

## Laborator nr.4

### MODELAREA ȘI SIMULAREA REACȚIILOR MULTIPLE

Spre deosebire de reacțiile singulare, în cazul reacțiilor multiple pentru descrierea cinetică a sistemului sunt necesare mai multe ecuații de viteză. De asemenea, pentru sisteme cu reacții multiple se cer rezolvate două probleme:

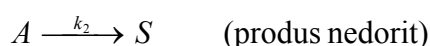
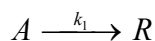
- Distribuția componentilor masei de reacție
- Determinarea dimensiunilor reactorului

Reacțiile multiple sunt foarte complexe. Pentru a facilita abordarea lor vom considera, la început, două tipuri de reacții:

- reacții în paralel
- reacții în serie

#### Reacții în paralel

Să considerăm reacțiile:



cu vitezele de reacție corespunzătoare:

$$\begin{aligned} r_R &= k_1 \cdot C_A^{a_1} \\ r_S &= k_2 \cdot C_A^{a_2} \end{aligned} \quad (1)$$

Pentru a afla informațiile referitoare la distribuția produselor facem raportul expresiilor celor două viteze de reacție și obținem măsura relativă a vitezelor de formare:

$$\frac{r_R}{r_S} = \frac{\frac{dC_R}{dt}}{\frac{dC_S}{dt}} = \frac{dC_R}{dC_S} = \frac{k_1}{k_2} \cdot C_A^{a_1-a_2} \quad \text{sau} \quad \frac{r_S}{r_R} = \frac{dC_S}{dC_R} = \frac{k_2}{k_1} \cdot C_A^{a_2-a_1} \quad (2)$$

Desigur, ținând cont că formarea produsului S este nedorită ultimul raport trebuie să fie cât mai mult posibil. Analizând această ultimă relație se constată că acest raport este funcție de mărimea relativă a ordinelor de reacție și concentrația reactantului. Sunt posibile următoarele cazuri:

a)  $a_1 > a_2$  sau reacția dorită este de ordin mai mare. Deci:  $a_2 - a_1 < 0$ . Pentru ca raportul celor două concentrații ( $C_S/C_R$ ) să fie cât mai mic este necesar o concentrație mare a reactantului A. Se recomandă utilizarea unui reactor discontinuu sau tubular.

b)  $a_1 < a_2$  Această situație impune o concentrație mică a reactantului ceea ce necesită volum mare de reactor. Se poate determina un optim cu restricții economice.

c)  $a_1 = a_2 \Rightarrow \frac{dC_S}{dC_R} = \frac{k_2}{k_1} = \text{constant}$  În acest caz distribuția este fixată numai de raportul

celor două constante de viteză de reacție și poate fi variată prin modificarea valorilor acestora:

- modificând temperatura de lucru (dacă energiile de activare sunt diferite);
- prin utilizarea catalizatorilor cu acțiune specifică

În mod similar se poate face o analiză cantitativă a distribuției compoziției pentru alte sisteme de reacții. Se poate concluziona:

Pentru reacțiile în paralel nivelul concentrației reactanților este cheia unui control adecvat a distribuției produselor. Concentrația ridicată a reactantului favorizează reacțiile de ordin mare și le defavorizează pe cele de ordin mic, în timp ce în cazul reacțiilor de ordin egal concentrația reactantului nu prezintă importanță.

#### *Distribuția produselor și mărimea reactorului*

Dacă ecuațiile vitezelor de reacție sunt cunoscute se poate determina distribuția produselor și dimensiunea reactorului. Pentru aceasta se introduc doi termeni noi:

$$\varphi = \frac{\text{cantitatea de produs R formata la un moment dat}}{\text{cantitatea de reactant consumata la un moment dat}} = \frac{\text{moli R formati}}{\text{moli A reactionati}} \text{ sau} \quad (3)$$

$$\varphi = \frac{dC_R}{-dC_A} = \frac{dC_R}{dC_R + dC_S}$$

mărime cunoscută sub numele de *randament instantaneu* sau *conversie instantanee* în R și:

$$\Phi = \frac{\text{cantitatea de produs R formata pana la un moment dat}}{\text{cantitatea de reactant consumata pana la un moment dat}} = \frac{\text{total R format}}{\text{total A reactionat}} \text{ sau} \quad (4)$$

$$\Phi = \frac{C_R}{-\Delta C_A} = \frac{dC_R}{-(C_{Af} + C_{A0})} = \frac{C_R}{C_{A0} - C_{Af}} \Rightarrow C_R = \Phi(-\Delta C_A)$$

mărime cunoscută sub numele de *randament global* sau *conversie globală* în R.

Ceea ce ne interesează este tocmai valoarea acestei ultime mărimi care ne dă distribuția produselor la ieșirea din reactor.

*Pentru reactorul cu deplasare totală (RDT)*

$$\Phi_{RDT} = \frac{C_R|_{RDT}}{-\Delta C_A} \Rightarrow C_R|_{RDT} = \Phi_{RDT} \cdot (-\Delta C_A) = - \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \varphi_R dC_A \quad (5)$$

*Obs.* S-a plecat de la definiția randamentului instantaneu:

$$\varphi = \frac{dC_R}{-dC_A} \Rightarrow dC_R = -\varphi dC_A \Rightarrow \int_0^{C_R} dC_R = -\int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \varphi dC_A$$

$$\text{deci } C_R|_{RDT} = \int_{C_{Af}}^{C_{A0}} \varphi_R dC_A$$

De asemenea, se poate observa că în cazul reactorului tubular concentrația variază în reactor, deci pentru randamentul global  $\Phi$  trebuie să se facă media pe întregul reactor:

$$\Phi_{RDT} = \frac{C_R|_{RDT}}{-\Delta C_A} = \frac{-\int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \varphi_R dC_A}{-\Delta C_A} = \frac{-\int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \varphi_R dC_A}{-\int_{C_{A0}}^{C_{Af}} dC_A} = \bar{\varphi} \quad (6)$$

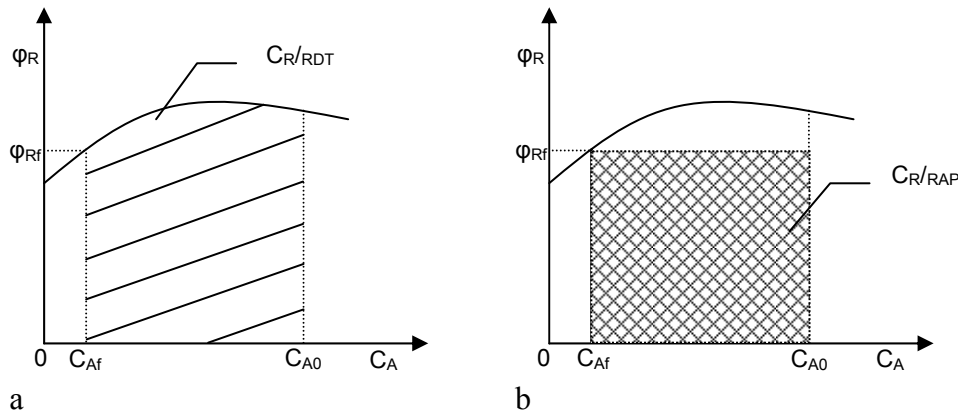
*În cazul reactorului cu amestecare perfectă (RAP)*

Pentru reactorul cu amestecare perfectă  $C_{Af}$  este constant în întreg reactorul după cum este și  $\varphi$  astfel încât:  $\Phi_{RAP} = \varphi_{\text{evaluat la } C_{Af}}$  și deci:

$$C_R|_{RAP} = \Phi_{RAP}(-\Delta C_A) = \varphi_{Rf}(-\Delta C_A) \quad (7)$$

*Semnificația geometrică*

Semnificația geometrică rezultă din ecuațiile prin care se determină  $C_R$  atât în cazul reactorului tubular (RDT) cât și în cazul reactorului cu amestecare perfectă (RAP), iar timpul redus depinde de forma curbelor de variație a randamentului instantaneu ( $\varphi$ ) cu concentrația reactantului ( $C_A$ ), după cum se observă din figura 1.



*Fig.1. Semnificația geometrică a concentrației compusului R pentru RDT (a) și RAP (b)*

Din aceste reprezentări grafice se observă eficiența sporită a RDT, cantitatea de produs R formată fiind mai mare. În cazul curbelor cu alură mai complexă problema se complică impunându-se o serie de condiții de optim (fig.2).

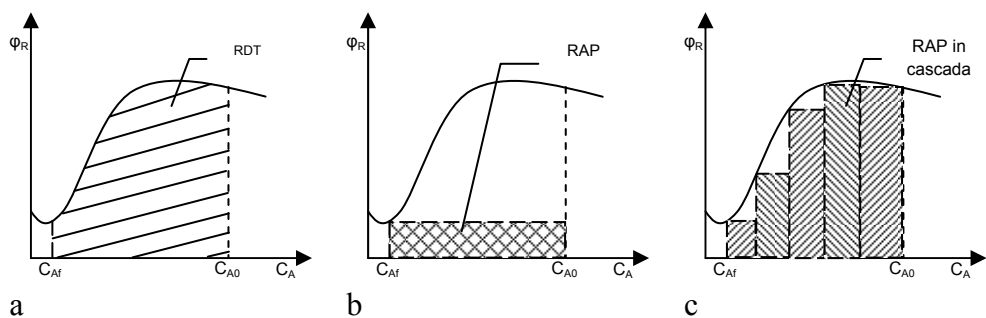


Fig.2. Influența tipului de reactor asupra distribuției produselor

*Alegerea reactorului optim pentru o funcție dată a randamentului instantaneu*

Dat fiind faptul că randamentul instantaneu este funcție de concentrație rezultă faptul că tipul de reactor are o mare influență asupra distribuției produselor așa cum rezultă din figura 2.

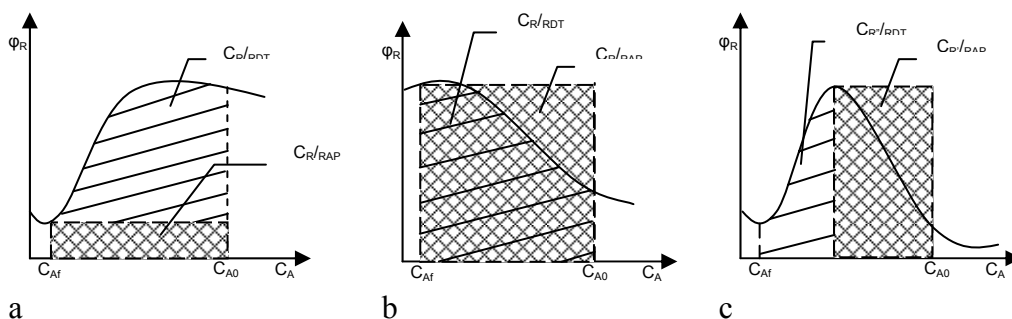


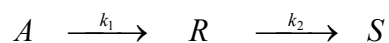
Fig.3.3. Alegerea reactorului optim pentru obținerea concentrației dorite

Se poate observa că pentru fiecare sistem de reacție, caracterizat printr-o anumită formă a funcției randamentului instantaneu, se poate proiecta o configurație optimă de reactoare care să ne ofere concentrația finală maximă în produsul dorit (figura 3).

**Reacții în serie (consecutive)**

*Reacții consecutive de ordinul I*

Pentru o înțelegere mai ușoară a problemei considerăm că reacțiile:



se desfășoară numai în prezența luminii, ele oprindu-se în momentul întreruperii acesteia. Pentru o intensitate dată a radiațiilor, ecuațiile vitezelor de reacție ale substanțelor participante sunt:

$$\begin{aligned} r_A &= \frac{dC_A}{dt} = -k_1 \cdot C_A \\ r_R &= \frac{dC_R}{dt} = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_R \\ r_S &= \frac{dC_S}{dt} = k_2 \cdot C_R \end{aligned} \tag{8}$$

### *Distribuția vitezelor – abordare calitativă*

Pentru secvența de reacții de mai sus considerăm două cazuri:

- iradierea întregului conținut de A, deodată
- iradierea unui mic curent de reciclare

absorbția de energie radiantă fiind aceeași în ambele cazuri.

Ceea ce ne interesează este o analiză calitativă a distribuției produselor în cele două situații și anume să încercăm să stabilim dacă distribuția produselor R și S este diferită în cele două vase, indiferent de valoarea constantelor de viteză.

În cazul a), atunci când întregul conținut este iradiat în întregime, prima porțiune de lumină va acționa numai asupra componentului A, deoarece la început numai acesta este prezent în sistem. Ca rezultat se formează produsul R. Următoarea porțiune de lumină va iradia atât pe A cât și pe R; componentul A fiind în exces va absorbi preferențial energia și va forma o cantitate mai mare de R. Concentrația lui R va crește până va atinge un maxim, după care viteza de dispariție a lui R prin transformare în S va depăși viteza sa de formare și concentrația compusului R în sistem scade. Punctul de inflexiune a curbei  $C_S$  corespunde maximului curbei  $C_R$ .

În cel de-al doilea caz o anumită cantitate din conținutul vasului este scoasă în mod continuu, iradiată și retrimisă în sistem. Deoarece energia totală absorbită este aceeași în ambele cazuri, intensitatea radiațiilor absorbite de fluidul recirculat este mai mare și este posibil, dacă debitul nu este prea mare, ca fluidul iradiat să reacționeze practic total. Prin urmare, în acest caz, din vas se scoate A și se reintroduce S. Deci, în timp, concentrația compusului A scade iar cea a compusului S crește, în timp ce R este absent.

Cele două cazuri prezentate, două modalități diferite de a face să reacționeze conținutul vasului, conduc la distribuții diferite ale produselor, și reprezintă două tipuri extreme de operare posibile: unul cu formare maximă de R și celălalt cu formare minimă sau nulă de R. Cum poate fi caracterizată această comportare?

Se observă că în primul caz conținutul vasului rămâne omogen tot timpul, întreaga masă transformându-se încet, în timp, pe când în cazul al doilea un curent din fluidul reacționat este în mod continuu amestecat cu fluid proaspăt. Cu alte cuvinte, se amestecă două curenți de compoziție diferită. În funcție de produsul dorit a se obține (R sau S) se poate opta pentru una sau alta din aceste metode.

Din aceste observații se poate desprinde următoarea regulă generală:

*La o conversie dată de reactant, cantitatea maximă de produs intermediar se formează atunci când amestecul este omogen sau când nu se amestecă substanțe în diferite etape de conversie. Alte moduri de operare conduc la randamente mai mici de produs intermediar. În cazul extrem, nu se formează de loc produs intermediar.*

### **Aplicație MathCad**