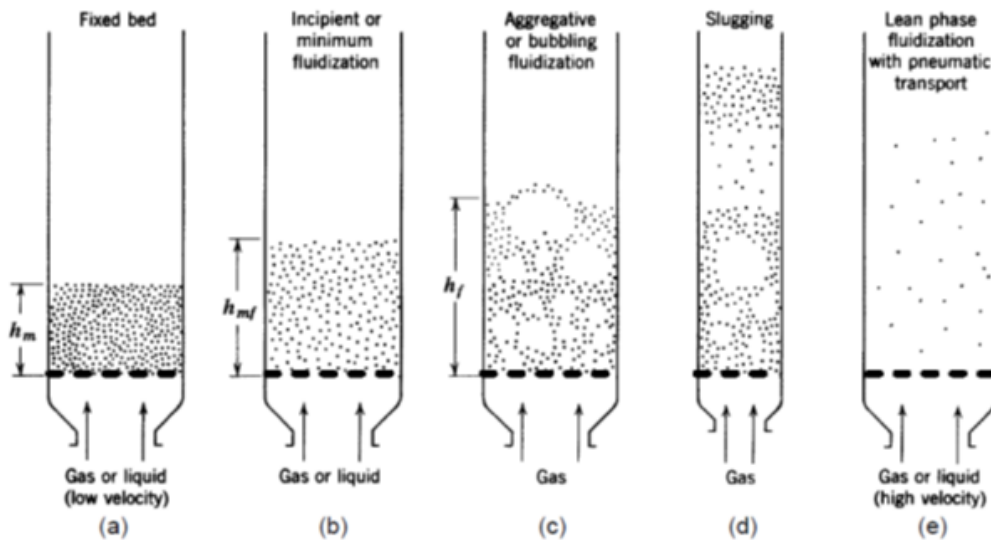
Da bi se odredili parametri brzine reakcije koja se odvija u sloju, potrebno je izračunati:

1. Udeo zauzet mehurovima u ukupnoj zapremini sloja, δ ;
2. Udeo sloja koji je u pokretu, $\alpha\delta$;
3. Zapremina katalizatora u mehurovima, magli i emulziji, γ_b, γ_c i γ_e

Pre razmatranja sistema reaktora sa fluidizovanim slojem, potrebno je razmotriti i razumeti mehaničke osobine fluida u procesu fluidizacije. U odeljku o *Mehaničke osobine fluidizovanog sloja*, jednačine razvijene za izračunavanje svih parametara mehaničkih osobina fluida (d_b , u_{mf}) nepodnih za razmatranje prenosa mase i reakcionih parametara. U sekciji *Prenos mase u fluidizovanom sloju* razvijene su jednačine za parametre koje opisuju prenos mase. Dok su u sekciji *Ponašanje reakcija u fluidizovanom sloju* predstavljeni parametri brzine reakcija, dok je jednačina molskog bilansa primenjena na predviđanje konverzije u sloju i data je u sekciji *Molski bilans mehura, magle i emulzije*.

2 Mehaničke osobine fluidizovanog sloja

U ovom delu su prvenstveno opisani oblasti fluidizovanog sloja i date su jednačine za izračunavanje minimalne i maksimalne brzine fluidizacije. Nadalje je opisan Kunii-Levenspiel bubbling *bed model*. Na kraju su izvedene jednačine koje opisuju udeo mehurova u sloju, veličinu mehurova, brzinu rasta mehurova, kao i zapreminski udeo mehurova, magle i pobudne faze.



Slika 2: Različiti oblici kontantka šarže čvrste faze sa fluidom

2.1 Opis fenomena

Razmatramo vertikalnu kolonu u kom se razvija fluidizovani sloj čvrstih čestica koji na dnu ima poroznu ili perforiranu ploču za distribuciju gasa, slika 2a. Smer proticanja gasa je od dole ka gore kroz sloj.

U ovakvom sistemu se javlja otpor pri prolasku gasa kroz sloj čestica, pri čemu niska vrednost brzine proticanja gasa rezultuju padom pritisak kroz sloj. Pad pritiska je opisan Ergunovom jednačinom kao što se primenjuje i kod drugih tipova uređaja sa pakovanim slojem. Pri povećanju brzine gasa ukupan otpor čestica biće jednak težini sloja i u nekom trenutku kada brzina gasa savlada otpor težine čestica one će se početi dizati iz sloja. Ako je ρ_c gustina čestica čvrstog katalizatora, A_c je povrečni presek kolone (eng. *cross sectional area*), h_s je visina sloja pre početka fluidizacije, h je visina sloja u bilo kom momentu, a ε_s i ε predstavljaju poroznost sloja koji miruje i ekspanovanog sloja, tada je masu čvrstog sloja, W_s , moguće opisati sledećom jednačinom:

$$W_s = \rho_c A_c h_s (1 - \varepsilon_s) = \rho_c A_c h (1 - \varepsilon)$$

Ova relacija ukazuje na to da masa sloja koja se sastoji od čvrstih čestica je ista bez obzira na poroznost sloja. Kada sila otpora prevaziđe gravitacionu silu, čestice počinju da se podižu, a sloj počinje da ekspanduje (visina raste) i na taj način se povećava poroznost sloja, kao što je opisano jednačinom 1. Ova povećanje permeabilnosti sloja smanjuje ukupan otpor sve dok se ponovo otpor ne izjednači sa gravitacionom silom koja deluje na čestice, slika 2b.

Ukoliko se i dalje povećava brzina gasa dolazi do dalje ekspanzije sloja čestica. čvrste čestice bivaju razdvojene jedna od druge i počinju da se međusobno sudaraju i neprekidno kreću. Daljim malim povećanjem brzine dolazi do pojave nestabilnosti sistema, a gas počinje da prolazi kroz sloj formirajući mehurove, slika 2c. Veličina tih mehurova raste proporcionalno sa prolaskom gasa kroz sloj ka vrhu kolone. Istovremeno, čvrsta faza počinje da se penje i spušta duž kolone i dolazi do oponašanja sistema ključale tečnosti pri čemu je mešanje intenzifikovano. Na ovaj način gas formira mehurove koji prolaze kroz sloj, a pri tome se čvrste čestice kreću kao da su deo fluida.

Tada se za sloj čvrstih čestica kaže da su fluidizovane. Ovaj tip fluidizacije je opisan kao agregativno, nepratikularno ili mehurasta fluidizacija.

Daljim povećavanjem brzine gasa se formira muljeviti protok (eng. *slug flow*) prikazan na slici 2d, pri čemu je kretanje sloja nestabilno i haotično. Konačno, pri ekstremno visokim brzinama dolazi do odnošenja čestica iz sistema, slika 2e.

Opseg brzina za koje se može primeniti Ergunova jednačina je širok. Međutim, razlika između brzina pri kojima sloj počinje da se ekspanduje i brzina pri kojima se javljaju mehurovi može biti izrazito mala ili čak ponekad i ne postoji. Ovo zapažanje objašnjava da ukoliko se stalno povećava brzina gasa, prvi dokazi o ekspanziji sloja mogu biti pojava gasnih mehurova i pokretanje čvrste faze. Pri niskim vrednostima brzine u opsegu fluidizacije, mehurovi koji rastu sadrže nisku koncentraciju čvrstih čestica. Deo fluidizovanog sloja koji sadrži višu koncentraciju čvrste faze naziva se emulziona faza fluidizovanog sloja, dok deo koji sadrži više mehurova se naziva faza mehurova. Faza magle (eng. *cloud phase*) se nalazi između faze mehurova i emulzije.

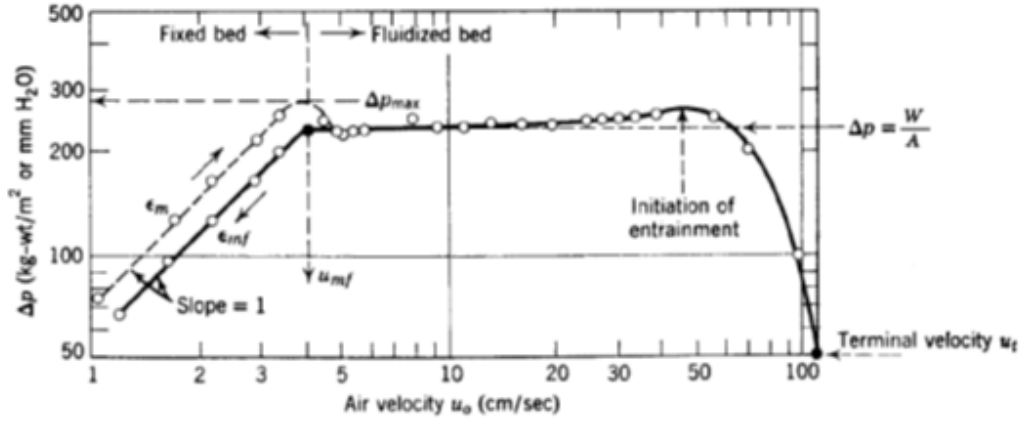
Nakon što se otpor koji deluje na čestice izjednači sa gravitacionom silom koja deluje na čestice, tj.,

$$\Delta P = g(\rho_c - \rho_g)(1 - \varepsilon)h$$

pad pritiska se neće povećati sa povećanjem brzine nakon ove tačke. Od momenta kada počne pojava mehurova u sloju, brzina gasa se može povećavati konstantno u nekom opsegu pri čemu neće doći do promene pada pritiska kroz sloj ili do odnošenja čestica iz sloja. Učestalost pojave mehurova postaje intenzivnija, a sloj se intenzivnije meša sa povećanjem brzine gasa, slika 2c. Međutim, ne podlegnu sve čestice momentalno fluidizaciji, prema tome neki deo čestica i dalje ostaje u sloju. Ovaj zona se naziva *bubbling fluidization*. U zavisnosti od fizičkih karakteristika gasa, čvrstih čestica, distribucione ploče, kao i opreme postavljene unutar sloja (npr. cevi izmenjivača toplote) zona *bubbling fluidization* može postojati duže nego obim povećavanja brzine gasa (4 to 50 cm/s, slika 3). Međutim, brzina gasa u zoni *bubbling fluidization* može biti ograničena; momenat u kom čvrste čestice bivaju odnošene iz sloja sa povećanjem mehurova gasa. Ova pojava se javlja ukoliko se brzina fluidizacije poveća tri do četiri puta u odnosu na početnu brzinu.

U slučaju da se brzina gasa kontinualno povećava, gas će postati dovoljno brz da počne nositi čestice na gore iz sloja. Kada se ovo dogodi, pojava mehurova i mešanje čvrste faze je i dalje prisutno, a ovo je poznato kao zona brze fluidizacije, dok je sloj nazvan sloj brze fluidizacije. Ukoliko čestice imaju brzinu iznad brzine koje opisuju ovu zonu, čestice postaju nezavisne i bivaju nošene strujom gasa. Pod ovim uslovima, reaktori u kojima se odvija ovakav tip fluidizacije se nazivaju reaktori sa direktnim transportom (eng. *straight thorough transport reactor* - STTR), slika 2e.

Različite zone opisane u tekstu prikazuju ponašanje sistema prikazanih na slici 3. Ona prikazuje zavisnosti pada pritiska kroz sloj čvrstih čestica od brzine gasa. Oblast koju opisuje Ergunova jednačina je prikazana na slici kao linearno rastuća kriva (Sekcija I: $1 < U_0 < 4$ cm/s). Drugi deo krive na grafiku čiji je pad pritiska relativno konstantan u širokom opsegu brzina predstavlja fluidizaciju mehurovima (Sekcija II: $4 < U_0 \leq 50$ cm/s). Iznad ovih vrednosti su zone brze fluidizacije i čista brzina odnošenja.



Slika 3: Zavisnosti pada pritiska kroz sloj čvrstih čestica od brzine gasa

2.2 Minimalna brzina fluidizacije

Na samom početku opisivanja procesa fluidizacije biće usmerena pažnja na brzinu gasa koji prolazi kroz sistem, kao i na masu čvrste faze koja pod uticajem gravitacione sile jednaka otporu koji se javlja prilikom podizanja čestica u sistemu. Gravitaciona sila je data u jednačini 1

$$\Delta P = g(\rho_c - \rho_g)(1 - \varepsilon)h \quad (1)$$

dok je sila otpora izražena preko Ergunove jednačine. Svi parametri u momentu kada su ove dve sile izjednačene će biti okarakterisane sa subskriptom „mf“, kako bi ukazale na to da su to vrednosti u momentu kada sloj čvrstih čestica postaje fluidizovan.

Kombinacija izraza $g(\rho_c - \rho_g)$ je razmatarna veoma često, kao u jednačini 1, pri čemu se mogu grupisati u promenljivu η .

$$\Delta P/h = g\eta(1 - \varepsilon_{mf}) \quad (2)$$

Tada se Ergunova jednačina može napisati u sledećem obliku

$$\Delta P/h = \rho_g U^2 \left(\frac{150(1 - \varepsilon)}{\Re_d \psi} + \frac{7}{4} \right) \frac{1 - \varepsilon}{\psi d_p \varepsilon^3} \quad (3)$$

gde ψ predstavlja faktor oblika čestica katalizatora, ponekad nazvan kao sferičnost čestica.

U trenutku minimalne fluidizacije, težina sloja kao sila je jednaka padu pritiska kroz sloj.

$$\begin{aligned} W_s &= \Delta P A_c \\ g(1 - \varepsilon)(\rho_c - \rho_g) &= \rho_g U^2 \left(\frac{150(1 - \varepsilon)}{\Re_d \psi} + \frac{7}{4} \right) \frac{1 - \varepsilon}{\psi d_p \varepsilon^3} A_c h \end{aligned} \quad (4)$$

Za $Re_p < 10$, ($Re_p = \frac{\rho_g d_p U}{\mu}$), može se rešiti jednačina 5 za brzinu minimalne fluidizacije

$$u_{mf} = \frac{(\psi d_p)^2}{150\mu} g(\rho_c - \rho_g) \frac{\varepsilon_{mf}^3}{1 - \varepsilon_{mf}} \quad (5)$$

Rejnoldsov broj manji od 10 predstavlja veoma čestu pojavu pri čemu su fine čestice fluidizovane. Ponekad, vrednosti višeg Rejnoldsovog broja postoje na početku fluidizacije i tada je neopohodno koristiti navedenu kvadratnu jednačinu 5.

U jednačini postoje dva parametra koja su bezdimenziona. Prvi je ψ , „sferičnost čestice“, koji predstavlja meru u kojoj realni oblik i hrapavost čestice odstupa od idealne sferne čestice. Parametar se izračunava tako što se prvo proračuna zapremina čestice i aproksimira da predstavlja idealnu sferu. Zatim se površina idealne sfere deli sa površinom realne čestice i dobija se vrednost ψ . Kako je zapremine sferne čestice

$$V_p = \frac{\pi d_p^3}{6}$$

a površina čestice

$$A_s = \pi d_p^2 = \pi \left[\left(\frac{6V_p}{\pi} \right)^{1/3} \right]^2$$

imamo da je ψ

$$\psi = \frac{A_s}{A_p} = \frac{\pi \left[\left(\frac{6V_p}{\pi} \right)^{1/3} \right]^2}{A_p} \quad (6)$$

Izmerene vrednosti ovog parametra se kreću u opsegu između 0.5 i 1, pri čemu treba naglasiti da vrednosti 0.6 predstavlja najčešću vrednost za tipični čvrsti granulat.

Drugi bezdimenzioni parametar od značaja je udeo šupljina u momentu početka fluidizacije ε_{mf} . Ova karakteristika se pojavljuje u mnogim jednačinama koje se koriste za opisivanje osobina fluidizovanog sloja. Ova korelacija očigledno daje dobra predviđanja za izmerene vrednosti ε_{mf} (u granicama od 10%) kada su čestice u fluidizovanom sloju male:

$$\varepsilon_{mf} = 0.586\psi^{-0.72} \left(\frac{\mu^2}{\rho_g \eta d_p^3} \right)^{0.029} \left(\frac{\rho_g}{\rho_c} \right)^{0.021} \quad (7)$$

Druga često korišćena korelacija je predložena od strane Wen i Yu

$$\varepsilon_{mf} = \left(\frac{0.071}{\psi} \right)^{1/3} \quad (8)$$

ili

$$\varepsilon_{mf} = \frac{0.091(1 - \varepsilon_{mf})}{\psi^2} \quad (9)$$

Kada su čestice velike, kao predviđanja za ε_{mf} mogu se dobiti vrlo niske vrednosti. Ukoliko je predviđena vrednost ε_{mf} manja od 0.40, potrebno je posumnjati u ispravnost ove vrednosti. Kunii i Levenspiel tvrde da ε_{mf} je lako merljiva i njena tipična vrednost iznosi oko 0.5. Ukoliko je opseg raspodela veličina čestica prevelik ove jednačine se ne mogu upotrebljavati zato što manje čestice mogu da ispune među prostor između krupnijih čestica. Kada postoji distribucija različitih veličina čestica, tada je potrebno pre upotrebe gornje jednačine izračunati srednju vrednost prečnika čestica. To se dobija na sledeći način

$$d_p = \frac{1}{\sum \frac{f_i}{d_{pi}}} \quad (10)$$

gde je f_i predstavlja udeo čestica sa prečnikom d_{pi} .

2.3 Maksimum fluidizacije

Ukoliko se protok gasa dovoljno poveća, otpor individualnih čestica će prevazići gravitacionu silu koja deluje na čestice i one će biti nošene na gore iz fluidizovanog sloja. Momenat kada je otpor individualnih čestica prevazilazi gravitacionu silu se naziva brzina maksimalne fluidizacije.

Kada brzina strujanja gasa prevaziđe brzinu slobonog padanja čestice, u_t , čestice će biti nošene na gore strujom gasa. Za fine čestice i nizak Rejnoldsov broj Kunii i Levenspiel su dali dve zavisnosti:

$$u_t = \frac{\eta d_p^2}{18\mu} \Re < 0.4$$

$$u_t = \left(\frac{1.78 * 10^{-2} \eta^2}{\rho_g \mu} \right)^{\frac{1}{3}} (d_p) 0.4 < \Re < 500 \quad (11)$$

Sada su definisane maksimalne i minimalne brzine pri kojima se vrši operacija fluidizacije. Ulazna brzina gasa, u_0 , mora biti iznad minimalne brzine fluidizacije, ali ispod brzine muljevite faze u_{ms} i terminalne brzine, u_t .

$$u_{mf} < u_0 < u_t$$

$$u_{mf} < u_0 < u_{ms}$$

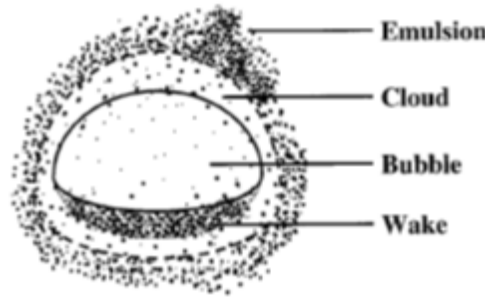
Oba ova uslova moraju biti zadovoljna kako bi operacija fluidizacije mogla ispravno funkcionisati.

2.4 Opis fluidizovanog sloja – Kunii i Levenspiel model

Pri brzinama koja su veća od brzine minimalne fluidizacije, fluidizovani sloj se ponaša kao intenzivno ključala tečnost. Mehurovi gasa rastu brzo i eruptiraju na površini čvrste faze, dok je emulziona faza potpuno izmešana. Forma mehurova je blizu dna čvrstog sloja, blizu distributorne ploče, predstavlja rezultat dizajna distributorne ploče koja može značajno uticati na karakteristike fluidizovanog sloja.

Nekoliko desetina istraživača je dalo predloge kako bi se praktično ponašao sistem fluidizovanog sloja; jedan od bitnih radova u ovoj oblasti su dali Davidson i Harrison. Istraživači su od ranije shvatili da je fluidizovani sloj potrebno razmatrati kao dvofazni sistem koji se sastoji iz emulziona faze i faze mehurova (često nazvana „puna ili zbijena faza“ i „prazna“ faza). Mehurovi sadrže malu količinu čvrste faze, nisu sfernog oblika već imaju poluloptasti vrh i pritisnuto dno. Svaki mehur gasa ima pobudnu fazu koji sadrži značajnu količinu čvrste faze. Ove karakteristike su ilustrovane na slici ??, koja je nastala propuštanjem X zraka kroz pobudnu fazu i emulziju pri čemu tamne tačkice opisuju fazu mehurova. Kako mehurovi gasa rastu, tako povlače za sobom pobudnu fazu koja sadrži čvrstu fazu. Neto protok čvrste faze u emulziji mora biti u opadanju.

Gas koji se nalazi unutar mehura može da se probije do emulziona faze kroz tanak sloj koji se naziva magla (eng. *cloud*).



Slika 4: šematski prikaz mehura, magle i pobudna faza

Davidson je pronašao vezu između brzine rasta mehura i debljine magle (eng. *cloud* - oblak) sa veličinom mehura. Kunii i Levenspiel su kombinovali ova razmatranja sa dodavanjem jednostavnih pretpostavki kako bi predvideli ponašanje ovakvog sistema u praktičnim uslovima. Pretpostavke koje su oni postavili su:

- Veličina mehurova je uniformna.
- čvrste čestice u emulzionoj fazi se kreću polako na dole klipnim tokom.
- Pri uslovima minimalne fluidizacije emulziona faza je postojana. Zbog prolaska gasa kroz sistem javljaju se praznine u emulzionoj fazi. Potrebno je napomenuti da se čvrste čestice kreću na dole, pa se brzina minimalne fluidizacije u odnosu na brzinu gasa i brzinu kretanja čvrstih čestica može definisati na sledeći način:

$$u_e = \frac{u_{mf}}{\varepsilon_{mf}} - u_s \quad (12)$$

(U ovoj jednačini je predstavljeno ε_{mf} jer se brzina u_{mf} odnosi na brzinu koja je merena u praznoj koloni). Brzina kretanja čvrstih čestica, u_s , je pozitivna u smeru na dole, kao i u drugim literaturnim navodima vezanim za opis fluidizovanog sloja. Brzina gasa u emulzionoj fazi, u_e , je pozitivna u smeru ka gore, ali bitno je napomenuti da ona može imati i negativnu vrednost za pojedine uslove.

- U pobudnoj fazi, koncentracija čvrste faze je jednaka koncentraciji u emulzionoj fazi, prema tome i udeo gasne faze je takođe jednak kao i u emulzionoj fazi. U emulzionoj fazi pri uslovima minimalne fluidizacije, udeo praznina je jednak ε_{mf} . Pobudna faza opisuje turbulentni režim strujanja, dok je prosečna brzina čvrste faze i gasa u njemu pretpostavljena kao da je ista i jednaka sa brzinom mehurova koji se kreću ka gore u sistemu.

Nekoliko ovih pretpostavki korišćeni su i ranije za opisivanje fluidizovanog sloja (posebno Davidson i Harrison). Gore navedene pretpostavke (osim pod c)) se mogu dovesti u pitanje, i odstupanja od njih su razmatrana. Ipak, odstupanja očigledno ne utiču na mehaničko i reakciono ponašanje sistema fluidizovanog sloja u onoj meri koja bi uticala na njihovu dalju primenu.

2.5 Brzina mehurova i veličina magle (oblaka)

Prilikom istraživanja pojedinačnih mehurova, Davidson i Harrison su došli do zaključka da se brzina rasta pojedinačnog mehura može dovesti u vezu sa njegovom veličinom preko relacije:

$$u_{br} = 0.71(gd_b)^{1/2} \quad (13)$$

Ukoliko u sistemu postoji mnogo mehurova, na njihovu brzinu mogu uticati razni faktori. što je veći broj mehurova prisutan u sistemu, to je manji otpor na pojedinačne mehurove i na taj način (čuvajući jedan drugog) mogu proći kroz sloj sa manjim otporom. Još veći broj mehurova u sistemu rezultuje sa većom količinom gasa koji prolazi kroz sloj (na primer, viša vrednost u_0). Visoka vrednost u_0 , daje veću brzinu mehurovima gasa kao i brži rast kroz sloj.

Ostali faktori koji utiču na ovu pojavu su viskoznost gasne faze, kao i veličina i gustina čvrstih čestica od kojih je sačinjen sloj. Obe ove karakteristike utiču i na brzinu minimalne fluidizacije, zbog toga će se one javljati u mnogim relacijama vezanim za brzinu rasta mehurova; viša minimalna brzina fluidizacije, niža brzina rasta mehura.

Prilagođavanjem izraza za sisteme gas-tečno, Davidson i Harrison su predložili da se brzina rasta mehura u fluidizovanom sloju može predstaviti kao zbir ovih karakteristika:

$$u_b = u_{br} + (u_0 - u_{mf})$$

$$u_b = u_0 - u_{mf} + 0.71(gd_b)^{1/2} \quad (14)$$

Veličina mehura. Jednačine za brzinu rasta pojedinačnog mehura, jednačina 13 i 14 su zavisne od prečnika mehura koji je teško odrediti. Kao i što se moglo očekivati, pronađene su zavisnosti od nekih drugih faktora kao što su debljina sloja, visine iznad distributorne ploče, brzine gasa. Te komponente utiču, takođe, na fluidizacione karakteristike čestica. Na žalost, za predviđanja, prečnik mehurova značajno zavisi od pregrada u koloni, cevi u izmenjivaču toplote, kao i od same unutrašnjosti fluidizovanog sloja. Dizajn distributorne ploče, koja distribuira ulazi gas preko donje strane sloja, može bitno uticati na prečnik mehura.

Studije o određivanju prečnika mehurova su se zasnivale na ispitivanju fluidizovanog sloja bez unutrašnjih prepreka i sa malim količinama sloja. Pod ovakvim uslovima su posmatrani rast mehurova kroz sloj. Najbolju vezu između prečnika mehura i visine kolone je data od strane Mori i Wen, koji su iz svojih ispitivanja za prečnike sloja od 7 do 130 cm, brzinu minimalne fluidizacije od 0,5 do 20 cm/s i veličini čvrstih čestica od 0,006 do 0,0045 cm dobili sledeću jednačinu:

$$\frac{d_{bm} - d_b}{d_{bm} - d_{b0}} = e^{-0.3h/D_t} \quad (15)$$

U ovoj jednačini, d_b predstavlja prečnik mehurova, D_t je prečnik sloja, koji su razmatrani pri visini h iznad distributorne ploče; d_{b0} predstavlja inicijalni prečnik formiran iznad distributorne ploče, a d_{bm} je maksimalni prečnik mehura koji će se formirati ako svi mehurovi u bilo kojoj horizontalnoj ravni koalesciraju u jedan mehur (što će se i dogoditi ukoliko je visina sloja dovoljno visoka).

Maksimalni prečnik mehura, d_{bm} je razmatran pomoću sledeće jednačine

$$d_{bm} = 0.652(A_c(u_0 - u_{mf}))^{0.4} \quad (16)$$

za sve slojeve, dok je inicijalni prečnik mehurova zavisio od distributorne ploče. Za poroznu ploču, razmatrana zasinost je

$$d_{b0} = 0.00376(u_0 - u_{mf})^2, \text{ cm} \quad (17)$$

dok se za perforiranu ploču

$$d_{b0} = 0.347(A_c(u_0 - u_{mf})/n_d)^{0.4} \quad (18)$$

zavisnost je pokazala kao validna, u kojoj n_d predstavlja broj perforacija. Za slojeve čiji su prečnici između 30 i 130 cm, ove zavisnosti daju predviđanje prečnika mehurova sa tačnošću od 50%; za slojeve čiji je prečnik između 7 i 30 cm, mogućnost predviđanja je aproksimativno +100%, -60% od razmatranih vrednosti.

Werher je razvio sledeću korelaciju zasnovanoj na modelu statističke koalescencije

$$\frac{d_b}{\text{cm}} = 0.853 \sqrt[3]{1 + 0.272 \frac{u_0 - u_{ms}}{\frac{\text{cm}}{s}} \left(1 - 0.0684 \frac{h}{\text{cm}}\right)^{1.21}} \quad (19)$$

Predviđanje veličine prečnika sa ovim modelom su približno bliske sa predviđanjima koje su dali Mori i Wen za veće prečnike sloja (2 m), dok su niže vrednosti dobije u odnosu na predviđanja za male prečnike sloja (0,1 m) koje su dali Mori i Wen.

2.6 Udeo sloja u fazi mehura

Upotrebom Kunii-Levenspiel modela, udeo sloja koji se nalazi u mehurovima i pobudnoj fazi mogu biti procenjeni na osnovu materijalnog bilansa čvrstih čestica i protoka gasa. Parametar δ predstavlja udeo čvrstih čestica u ukupnom sloju koji zauzima deo u mehurima, a ne odnosi se na deo u pobudnoj fazi. Dok α predstavlja zapraminu pobudne faze po zapremini mehura. Udeo sloja u pobudnoj fazi, stoga, predstavlja proizvod α i δ .

Udeo sloja u emulzionoj fazi (koja uključuje maglu-oblak) je $1 - \delta - \alpha\delta$. Uzimajući A_c i ρ_c da predstavljaju površinu poprečnog preseka sloja i gustinu čvrste faze, respektivno, materijalni bilans čvrste faze je dat kao

čestice u smeru ka dole u emulziji = čestice u smeru ka gore u pobudnoj fazi

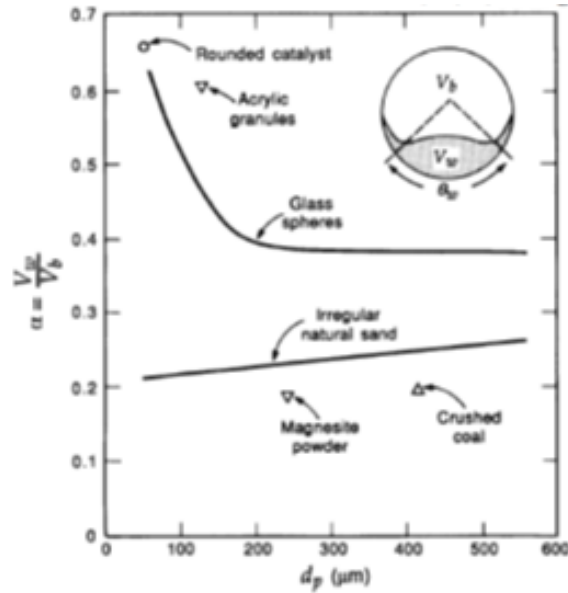
$$A_c \rho_c (1 - \delta - \alpha\delta) u_s = \alpha \delta u_b \rho_c A_c$$

ili

$$u_s = \frac{\alpha \delta u_b}{1 - \delta - \alpha\delta} \quad (20)$$

Materijalni bilans protoka gasa je

$$A_c u_0 = A_c \delta u_b + A_c \varepsilon_{mf} \alpha \delta u_b + A_c \varepsilon_{mf} (1 - \delta - \alpha\delta) u_e \quad (21)$$



Slika 5: Ugao pobudne faze $\theta\omega$ i udeo pobudne faze trodimenzionalnog mehura u ambijentalnim uslovima; procena je vršena pomoću X-ray fotografija koje su napravili Rowe i Partridge.

Ukupna brzina protoka = Protok gasa mehur. + Protok gasa u pobudnoj fazi + Protok gasa u emul.

Brzina rasta gasa u emulzionoj fazi je

$$u_e = \frac{u_{mf}}{\varepsilon_{mf}} - u_s \quad (22)$$

U literaturi, u_s se uzima najčešće kao pozitivna vrednost u smeru ka dole u odnosu na vertikalno postavljenu kolonu. Određivanjem koeficijenta površine poprečnog preseka iz jednačine 21, a zatim kombinacijom jednačina 21 i 22, razmatramo izraz za udeo sloja δ koji sadrži gasnu fazu

$$\delta = \frac{u_0 - u_{mf}}{u_0 - u_{mf}(1 + \alpha)} \quad (23)$$

Parametar pobudne faze, α , predstavlja funkciju veličine čestica predstavljeno na slici 5. Vrednost ovog parametra je ispitivana eksperimentalnim putem i varira u opsegu od 0.25 do 1.0, pri čemu se kao tipična vrednost dobila vrednost od 0.4. Kunii i Levenspiel su pretpostavili da se poslednja jednačina može pojednostaviti na sledeći izraz

$$\delta = \frac{u_0 - u_{mf}}{u_b} \quad (24)$$

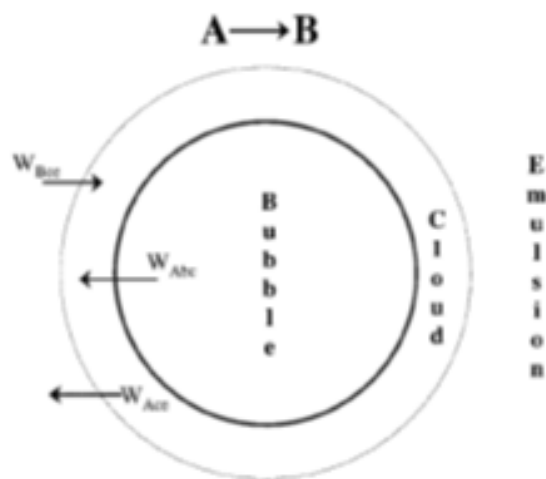
koja je validna ukoliko je zadovoljen uslov $u_b \gg u_{mf}$, (npr. $u_b \approx \frac{5u_{mf}}{\varepsilon_{mf}}$).

Primer R12-1 Maximum solid hold-up u Mathcad

3 Prenos mase u fluidizovanom sloju

Dva tipa prenosa mase su bitna za opisivanje fluidizacije kao operacije. Prvi tip prenosa mase se odnosi na prenos između gasa i čvrste faze. U pojedinim situacijama ovaj tip prenosa može značajno uticati na ponašanje fluidizovanog sloja, dok u nekim drugim se može totalno zanemariti tokom proračuna. Postoji velika sličnost između ovakavog tipa prenosa mase sa onim koji se javlja pri dugim operacijama gde postoji sistem gas-čvrsto.

Drugi tip prenosa mase je specifičan za operacije u fluidizovanom sloju. U ovom tipu se razmatra prenos materijala između mehurova i magle (oblaka), i između magle i emulzije (slike 3, 5 i 6). U skoro svakom tipu operacija sa fluidizovanim slojem, postoji značajna razlika koncentracije u gasnoj fazi između različitih elemenata u fluidizovanom sloju. Prema tome, proračun uključuje ovaj tip prenosa mase pri skoro svim analizama koji se odnose na fluidizovan sloj.



Slika 6: Prenos između mehura, magle i emulzije

3.1 Prenos mase između gasa i čvrste faze

U fazi mehurova u fluidizovanom sloju, rastojanje između pojedinačnih čestica je veliko tako da se zapravo odvija prenos mase između gasne faze i pojedinačnih čestica. Najčešće upotrebljavana korelacija je predložena 1938. godine od strane Froessling. Ova jednačina opisuje prenos mase unutar sferne čestice:

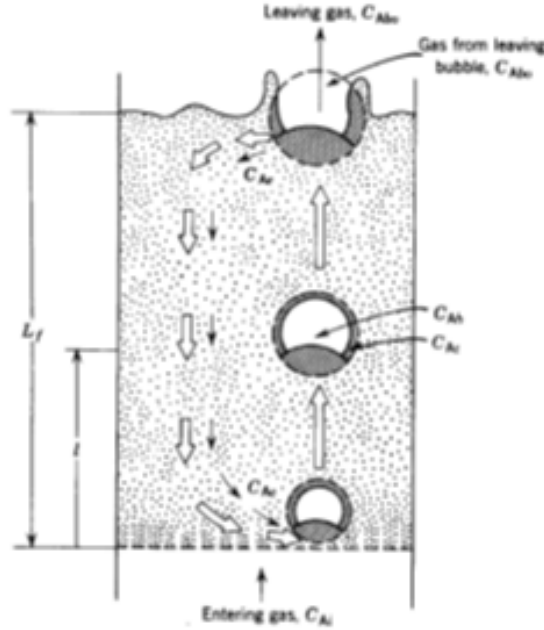
$$Sh = 2.0 + 0.6 * Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (25)$$

Relativna brzina između čvrste čestice i gasa koji se upotrebljavaju kako bi se odredio Reynoldsov broj se mogu obeležiti kao u_0 .

U emulzionoj fazi, jednačina bi bila ona koja se primenjuje za operaciju pri fiksnom sloju pri čemu je poroznost sloja jednaka ε_{mf} i brzina u_{mf} . Jednačina koju preporučuju Kunii i Levenspiel glasi:

$$Sh = 2.0 + 1.5 Sc^{1/3} ((1 - \varepsilon)(Re^{1/2})) \quad (26)$$

$$\text{za } 5 < Re < 120 \text{ i } \varepsilon < 0.84$$



Slika 7: Prikaz modela protoka kroz fluidizovani sloj za prolazak gasa kroz emulziju, $\frac{u_e}{u_0} < 0$ ili $\frac{u_0}{u_{mf}} > 6$ do 11

Koeficijent za prenos mase razmatran u ovim zavisnostima može biti kombinovan sa prenosom mase između različitih faza u fluidizovanom sloju kako bi se razmotrilo celukopno ponašanje sistema i procenio prenos mase. Pošto su veličine čestica male, a specifična površina velika prenos mase sa gasa na površinu čvrste faze je uglavnom prilično velika i ne predstavlja limitirajući faktor.

Prenos mase između faza u fluidizovanom sloju

Kako bi se opisala interakcija između mehura i magle, Kunii i Levenspiel su definisali koeficijent prenosa mase $K_{bc}(s^{-1})$ u obliku sledećeg izraza:

$$W_{Abc} = K_{bc}(C_{Ab} - C_{Ac}) \quad (27)$$

gde C_{Ab} i C_{Ac} predstavljaju koncentraciju komponente A u mehuru i u magli, respektivno (mol/dm^3), a W_{Abc} predstavlja broj molova A koji su prešli iz mehura u maglu po jedinici zapremine mehura i vremena ($\text{mol}/\text{dm}^3/\text{s}$). Ovaj koncept je baziran na prenosu celokupne količine mase (kasnije i svih reakcija) u zapreminu mehurova kako bi se pojednostavio proračun. Za proizvod (na primer B u reakciji $A \rightarrow B$) brzina prenosa unutar mehura iz oblaka je data sličnom jednačinom:

$$W_{Bcb} = K_{cb}(C_{Bc} - C_{Bb}) \quad (28)$$

Koeficijent prenosa mase K_{bc} se može zamisliti kao razmena zapremine q između mehura i magle

$$W_{Bcb} = q_b C_{Ab} - q_c C_{Ac} = q_0 (C_{Ab} - C_{Ac}) \quad (29)$$

pri čemu je:

q_b – zapremina proteklog gasa iz mehura u maglu po jedinici vremena i zapremine mehura

q_c – zapremina proteklog gasa iz magle u mehur po jedinici vremena i zapremini mehura

q_0 – razmenjena zapremina između mehurova i magle po jedinici vremena i jedinici zapremine mehura ($q_0 = q_c = q_b$)

Upotrebljavajući Davidsonov izraz za prenos gasa između mehura i magle, koji se zasniva na zapremini mehurova, Kunii i Levenspiel su razmatrali jednačinu 30. kao rešenje za K_{bc} :

$$K_{bc} = 4.5 \left(\frac{u_{mf}}{d_b} \right) + 5.85 \left(\frac{D_{AB}^{1/2} g^{1/4}}{d_b^{5/4}} \right) \quad (30)$$

gde je u_{mf} (cm/s), d_b (cm), D_{AB} je difuzivnost (cm²/s), a g predstavlja gravitacionu konstantnu (980 cm/s²).

Pri čemu beležimo da je

$$K_{bc} = K_{cb}$$

i gde je tipična vrednost ovog koeficijenta 2 s⁻¹.

Slično, ovi autori su definisali i koeficijent prenosa mase za gas između magle i emulzije:

$$W_{Ace} = K_{ce} (C_{Ac} - C_{Ae})$$

$$W_{Bce} = K_{ce} (C_{Be} - C_{Bc}) \quad (31)$$

gde W_{Ace} predstavlja molove komponente A koja je prešla iz magle u emulziju po jedinici vremena i zapremine mehura. Iako ovaj prenos mase ne uključuje direktno mehurove u proračun, ali je ipak zasnovana na zapremini mehura.

Upotrebljavajući Higbievu penetracionu teoriju i njegovu analogiju za prenos mase iz mehura i tečnu fazu, Kunii i Levenspiel su razvili jednačinu za definisanje K_{ce} :

$$K_{ce} = 6.77 \left(\frac{\varepsilon_{mf} D_{AB} u_b}{d_b^3} \right)^{1/2} \quad (32)$$

pri čemu je u_b brzina rasta mehura u cm/s, dok su ostale promenljive definisane u prethodnim jednačinama. Tipična vrednost K_{ce} je 1 s^{-1} . K_{ce} se, takođe, može posmatrati kao razmena zapremine između magle i emulzije.

Sa poznavanjem koeficijenata prenosa mase, količina gasa koja se razmeni među fazama unutar fluidizovanog sloja se mogu izračunati i kombinovati kako bi se predvidelo ponašanje ukupanog prenosa mase ili ponašanje reakcionog sistema u toku procesa fluidizacije.

Ponašanje reakcionog sistema u fluidizovanom sloju

Kako bi se upotrebljavao Kunii-Levenspiel model za predviđanje brzine reakcije u reaktoru sa fluidizovanim sloje, mora biti poznata brzina reakcije za heterogenu reakciju po gramu (ili neke druge fiksne jedinice) čvrste faze. Tek tada se mogu izračunati brzine reakcija u fazi mehurova, magli i emulzionoj fazi (po jedinici zapremine mehura). Pretpostavljajući da su ove brzine reakcije poznate, ukupna brzina reakcije se može izračunati upotrebom relacije za opisivanje prenosa mase predstavljenog u poglavlju o proceduri proračuna.

Ukoliko se razmatra reakcija n-tog reda, katalitička reakcija pri konstantnoj zapremini, imamo da je u fazi mehurova brzina reakcije:

$$r_{Ab} = -k_b C_{Ab}^n$$

gde je brzina reakcije definisana po jedinici zapremine mehura. U magli brzina reakcije je:

$$r_{Ac} = -k_c C_{Ac}^n$$

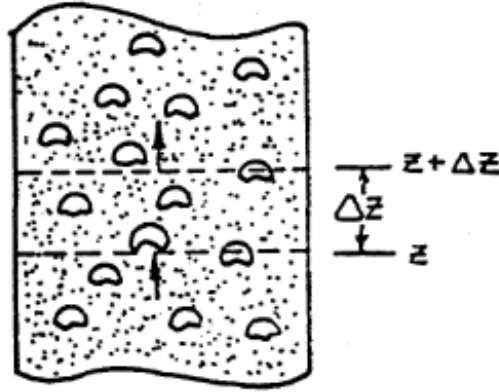
a takođe je slično i u emulzionoj fazi

$$r_{Ae} = -k_e C_{Ae}^n$$

gde k_e , k_c i k_b predstavljaju specifične brzine reakcija u emulziji, magli i mehuru. U poslednje dve jednačine, brzina reakcije je definisana po jedinici zapremine mehura.

4 Molski bilans mehura, magle i emulzije

Molski bilansi se zapisuju kao priraštaj visine Δz za supstancu A u svakoj od tri faze (mehur, magla, emulzija), slika 8.



Slika 8: Deo sloja sa *bubbling fluidizing*

4.1 Bilans faze mehurova

Ulazna količina komponente A na visini z predstavlja fazu mehurova u protoku,

$$(u_b A_c C_{Ab}) (\delta) = \begin{pmatrix} \text{brzina protoka} \\ \text{komponente A (mol)} \\ \text{pretpostvaljeno} \\ \text{da ispunjava ulaz} \\ \text{u sloj sa mehurovima} \end{pmatrix} \quad (\text{udeo sloja koji sadrži mehurove})$$

Sličanim izrazom se može zapisati i količina A koja napušta fazu mehurova pri protoku kada je $z + \Delta z$.

$$\text{Ulaz (protok)} \quad \text{Izlaz (protok)} \quad + \quad \text{Izlaz (prenos mase)} \quad + \quad \text{Generisanje}$$

$$(u_b A_c C_{Ab}) (\delta)|_z - (u_b A_c C_{Ab} \delta)|_{z+\Delta z} - K_{bc} (C_{Ab} - C_{Ac}) A_c \Delta z \delta - k_b C_{Ab}^n A_c \Delta z \delta = 0$$

Deljenjem sa $A_c \Delta z \delta$ i uzimajući u obzir da $\Delta z \rightarrow 0$ bilans komponente A u fazi mehurova u stacionarnom stanju u delu Δz ima oblik:

$$u_b \frac{dC_{Ab}}{dz} = -k_b C_{Ab}^n - K_{bc} (C_{Ab} - C_{Ac}) \quad (33)$$

4.2 Bilans faze magle (oblaka)

Pri određivanju materijalnog bilansa magle i pobudne faze u delu Δz je najjednostavnije proračun bazirati na zapremini mehura. Tako imamo da je materijalni bilans magle i pobudne faze

$$u_b \delta \left(\frac{3 \left(\frac{u_{mf}}{\varepsilon_{mf}} \right)}{u_{br} - \left(\frac{u_{mf}}{\varepsilon_{mf}} \right)} + \alpha \right) \frac{dC_{Ac}}{dz} = K_{bc} (C_{Ab} - C_{Ac}) - K_{ce} (C_{Ac} - C_{Ae}) - k_c C_{Ac}^n \quad (34)$$

4.3 Bilans emulzije

Udeo sloja u emulzionoj fazi se može izraziti kao $1 - \delta - \varepsilon \delta$. Materijalni bilans za komponentu A u emulziji data je sledećim izrazom za materijalni bilans komponente A u emulzionoj fazi:

$$u_e \left(\frac{1 - \delta - \alpha \delta}{\delta} \right) \frac{dC_{Ae}}{dz} = K_{ce} (C_{Ac} - C_{Ae}) - k_e C_{Ae}^n \quad (35)$$

Ova tri tipa materijalnih bilansa predstavljaju tri obične diferencijalne jednačine, sa jednom nezavisnom promenljivom (z) i sa tri zavisne promenljive (C_{Ab} , C_{Ac} , C_{Ae}). Ove tri jednačine se mogu rešiti numeričkim putem. Model koji su predložili Kunii i Levenspiel za dalje pojednostavljenje ove diferencijalne jednačine uvodeći pretpostavku da izvod sa leve strane materijalnog bilansa za maglu i emulziju budu zanemarljivo male u odnosu na desni deo jednačina. Upotrebljavajući ovu pretpostavku i zamenjujući da je $t = z/u_b$ (tj. vreme koje mehur provede u sloju), ove tri diferencijalne jednačine dobijaju sledeći oblik (bilansne jednačine):

$$\frac{dC_{Ab}}{dt} = -(k_b C_{Ab}^n) - K_{bc} (C_{Ab} - C_{Ac}) \quad (36)$$

$$K_{bc} (C_{Ab} - C_{Ac}) = k_c C_{Ac}^n + K_{ce} (C_{Ac} - C_{Ae}) \quad (37)$$

$$K_{ce} (C_{Ac} - C_{Ae}) = k_e C_{Ae}^n \quad (38)$$

tj. dobija se jedna diferencijalna i dve algebarske jednačine. U svim jednačinama, $k C_A^n$ reaguje brzinom g-molova po sekundi izraženom po fazi u odnosu na zapreminu mehura.

4.4 Deljenje katalizatora

Kako bi se rešile bilansne jednačine, neophodno je poznavati vrednosti k_b , k_c i k_e . Tako da se definišu tri nova parametra

$$\gamma_b : \frac{\text{Zapremina čvrstog katalizatora dispergovanog u mehuru}}{\text{Zapremina mehura}}$$

$$\gamma_c : \frac{\text{Zapremina čvrstog katalizatora u magli i pobudnoj fazi}}{\text{Zapremina mehura}}$$

$$\gamma_e : \frac{\text{Zapremina čvrstog katalizatora u emulzionoj fazi}}{\text{Zapremina mehura}}$$

Najpre specifična brzina reakcije čvrstog katalizatora, k_{cat} mora biti poznata. To se određuje eksperimentalnim putem. Deo izraza je izražen $k_{cat}C_A^n$ kao g-molova reagovanog po jedinici zapremine čvrstog katalizatora. Tada je

$$k_b = \gamma_b k_{cat}; k_c = \gamma_c k_{cat}; k_e = \gamma_e k_{cat} \quad (39)$$

$$k_{cat} = \rho_c k' = \frac{g_{cat}}{cm^3 cat} \frac{cm^3}{g_{cat} s} \left(\frac{cm^3}{mol} \right)^{n-1} = \frac{cm^3}{cat s} \left(\frac{cm^3}{mol} \right)^{n-1}$$

gde je k' specifična brzina reakcije izražena po masi katalizatora.

Vrednost γ_b ima vrednost između 0.001 i 0.01, gde mu je najčešća vrednost od 0.005. Zapreminski udeo katalizatora u magli i wakes je $(1 - \varepsilon_{mf})$. Zapremina magle i pobudne faze po jedinici zapremine mehura je

$$\frac{V_c}{V_b} = \frac{3 \left(\frac{u_{mf}}{\varepsilon_{mf}} \right)}{u_b - \left(\frac{u_{mf}}{\varepsilon_{mf}} \right)}$$

Tako da je izraz za γ_c

$$\gamma_c = (1 - \varepsilon_{mf}) \left(\frac{3 \left(\frac{u_{mf}}{\varepsilon_{mf}} \right)}{u_b - \left(\frac{u_{mf}}{\varepsilon_{mf}} \right)} \right) + \alpha \quad (40)$$

Ispostavilo se da je realna vrednost α daleko od beznačajne vrednosti u izrazu za γ_c i predstavlja slabost ovog modela zato što ne postoji adekvatan metod kako bi se odredilo α . Tipična vrednost γ_c se kreće u opsegu od 0.3 do 0.4. Za vrednost γ_c se može dobiti netačna vrednost, pogotovo, ukoliko α ima vrednost 1.

Zapreminski udeo čvrste faze u emulzionoj fazi iznosi $1 - \varepsilon_{mf}$. Zaprem-
ina emulzije po jedinici zapremine mehura iznosi:

$$\frac{V_e}{V_b} = \left(\frac{1 - \delta}{\delta} \right) - \left(\frac{\text{Zapreminamagleipobudnefaze}}{\text{Zapreminamehurova}} \right)$$

Tako da je izraz za γ_e

$$\gamma_e = (1 - \varepsilon_{mf}) \left(\frac{1 - \delta}{\delta} \right) - \gamma_c - \gamma_b \quad (41)$$

Tipična vrednosti γ_b , γ_c i γ_e su 0.005, 0.2 i 1.5. Upotrebljavajući izraz koji je gore naveden i ukoliko ih uvrstimo u jednačine bilansa dobijaju se sledeći izrazi:

Bilans mehurova

$$\frac{dC_{Ab}}{dt} = -(\gamma_b k_{cat} C_{Ab}^n) - K_{bc}(C_{Ab} - C_{Ac}) \quad (42)$$

Bilans magle

$$K_{bc}(C_{Ab} - C_{Ac}) = \gamma_c k_{cat} C_{Ac}^n + K_{ce}(C_{Ac} - C_{Ae}) \quad (43)$$

Bilans emulzije

$$K_{ce}(C_{Ac} - C_{Ae}) = \gamma_e k_{cat} C_{Ae}^n \quad (44)$$

4.5 Rešenje jednačine bilansa za reakciju prvog reda

Ukoliko je reakcija prvog reda, tada se C_{Ac} i C_{Ae} mogu eliminisati upotre-
bom dve algebarske jednačine, a tada se diferencijalna jednačina može
analitički rešiti za C_{Ab} u funkciji vremena. Analogna situacija se javlja
i kod reakcija koje su nultog reda. Ukoliko se izuzmu te dve situacije,
rešenje ove dve jednačine se mora rešavati numerički.

Za reakcije prvog reda, može se kombinovati da se sve tri jednačine bi-
lansa prevedu u jednu diferencijalnu, nakon čijeg rešavanja se može dobiti
vrednost konverzije u reaktoru sa fluidizovanim slojem. Zatvorena forma
rešenja (eng. *closed form solution*) dozvoljava ispitivanje graničnih sluča-
jeva na tačno određujući koji operativni uslovi najviše odeduju karakter-
istike fluidizovanog sloja. Može se pretpostaviti nekolicina „what if...“
pitanja za određivanje ovih osobina. Kako bi se lakše opisao ovaj model
fluidizovanog sloja, pojednostavićemo izraze za koncentraciju A u emulz-
iji, C_{Ae} , i u magli, C_{Ac} u izrazu za koncentraciju mehura, C_{Ab} . Prvo ćemo
upotrebiti bilansnu jednačinu za emulziju

$$K_{ce} (C_{Ac} - C_{Ae}) = \gamma_e k_{cat} C_{Ae}^n \quad (45)$$

kako bismo odredili C_{Ae} u izrazu za C_{Ac} .

Reorganizacijom jednačine za reakciju prvog reda (n=1), razmatramo sledeći izraz

$$C_{Ae} = \frac{K_{ce}}{\gamma_e k_{cat} + K_{ce}} C_{Ac} \quad (46)$$

Sada možemo upotrebiti ovu jednačinu za određivanje C_{Ae} u magli

$$K_{bc} (C_{Ab} - C_{Ac}) = C_{Ac} \gamma_c k_{cat} + K_{ce} \left(C_{Ac} - \frac{K_{ce} C_{Ac}}{\gamma_e k_{cat} + K_{ce}} \right)$$

Rešavanjem za C_{Ac} u izrazu za C_{Ab}

$$C_{Ac} = \frac{K_{bc}}{\gamma_c k_{cat} + \left(\frac{K_{ce} \gamma_e k_{cat}}{\gamma_e k_{cat} + K_{ce}} \right) + K_{bc}} C_{Ab} \quad (47)$$

Sada zamenjujemo za C_{Ac} u bilanskoj jednačini za mehur

$$\frac{dC_{Ab}}{dt} = \gamma_b k_{cat} C_{Ab} + \left(C_{Ab} - \frac{K_{bc} C_{Ab}}{\gamma_c k_{cat} + K_{bc} + \left(\frac{K_{ce} \gamma_e k_{cat}}{\gamma_e k_{cat} + K_{ce}} \right)} \right)$$

Preuređivanjem dobijamo

$$\frac{dC_{Ab}}{dt} = k_{cat} C_{Ab} \left(\gamma_b + \frac{\gamma_e \gamma_c k_{cat} K_{bc} + \gamma_c K_{bc} K_{ce} + K_{ce} \gamma_e K_{bc}}{\gamma_e \gamma_c k_{cat}^2 + K_{ce} \gamma_c k_{cat} + K_{bc} \gamma_e k_{cat} + K_{ce} K_{bc} + K_{ce} \gamma_e k_{cat}} \right)$$

Nakon daljeg sređivanja se dobija izraz

$$\frac{-dC_{Ab}}{dt} = k_{cat} C_{Ab} \left(\gamma_b + \frac{1}{\frac{k_{cat}}{K_{bc}} + \frac{1}{\gamma_c + \frac{1}{\frac{1}{\gamma_e} + \frac{k_{cat}}{K_{ce}}}}} \right) \quad (48)$$

$$K_R = \gamma_b + \frac{1}{\frac{k_{cat}}{K_{bc}} + \frac{1}{\gamma_c + \frac{1}{\frac{1}{\gamma_e} + \frac{k_{cat}}{K_{ce}}}}} \quad (49)$$

$$\frac{-dC_{Ab}}{dt} = k_{cat} K_R C_{Ab} \quad (50)$$

Izražavanjem C_{Ab} kao funkcije od stepena konverzije, X , imamo da je

$$C_{Ab} = C_{A0}(1 - X)$$

Možemo izvršiti zamenu kako bismo razmatrali ovu relaciju

$$\frac{dX}{dt} = k_{cat}K_R(1 - X)$$

Nakon integraljenja dobijamo izraz

$$\ln\left(\frac{1}{1 - X}\right) = k_{cat}K_R t \quad (51)$$

Visina sloja nepohodna da bi se ostvario ovaj stepen konverzije

$$h = tu_b$$

$$h = \frac{u_b}{k_{cat}K_R} \ln \frac{1}{1 - X} \quad (52)$$

Tada je odgovarajuća količina katalizatora

$$W = \rho_c A_c h (1 - \varepsilon_{mf}) (1 - \delta) \quad (53)$$

$$W = \frac{\rho_c A_c u_b (1 - \varepsilon_{mf}) (1 - \delta)}{k_{cat}K_R} \ln \frac{1}{1 - X} \quad (54)$$

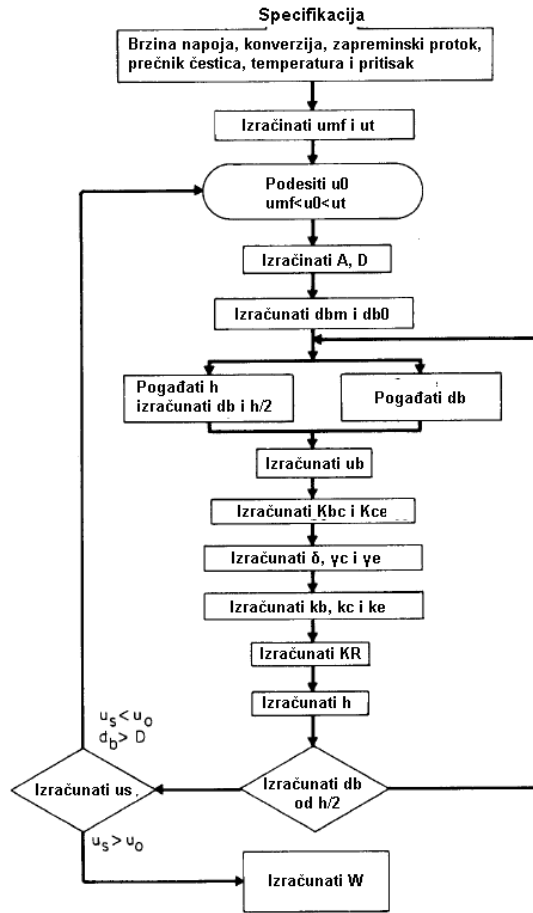
4.6 Procedura

Na žalost, potrebno je upotrebiti iterativni postupak kako bi se odredila potrebna masa katalizatora. Ovo predviđanje predstavlja zapravo efekat dva faktora K_R i u_b koji zavise od prečnika mehurova koji su u direktnoj vezi sa visinom fluidizovanog sloja. Potrebno je proveriti odabran srednji prečnik mehura upotrebljavajući vrednost h koja je izračunata iz jednačine 52. Procedura proračuna je data na slici 9

Primer R12-2 Catalytic Oxidation of Ammonia u Mathcad

4.7 Granični slučajevi

Kao inženjeri, veoma je bitno da zaključimo kako će se ponašati fluidizovani sloj ukoliko promenimo operativne uslove poput protoka gasa ili veličine čestica katalizatora kako bi se dobili opšti zaključci o ponašanju sloja. U ovom slučaju ćemo razmotriti dva granična slučaja kada imamo



Slika 9: Algoritam za dizajniranje reaktora sa fluidizovanim slojem

kontrolu procesa od strane reakcije, dok drugi slučaj ćemo imati kada je kontrolisan od strane prenosa.

U Kunii-Levenspiel modelu fluidizovanog sloja reakcije se odvijaju u sve tri faze sloje, a materijal prenosi među njima. Za naše razmatranje ćemo uzeti ova dva parametra i formirati granične situacije. Kao prvo prvi slučaj ćemo uzeti da je međupovršinski prenos relativno brz i da se relativno brzo dostiže stanje ravnoteže koje se potom održava. U ovakvom slučaju imamo da su karakteristike sistema određene i kontrolisane brzinom reakcije koja se odvija u fazama. Drugi slučaj je obrnut, gde imamo da je brzina reakcije relativno brza, a da su karakteristike sistema kontrolisane usled međufaznog prenosa između mehurova, magle i emulzije. Drugi slučaj će biti prikazan na primeru oksidacije amonijaka.

Ukupna brzina reakcije u sloju je proporcionalna K_R i prema toma recipročna vrednost K_R se mogu posmatrati kao otpor koji se javlja pri reakciji. Različite promenljive u sledećem izrazu se mogu definisati kao pojedinačni otpori koji se potom posmatraju u rednoj ili paralelnoj vezi i time određuje ukupan otpor sistema.

$$R_0 = \frac{1}{K_R} = \frac{1}{\gamma_b + \frac{1}{\frac{k_{cat}}{K_{bc}} + \frac{1}{\gamma_c + \frac{1}{\frac{1}{\gamma_e} + \frac{k_{cat}}{K_{ce}}}}} \quad (55)$$

$$R_0 = \frac{1}{\frac{1}{R_{rb}} + \frac{1}{R_{tbc} + \frac{1}{\frac{1}{R_{rc}} + \frac{1}{R_{\mathfrak{R}} + R_{tce}}}}} \quad (56)$$

$R_{rb} = \frac{1}{\gamma_b}$ - otpor reakciji u mehuru

$R_{tbc} = \frac{k_{cat}}{K_{bc}}$ - otpor prenosu između mehura i magle

$R_{rc} = \frac{1}{\gamma_c}$ - otpor reakciji u magli

$R_{\mathfrak{R}} = \frac{1}{\gamma_e}$ - otpor reakciji u emulziji

$R_{tce} = \frac{k_{cat}}{K_{ce}}$ - otpor prenosu između magle i emulzije

Primer R12-3 Calculation of resistance u Mathcad

5 Spora reakcija

Ukoliko se želi povećati stepen konverzije, moguće je to učiniti povišenjem temperature kada su u pitanju spore reakcije. Međutim, povišenje temperature povećava mogućnost pojave neželjenih osobina sistema. Iz jednačine 31 znamo da stepen konverzije zavisi od h , k_{cat} , u_b i K_R . Prvo ćemo odrediti K_R . Za spore reakcije, k_{cat} je mala vrednost kada se uporedi sa K_{bc} i K_{ce} , tako da je otpor pri tom prenosu jednak nuli:

$$\frac{k_{cat}}{K_{bc}} \approx 0 \quad (57)$$

i

$$\frac{k_{cat}}{K_{ce}} \approx 0 \quad (58)$$

tada

$$K_R = \gamma_b + \frac{1}{0 + \frac{1}{\gamma_c + \frac{1}{\frac{1}{\gamma_e} + 0}}} = \gamma_b + \gamma_c + \gamma_e \quad (59)$$

Zamenom γ_e imamo

$$K_R = \gamma_b + (1 - \varepsilon_{mf}) \left(\frac{1 - \delta}{\delta} \right) \quad (60)$$

sada možemo zanemariti γ_b , pri čemu dolazi dolazi do izražaja drugi član prinosa

$$K_R = (1 - \varepsilon_{mf}) \left(\frac{1 - \delta}{\delta} \right) \quad (61)$$

Vidimo da se K_R može uvećati smanjenjem δ tj. zapreminskog udela mehura. Za primer oksidacije amonijaka je uzeta vrednost

$$K_R \approx 2.47$$

ili oko 11% više od razmatrane vrednosti proračunima koji uključuju prenos mase. Ovakav pristup daje predviđanje od 21,4% konverzije, što je blisko 20% (predviđeno metodom koja uzima prenos mase kao ograničenje). Tako imamo da sistem oksidacije amonijaka predloženim od strane Mas-similla i Johnstone-a je zapravo sistem ograničen reakcijom. Konverzija i masa katalizatora data je kao

$$W = A_c h \rho_c (1 - \varepsilon_{mf}) (1 - \delta) = \frac{A_c u_b \rho_c (1 - \varepsilon_{mf}) (1 - \delta)}{k_{cat} K_R} \ln \frac{1}{1 - X} \quad (62)$$

Zamenom K_R

$$W = \frac{A_c \rho_c u_b \delta}{k_{cat}} \ln \frac{1}{1 - X} \quad (63)$$

Pozivajući jednačinu 23

$$\delta = \frac{u_0 - u_{mf}}{u_0 - u_{mf}(1 + \alpha)}$$

U većini slučajeva, u_b je značajno veće od $u_{mf}(1 + \alpha)$ tako prethodni izraz ima oblik

$$\delta = \frac{u_0 - u_{mf}}{u_b} \quad (64)$$

Kombinujući jednačine 63 i 64. Dobija se konačan izraz za masu

$$W = A_c \rho_c \frac{(u_0 - u_{mf})}{k_{cat}} \ln \frac{1}{1 - X} \quad (65)$$

Razmatranja o smanjenju količine katalizatora kako bi se postigla specifična konverzija dovodi do pitanje da li je moguće vrednosti u_0 i u_{mf} međusobno približiti. Takođe, isti odgovor se javlja i pri postavljanju pitanja „Kako povećati konverziju za fiksnu količinu katalizatora?“

Primer R12-4 Effect of particle size on catalyst weight for a slow reaction u Mathcad

6 Brze reakcije

Kako bi se analizirao ovaj granični slučaj, potpostavićemo da su čestice dovoljno male tako da faktor efektivnosti velik i da je brzina prenosa iz mase fluida u individualne čestice katalizatora brza u poređenju sa prenosom između faza fluidizovanog sloja. Za slučaj brze reakcije

$$\frac{k_{cat}}{K_{bc}} \text{ i } \frac{k_{cat}}{K_{ce}} \gg 1$$

Uzimanjem ove aproksimacije, u jednačini za K_R

$$K_R = \gamma_b + \frac{1}{\frac{k_{cat}}{K_{cb}} + \frac{1}{\gamma_c + \frac{1}{\frac{1}{\gamma_e} + \frac{k_{cat}}{K_{ce}}}}}$$

Razmatranje prve vrednosti koja može biti zanemarena je γ_b , i takođe možemo primetiti da je kod brzine reakcije odnos $\frac{k_{cat}}{K_{ce}}$ velik broj

$$K_R = \frac{1}{\frac{k_{cat}}{K_{cb}} + \frac{1}{\gamma_c + \frac{1}{\frac{1}{\gamma_e} + \text{velikbroj}}}}$$

Zanemarujući recipročunu vrednost γ_e , pri čemu uzimamo i dalje u brzir $\frac{k_{cat}}{K_{ce}}$, izraz za K_R postaje

$$K_R = \gamma_b + \frac{1}{\frac{k_{cat}}{K_{cb}} + \frac{1}{\gamma_e}} \approx \gamma_b + \frac{K_{cb}}{k_{cat}} \quad (66)$$

U ovom slučaju možemo analizirati dva granična uslova

Slučaj 1: $\gamma_b \ll \frac{K_{bc}}{k_{cat}}$ - Otpor prenosu je mali u odnosu na otpor reakciji unutar mehura

Slučaj 2: $\gamma_b \gg \frac{K_{bc}}{k_{cat}}$ - Otpor prenosu je velik u odnosu na otpor reakciji unutar mehura

Dalje će biti analiziran samo slučaj 1.

Pretpostvaljajući da je nekoli čestica prisutno u fazi mehurova

$$K_R \cong \frac{K_{bc}}{k_{cat}} \quad (67)$$

Masa katalizatora je data kombinacijom jednačina 54 i 67

$$W = \frac{A_c u_b \rho_c (1 - \delta) (1 - \varepsilon_{mf})}{K_{bc}} \ln \frac{1}{1 - X} \quad (68)$$

Zanemarujući δ

$$W = \frac{A_c u_b \rho_c (1 - \varepsilon_{mf})}{k_{cat} K_{bc}} \ln \frac{1}{1 - X} \quad (69)$$

Razmatrajući jednačinu za K_{bc} , jednačina 30 je suma dve promenljive A_0 i B_0

$$K_{bc} = 4.5 \left(\frac{u_{mf}}{d_b} \right) + 5.85 \left(\frac{D_{AB}^{\frac{1}{2}} g^{\frac{1}{4}}}{d_b^{\frac{5}{4}}} \right)$$

$$K_{bc} = A_0 + B_0$$

dalje se problem može podeliti na dva slučaja

Slučaj A: $A_0 \gg B_0$

Slučaj B: $B_0 \gg A_0$

Razmatraćemo slučaj samo za A

$$K_{bc} \cong 4.5 \frac{u_{mf}}{d_b} \quad (70)$$

Tada je

$$W = \frac{u_b d_b}{4.5 u_{mf}} \rho_c A_c (1 - \varepsilon_{mf}) \ln \frac{1}{1 - X} \quad (71)$$

Pozivajući jednačinu za u_b i zanemarujući ostale promenljive u datoj jednačini (sem brzine rasta pojedinačnog mehura) imamo

$$u_b \approx u_{br}$$

$$u_{br} = 0.71 (g d_b)^{1/2}$$

$$W = \frac{0.71 g^{1/2} d_b^{3/2}}{4.5 u_{mf}} A_c \rho_c (1 - \varepsilon_{mf}) \ln \frac{1}{1 - X}$$

$$W = 4.9 \frac{d_b^{3/2}}{u_{mf}} A_c \rho_c (1 - \varepsilon_{mf}) \ln \frac{1}{1 - X} \quad (72)$$

Prosečan prečnik mehura je funkcija prečnika kolone, visine sloja i minimalne brzine fluidizacije. Pretpostavka je da prosečan prečnik mehura predstavlja neki udeo (recimo 0.75) od maksimalnog prečnika mehura

$$d_b = 0.75 d_{bm} \quad (73)$$

Tada iz jednačine 16 imamo da je

$$d_{bm} = 0.75 \cdot 0.652 (A_c (u_0 - u_{mf}))^{0.4} \quad (74)$$

Koja se može zameniti u jednačinu 72 i daje

$$W = 1.69 \frac{A_c^{1.6} (u_0 - u_{mf})^{0.6}}{u_{mf}} \rho_c (1 - \varepsilon_{mf}) \ln \frac{1}{1 - X} \quad (75)$$

Primer R12-5 Effect of catalyst weight on particle size for a rapid reaction u Mathcad