

UNIVERZITET U NOVOM SADU  
TEHNOLOŠKI FAKULTET

mr Radovan P. Omorjan

# RAZVOJ KONCEPTA DVOMEMBRANSKOG REAKTORA

DOKTORSKA DISERTACIJA

NOVI SAD, 1998.

UNIVERZITET U NOVOM SADU  
TEHNOLOŠKI FAKULTET

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj:

**RBR**

Identifikacioni broj:

**IBR**

Tip dokumentacije:

**TD**

Monografska publikacija

Tip zapisa:

**TZ**

Tekstualni štampani materijal

Vrsta rada:

**VR**

Doktorska disertacija

Autor:

**AU**

Mr Omorjan P. Radovan

Mentor:

**MN**

Dr Miodrag Tekić

Naslov rada:

**NR**

Razvoj koncepta dvomembranskog reaktora

Jezik publikacije:

**JP**

Srpski (latinica)

Jezik izvoda:

**JI**

Srpski/engleski

Zemlja publikovanja:

**ZP**

Jugoslavija

Uže geografsko područje:

**UGP**

Vojvodina

Godina:

**GO**

1998.

Izdavač:

**IZ**

Autorski reprint

Mesto i adresa:

**MA**

21000 NOVI SAD  
Bulevar Cara Lazara 1

Fizički opis rada:

<b>FO</b>	Broj poglavlja/	strana/	lit. citata/	slika/	grafikona/	tabela
	6	97	163	41	-	6

Naučna oblast:

**NO**

Hemijsko inženjerstvo

Naučna disciplina:

**ND**

Hemijski reaktori

Predmet odrednica/Ključne reči

**PO**

membranski reaktori, dvomembranska konfiguracija, simulacija, termoliza vode



**UDK**

66.023.23:66.081.001.573

Čuva se:

Biblioteka Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu

**ČU**

Važna napomena

**VN**

Izvod/abstrakt

**IA**

Cilj ovog rada je teorijska (računarska) analiza primenljivosti dvomembranskog reaktora za izvođenje povratnih gasnih reakcija. Specijalno, analizira se primenljivost dvomembranske konfiguracije za termolizu vode. Rezultati simulacije su pokazali značajnu prednost, u pogledu povećanja konverzije reaktanta iznad ravnotežne, dvomembranske u odnosu na jednomembransku konfiguraciju, u slučaju kada su membrane najmanje propustljive za reaktant. Rezultati neizotermne analize dvomembranskog reaktora su pokazali da je efekat energije aktivacije u odnosu na efekat toplote reakcije zanemarljiv, u oblasti velikih *Damköhler*-ovih brojeva (odnos maksimalne brzine reakcije i protoka reaktanta u napoju). I za endotermne i za egzotermne reakcije, konverziono efikasnost opada sa porastom indeksa generisanja toplote (odnos toplotnog efekta reakcije i toplotnog kapaciteta reaktanta), a raste sa intenzitetom dovođenja odnosno odvođenja toplote. Što se tiče uticaja temperature napoja, kod endotermnih reakcija postoji optimum ako permeabilnosti komponenata opadaju sa temperaturom. Na bazi raspoloživih literaturnih podataka formulisan je izotermni model dvomembranskog reaktora za termolizu vode sa jednom membranom propustljivom za vodonik, a drugom propustljivom za kiseonik. Pokazano je da se pri dovoljno velikim vrednostima *Damköhler*-ovih broja i odnosa brzina (odnos maksimalne brzine permeacije za membranu i maksimalne brzine reakcije) u reaktoru može postići potpuna disocijacija vode. Zapaženo je postojanje optimalne raspodele ukupnog odnosa brzina između dve membrane kao i, u slučaju uvođenja inerta u separacionu zonu, optimalne raspodele inerta između dve zone. Analiza je pokazala da dvomembranski reaktor predstavlja perspektivno rešenje problema termolize vode koje zaslužuje dalja teorijska i eksperimentalna istraživanja.

Datum prihvatanja teme od strane NN veća Fakulteta:

**DP**

30.04.1998.

Datum odbrane:

**DO**

21.12.1998

Članovi komisije:

(Naučni stepen/ime i prezime/zvanje/fakultet)

**KO**

Predsednik:

Član, mentor:

Dr Miodrag Tekić, red.prof  
Tehnološki fakultet - Novi Sad

Članovi:

Dr Ratomir Paunović, red.prof  
Tehnološki fakultet - Novi Sad  
Dr Milan Mitrović, red.prof  
TMF - Beograd  
Dr Gordana Ćirić, vanr.prof  
Tehnološki fakultet - Novi Sad

UNIVERSITY OF NOVI SAD  
FACULTY OF TECHNOLOGY

KEY WORD DOCUMENTATION

Accession number:

**ANO**

Identification number:

**INO**

Document type:

**DT**

Monographic publication

Type of record:

**TR**

Textual material, printed

Contents code:

**CC**

Ph.D. Thesis

Author:

**AU**

Mr. Sci. Omorjan P. Radovan

Menthor:

**MN**

Dr Miodrag Tekić

Title:

**TI**

Development of the double-membrane reactor concept

Language of text:

**LT**

Serbian (Roman)

Language of abstract:

**LS**

Serbian/English

Country of publication:

**CP**

Yugoslavia

Locality of publication:

**LP**

Vojvodina

Publication year:

**PY**

1998.

Publisher:

**PB**

Author reprint

Publication place:

**PL**

21000 NOVI SAD  
Bulevar Cara Lazara 1

Physical description:

<b>PD</b>	No. of volumes/	pages/	ref./	figures/	graphs/	tables
	6	97	163	41	-	6

Scientific field:

**SF**

Chemical engineering

Scientific discipline:

**SD**

Chemical reactors

Subject/Keywords

**SX**

membrane reactors, double-membrane configuration,  
simulation, thermal water splitting

**UC** 66.023.23:66.081.001.573  
Holding data: Library of Faculty of Technology, Novi Sad

**HD**

Note:

**N**

Abstract:

**AB**

The aim of this study is a theoretical (computer) analysis of the applicability of a double-membrane reactor for reversible gas phase reactions. Particularly, the applicability of double-membrane configuration for the direct thermal water splitting is studied. The double-membrane configuration proved to be significantly superior over the single membrane configuration with respect to the equilibrium shift, in the case when the reactant is the slowest permeating component. By the non-isothermal analysis, it is shown that, in the region of high Damköhler numbers (the ratio of the maximal reaction rate to the feed reactant flow), the effect of activation energy is negligible when compared to the effect of reaction heat. The conversion efficiency is decreasing by the increase of the heat generation index (the ratio of reaction heat to reactant heat capacity) and increasing by the increase of the added or removed heat, for both endo- and exothermic processes. As to the feed temperature, an optimal value exists for endothermic reactions, if component permeabilities are decreasing functions of temperature. On the basis of the available literature data, the isothermal model of double-membrane reactor (one membrane permeable for hydrogen and the other for oxygen) for direct thermal splitting of water is formulated. It is shown that the complete water dissociation could be achieved at the high enough values of Damköhler number and of the rate ratio (the ratio of maximal permeability of membrane to the maximal reaction rate). The optimal distribution of the total rate ratio between the membranes as well as the optimal inert flow distribution could be determined. Double-membrane configuration seems to be a promising solution for the problem of direct thermal water splitting, deserving further theoretical and experimental investigations.

Accepted by Scientific Board on:

**ABS** 30.04.1998.

Defended on:

**DE**

Thesis defended board:

(Degree/name/surname/title/faculty)

**DB**

President:

Member, mentor: Dr Miodrag Tekić, Prof.  
Faculty of Technology - Novi Sad

Members: Dr Ratomir Paunović, Prof.  
Faculty of Technology - Novi Sad  
Dr Milan Mitrović, Prof.  
TMF - Beograd  
Dr Gordana Ćirić, Assoc. Prof.  
Faculty of Technology - Novi Sad

...

Zahvaljujem se prof. dr Miodragu Tekiću, mentoru ovog rada, na podršci i uspešnoj saradnji.

Posebnu zahvalnost dugujem prof. dr Ratimiru Paunoviću na zajedničkom radu u toku izrade.

Predstavlja mi zadovoljstvo da naglasim da je rad urađen u atmosferi „Prvog sprata - stara zgrada” Tehnološkog fakulteta.

Novi Sad, 1998.

Autor



# Sadržaj

<b>1</b>	<b>UVOD I CILJ RADA</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Izotermska analiza membranskih reaktora</b>	<b>9</b>
2.1	Model . . . . .	9
2.2	Analitičko poređenje jedno i dvomembranskog reaktora . . . . .	13
2.2.1	Diskusija . . . . .	17
2.3	Uticao hidrodinamike i prisustva inertnih komponentata na performanse membranskog reaktora . . . . .	19
2.3.1	Rezultati i diskusija . . . . .	20
2.3.2	Uticao inerta . . . . .	26
2.3.3	Zaključak . . . . .	30
2.4	Diskusija maksimalno dostiživog stepena napredovanja reverzibilnih gasnih reakcija . . . . .	31
2.4.1	Matematički model . . . . .	31
2.4.2	Uticao odnosa pritisaka (a) . . . . .	33
2.4.3	Uticao protoka inerta u separacionim zonama (b) . . . . .	37
2.5	Aproksimativni model membranskog reaktora sa pretpostavkom reakcione ravnoteže . . . . .	37
2.5.1	Diskusija parametara modela . . . . .	42
2.5.2	Zaključak . . . . .	46
<b>3</b>	<b>Neizotermska analiza dvomembranskog reaktora</b>	<b>49</b>
3.1	Uvod . . . . .	49
3.2	Razvoj matematičkog modela . . . . .	49
3.3	Rešavanje matematičkog modela . . . . .	51
3.4	Rezultati i diskusija . . . . .	53
3.4.1	Efekat odnosa brzina . . . . .	53
3.4.2	Efekat temperature ulaza u reakcionu zonu . . . . .	54
3.4.3	Efekat indeksa generisanja toplote . . . . .	60
3.4.4	Uticao razmene toplote sa okolinom . . . . .	61
3.5	Zaključak . . . . .	63
<b>4</b>	<b>Teorijska analiza primenljivosti na disocijaciju vode</b>	<b>64</b>
4.1	Dosadašnja istraživanja . . . . .	64
4.2	Razvoj modela . . . . .	67
4.2.1	Kinetika termolize vode . . . . .	67

4.2.2	Formulacija modela . . . . .	68
4.3	Diskusija uticaja parametara . . . . .	70
4.3.1	Slučaj I - odsustvo inerta . . . . .	70
4.3.2	Slučaj II - inert u separacionoj zoni . . . . .	72
4.4	Zaključak . . . . .	79
<b>5</b>	<b>ZAKLJUČAK</b>	<b>81</b>
<b>6</b>	<b>Korišćene oznake</b>	<b>84</b>
	<b>Literatura</b>	<b>86</b>



# Slike

2.1	a) jednomembranski reaktor b) dvomembranski reaktor . . . . .	10
2.2	Poređenje jedno dvomembranskog reaktora ( $Ke = 0.1$ ) . . . . .	17
2.3	Uticao konstante ravnoteže na maksimalnu razliku konverzije efikasnosti $\Delta_{\max}$ . . . . .	18
2.4	Konverzioni odnos $X_R$ u funkciji odnosa brzina $\varphi/2$ za jedno i dvomembranski reaktor, Slučaj I ( $\alpha_1 = 0.06, \alpha_3 = 0.3$ ) . . . . .	22
2.5	Konverzioni odnos $X_R$ u funkciji odnosa brzina $\varphi/2$ za jedno i dvomembranski reaktor, Slučaj II ( $\alpha_1 = 0.3, \alpha_3 = 0.1$ ) i ravnotežnu konverziju $X_e = 0.099$ . . . . .	23
2.6	Konverzioni odnos $X_R$ u funkciji odnosa brzina $\varphi/2$ za jedno i dvomembranski reaktor, Slučaj II ( $\alpha_1 = 0.3, \alpha_3 = 0.1$ ) i ravnotežnu konverziju $X_e = 0.707$ . . . . .	24
2.7	Separacioni indeks $\xi_{rp}$ u funkciji $\varphi/2$ . . . . .	25
2.8	Konverzioni odnos $X_R$ u funkciji $T_1^{II}$ odnosa . . . . .	27
2.9	Separacioni indeks $\xi_{rp}$ u funkciji $T_1^{II}$ odnosa i istostrujni tok (slično za ostale načine strujanja) . . . . .	28
2.10	Uticao inerta u separacionim zonama: Konverzioni odnos $X_R$ u funkciji odnosa brzina $\varphi/2$ ( $\alpha_1 = 0.06, \alpha_3 = 0.3, \alpha_4 = 0.01$ ) i ravnotežnu konverziju $X_e = 0.099$ . . . . .	29
2.11	Uticao inerta u reakcionoj zoni: Konverzija reaktanta $X$ u funkciji odnosa brzina $\varphi/2$ ( $\alpha_1 = 0.06, \alpha_3 = 0.3, \alpha_4 = 0.01$ ) . . . . .	30
2.12	Reakcioni i separacioni doprinosi $R, S$ i konverzija reaktanta $X_A$ za jednomembranski reaktor u funkciji odnosa brzina $\varphi$ ( $A \rightleftharpoons B + C$ ) . . . . .	35
2.13	Reakcioni i separacioni profili doprinosa $R, S$ za dvomembranski reaktor ( $A \rightleftharpoons B + C$ ) . . . . .	36
2.14	Konverzioni profili u jedno i dvomembranskom reaktoru a) $Ke = 0.01, Da = 100, Pr = 0.01, \varphi = 0.2, m_B = 1$ ; b) $Ke = 0.01, Da = 100, Pr = 0.01, \varphi = 0.1, m_B = 1$ ; c) $Ke = 2 \times 10^{-6}, Da = 100, Pr = 1 \times 10^{-4}, \varphi = 2, m_B = 0.5, m_C = 0.25$ ; d) $Ke = 0.01, Da = 100, Pr = 0.01, \varphi = 0.8, m_B = 1$ ; e) $Ke = 0.01, Da = 100, Pr = 0.01, \varphi = 0.1, m_B = 1$ ; f) $Ke = 2.15 \times 10^{-5}, Da = 100, Pr = 1 \times 10^{-4}, \varphi = 2.6, m_B = 0.5$ ; g) $Ke = 3.2 \times 10^{-4}, Da = 100, Pr = 1 \times 10^{-5}, \varphi = 0.02, m_C = 0.25$ . . . . .	38
2.15	Ostvarena i maksimalna konverzija reaktanta $X_A$ za jedno i dvomembranski reaktor u prisustvu inerta u reakcionoj zoni . . . . .	39
2.16	Maksimalna konverzija reaktanta $X_{A,\max}$ u funkciji protoka inerta $Q_D$ za jedno i dvomembranski reaktor . . . . .	40

- 2.17 a) Konverzioni profil u jedno i dvomembranskom reaktoru; b) Razlika ravnotežne konverzije i aktuelnog molskog odnosa u reakcionoj zoni. E-„ravnotežni” model, NE-„neravnotežni” model (bez prisustva inerta) . . . 41
- 2.18 a) Konverzioni profil u jedno i dvomembranskom reaktoru; b) Razlika ravnotežne konverzije i aktuelnog molskog odnosa u reakcionoj zoni. E-„ravnotežni” model, NE-„neravnotežni” model (prisustan inerta) . . . . . 43
- 2.19 Odnosi brzina  $\varphi$  iznad kojih se u jednomembranskom reaktoru (bez prisustva inerta) ostvarena konverzija reaktanta razlikuje manje od 1% od maksimalne. . . . . 44
- 2.20 Odnosi brzina  $\varphi$  iznad kojih je u dvomembranskom reaktoru (bez prisustva inerta) ostvarena konverzija reaktanta 99% od maksimalne . . . . . 45
- 2.21  $Da\varphi$  vrednosti koje odgovaraju 99% maksimalne konverzije u jednomembranskom reaktoru . . . . . 46
- 2.22  $Da\varphi$  vrednosti koje odgovaraju 99% maksimalne konverzije u dvomembranskom reaktoru . . . . . 47
- 3.1 Konverzija reaktanta  $X_A$  i izlazna temperatura iz reakcione zone  $Tu$  u funkciji odnosa brzina  $\varphi$  (napoj-čist reaktant,  $Da = 10$ ,  $Tu^f = 1$ ,  $E/RT^0 = \pm 1$ ,  $\Delta H/RT^0 = \pm 1$ ,  $\beta = \pm 5$ ) . . . . . 55
- 3.2 Konverzija reaktanta  $X_A$  u funkciji odnosa brzina  $\varphi$  za endotermne reakcije i različite bezdimenzione temperature napoja  $Tu^f$  (napoj-čist reaktant, adijabatski slučaj,  $Da = 10$ ,  $E/RT^0 = 1$ ,  $\Delta H/RT^0 = 1$ ,  $\beta = 0.5$ ) . . . . . 56
- 3.3 Konverzija reaktanta  $X_A$  u funkciji bezdimenzione temperature napoja  $Tu^f$  i različitih odnosa aktivacione energije i toplote reakcije  $E/\Delta H$  ( $A \rightleftharpoons B + C$ , napoj-čist reaktant, endotermna reakcija, adijabatski slučaj,  $Da = 10$ ,  $\varphi = 0.25$ ,  $\beta = 0.5$ ) . . . . . 57
- 3.4 Konverzija reaktanta  $X_A$  u funkciji bezdimenzione temperature napoja  $Tu^f$  i Damköhler-ovog broja  $Da$  ( $A \rightleftharpoons B + C$ , napoj-čist reaktant, endotermna reakcija, adijabatski slučaj,  $E/\Delta H = 2$ ,  $\varphi = 0.25$ ,  $\beta = 0.5$ ) . . . . . 58
- 3.5 Konverzija reaktanta  $X_A$  u funkciji bezdimenzione temperature napoja  $Tu^f$  i različitih odnosa aktivacione energije i toplote reakcije  $E/\Delta H$  ( $A \rightleftharpoons B + C$ , napoj-čist reaktant, egzotermna reakcija, adijabatski slučaj,  $\varphi = 0.25$ ,  $\beta = -0.5$ ) . . . . . 59
- 3.6 Konverzija reaktanta  $X_A$  u funkciji indeksa generacije toplote  $\beta$  i različitih odnosa aktivacione energije i toplote reakcije  $E/\Delta H$  ( $A \rightleftharpoons B + C$ , napoj-čist reaktant, adijabatski slučaj,  $Da = 10$ ,  $\varphi = 0.25$ ) . . . . . 60
- 3.7 Konverzija reaktanta  $X_A$  u funkciji indeksa prenosa toplote za reakcionu  $\Psi_e^u$  i separacione zone  $\Psi_e^p$  i različite temperature okoline u kontaktu sa reakcionom  $Tu_e$  i separacionim zonama  $Tp_e$  ( $A \rightleftharpoons B + C$ , napoj-čist reaktant, endotermna reakcija,  $Da = 10$ ,  $\varphi = 0.25$ ,  $Tu^f = 1$ ,  $\beta = 0.5$ ) . . . . . 61
- 3.8 Konverzija reaktanta  $X_A$  u funkciji indeksa prenosa toplote za reakcionu  $\Psi_e^u$  i separacione zone  $\Psi_e^p$  i različite temperature okoline u kontaktu sa reakcionom  $Tu_e$  i separacionim zonama  $Tp_e$  ( $A \rightleftharpoons B + C$ , napoj-čist reaktant, egzotermna reakcija,  $Da = 10$ ,  $\varphi = 0.25$ ,  $Tu^f = 1$ ,  $\beta = -0.5$ ) . . . . . 62

- 4.1 Vodonično/kiseonične gorive ćelije: a) Elektrolit-provodnik kiseoničnih jonova;  
b) Elektrolit-provodnik vodoničnih jonova . . . . . 65
- 4.2 Ravnotežna konverzija vode  $X_{H_2O}^e$  i gornje granične vrednosti  $Pr_1$  i  $Pr_2$  . . . 70
- 4.3 Upoređivanje jedno i dvomembranskog reaktora (bez prisustva inerta) ( $T = 2000\text{ K}$ ,  $Pr_1 = 0.5 Pr_{1,max} = 3.158 \times 10^{-3}$ ,  $Pr_2 = 0.5 Pr_{2,max} = 9.978 \times 10^{-4}$ ) 71
- 4.4 Nagibi pravih  $X_{H_2O} = f(Da)$  za dvomembranski reaktor u zavisnosti od distribucije odnosa brzina ( $T = 2000\text{ K}$ ,  $Pr_1 = 0.5 \times Pr_{1,max} = 3.158 \times 10^{-3}$ ,  $Pr_2 = 0.5 \times Pr_{2,max} = 9.978 \times 10^{-4}$ ) . . . . . 72
- 4.5 Efekat odnosa brzina na konverziju u dvomembranskom reaktoru ( $T = 2000\text{ K}$ ,  $Pr_1 = 0.5 \times Pr_{1,max} = 3.158 \times 10^{-3}$ ,  $Pr_2 = 0.5 \times Pr_{2,max} = 9.978 \times 10^{-4}$ ) . . . . . 73
- 4.6 Efekat odnosa brzina i protoka inerta u separacionoj zoni za jednomembranski reaktor ( $T = 2000\text{ K}$ ) i membranu permeabilnu za  $H_2$  . . . . . 74
- 4.7 Efekat odnosa brzina i protoka inerta u separacionoj zoni za jednomembranski reaktor ( $T = 2000\text{ K}$ ) i membranu permeabilnu za  $O_2$  . . . . . 75
- 4.8 Poređenje istostrujnog i suprotnostrujnog toka u dvomembranskom reaktoru 76
- 4.9 Upoređivanje jedno i dvomembranskog reaktora (prisutan inert) za različite  $Da$  vrednosti . . . . . 77
- 4.10 Upoređivanje jedno i dvomembranskog reaktora (prisutan inert) za različite protoke inerta  $Q_M$ ,  $Q_{M,1} + Q_{M,2}$  . . . . . 78
- 4.11 Maksimalna konverzija vode i granična vrednost  $Da$  u funkciji raspodele protoka inerta u dvomembranskom reaktoru . . . . . 79



# Tabele

2.1	Bezdimenzioni komponentni protoci i konverzija reaktanta za jednomembranski reaktor . . . . .	32
2.2	Reakcioni i separacioni doprinosi za jednomembranski reaktor . . . . .	33
2.3	Bezdimenzioni komponentni protoci za dvomembranski reaktor . . . . .	33
2.4	Reakcioni i separacioni doprinosi za dvomembranski reaktor . . . . .	34
2.5	Ravnotežni bezdimenzioni molski protoci . . . . .	34
3.1	Fiksirani parametri za proračun . . . . .	53
3.2	Ograničenja promenljivih parametara . . . . .	54
4.1	Konstante brzine za reakciju razlaganja vode . . . . .	67

# 1

## UVOD I CILJ RADA

Membrana je tanak sloj materijala koji je u stanju da razdvaja komponente fluida selektivnim propuštanjem, pri čemu je pogonska sila: razlika pritisaka, koncentracija ili električnih potencijala. Membrane se mogu proizvesti od različitih materijala organskog ili neorganskog porekla. Membrane organskog porekla su uglavnom od polimernog materijala dok se neorganske membrane proizvode od metala, legura, metalnih oksida i keramike. Metalne membrane su uglavnom neporozne strukture i selektivne prema jednoj od komponenata fluida dok su keramičke membrane uglavnom porozne i zato nemaju apsolutnu selektivnost. Mehanizam transporta kroz metalne membrane je difuzija kroz kristalnu rešetku dok je kod poroznih membrana difuzija kroz pore.

Ako se u fluidu odvija hemijska reakcija, membrana može imati ulogu separatora komponenata i/ili ulogu katalizatora hemijske reakcije. Uređaji u kojima se odvija hemijska reakcija uz prisustvo membrane se nazivaju membranski reaktori [48],[3],[123]. U ovom radu će se razmatrati reakcije u gasnoj fazi. Povratna hemijska reakcija se odvija do dostizanja hemijske ravnoteže, što znači da se potpuna konverzija reaktanata ne ostvaruje. Ako se iz reakcione smeše odstranjuju jedan ili više produkata, tada se hemijska ravnoteža pomera ka razlaganju reaktanata i osnovna primena membranskih reaktora je povećanje konverzije reaktanata u povratnim reakcijama, čija je konverzija termodinamički limitirana. Tako se membranski reaktor, u kome se simultano odvija reakcija i separacija, može posmatrati kao kombinacija konvencionalnog reaktora i membranskog separatora (uobičajen naziv je permeator).

Metalne membrane na bazi paladijuma, platine i srebra imaju apsolutnu selektivnost prema vodoniku i one se često razmatraju u reakcijama gde je potrebno odstranjivati vodonik kao produkt reakcije [30], [32], [38]-[40], [41], [46], [54]-[59], [61]-[63], [68]-[72], [130], [132]-[148]. Keramičke membrane čija je propustljivost (permeabilnost) najveća prema vodoniku kao i kompozitne membrane (keramički nosač i metalni aktivni sloj) se takođe koriste za reakcije hidrogenovanja/dehidrogenovanja [73], [78], [97], [99], [104], [120], [121], [139], [140], [147], [151], [157], [161], [162], [163]. Molekulska difuzija vodonika kroz kristalnu rešetku ili poroznu strukturu je osnovni mehanizam transporta kroz ove membrane.

Pored membrana propustljivih prema vodoniku postoje i membranski sistemi sa metalnim ili keramičkim membranama propustljivim prema kiseoniku. Membrane od srebra, slično paladijumskim membranama za vodonik, imaju mogućnost selektivnog transporta kiseonika [123] dok je transport kiseonika za keramičke membrane jonskom difuzijom [5],



[17], [18], [24], [25], [31], [42], [43], [60], [77], [90], [101], [113], [143]-[145], [152], [158].

Prethodno navedeni membransko reaktorski sistemi su koristili jednu membranu dok se reaktori sa više membrana veoma retko nalaze u literaturi. Koncept dvomembranskih reaktora za povratnu reakciju u gasnoj fazi je teorijski obrađen u radovima [15], [105], [142], [106], [107], [108], [109], [110]. Pri tome je izvršeno upoređivanje jednomembranske (membrana najpropustljivija za jedan od produkata) i dvomembranske konfiguracije reaktora (membrane najpropustljivije za po jedan od produkata - „reversna permselektivnost“) na osnovu matematičkih modela. Dvomembranski reaktor se pokazao kao efikasnije rešenje za ostvarivanje veće konverzije reaktanata i bolje separacije komponenata. Potencijalno interesantan proces za izvodjenje u dvomembranskom reaktoru je termoliza vode, imajući u vidu: (a) veoma malu vrednost konstante reakcione ravnoteže, (b) već ostvaren napredak u razvoju vodoničnih i kiseoničnih membrana.

Nameće se pitanje upoređivanja ovih sistema: jednomembranski reaktor u kojem je membrana propustljiva prema vodoniku ili prema kiseoniku i dvomembranski sistem gde je jedna membrana propustljiva prema vodoniku a druga prema kiseoniku.

Jednomembranski sistem za razlaganja vode, gde je membrana propustljiva prema kiseoniku, je ekstenzivno teorijski i eksperimentalno obrađivan 70-ih i 80-ih godina ovog veka [11], [12], [18], [34], [50], [51], [85], [86] i u novije vreme [79], [80]. Zaključak ovih ispitivanja je da se relativno nezadovoljavajuće konverzije dobijaju uprkos rigoroznim procesnim uslovima (visoka temperatura, nizak pritisak). Pri tome je dvomembranski reaktor spomenut samo kao teorijska mogućnost [12]. Voda je vrlo stabilno jedinjenje i ovaj proces direktnog termičkog razlaganja vode (termoliza) je potrebno voditi na izuzetno visokim temperaturama što povlači problem kako energetske efikasnosti procesa tako i izbora odgovarajućih membranskih i konstrukcionih materijala.

Praktičan značaj efikasnog razlaganja vode je u dobijanju čistog goriva, vodonika. Verovatno najpoznatiji ovakav proces je elektroliza vode gde se razlaganje vode vrši električnom energijom. Međutim, u današnje vreme se električna energija uglavnom proizvodi pomoću fosilnih i nuklearnih goriva koji predstavljaju velike zagađivače. U navedenim radovima se, kao čista energija, predlaže korišćenje koncentrisane sunčeve energije za postizanje visokih temperatura u membranskim reaktorima.

Predmet ovog rada je:

- nastavak izotermske analize jedno i dvomembranskih procesa, koja je bila predmet magistarskog rada [105] i objavljenih radova [15], [142] kao osnove razvoja matematičkih modela i računskih metoda, za projektovanje i simulaciju različitih membranskih konfiguracija i analizu njihove tehničke efikasnosti,
- razvoj neizotermnog modela neophodnog pri simulaciji izrazito egzotermnih ili endotermnih procesa i analiza uticaja relevantnih parametara na performanse neizotermnog reaktora,
- teorijska (računarska) analiza performansi dvomembranskog reaktora za direktnu termičku disocijaciju (termolizu) vode, kao odabranog konkretnog procesa,



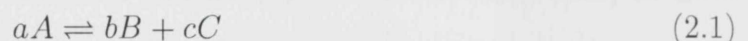


## 2

# Izotermska analiza membranskih reaktora

## 2.1 Model

Membranski reaktori od interesa u ovom radu, koriste membrane kao separacione medijume tako da se, principijelno, u reaktoru mogu razlikovati dve zone razdvojene membranom. Uobičajeno je da se jedna zona zove reakciona zona a druga separaciona zona. Ova podela podrazumeva da se u reakcionoj zoni odvija reakcija, a komponente reakcione smeše se transportuju (permeiraju) kroz membranu u separacionu zonu. Međutim, kako se hemijske reakcije mogu odvijati u obe zone, za reakcije u gasnoj fazi će se reakcionom zonom podrazumevati zona sa većim ukupnim pritiskom. Povratna hemijska reakcija:



koja se odvija u reakcionoj zoni jedno i dvomembranskog reaktora (slika 2.1:) je razmatrana u magistarskom radu [105]. Ova jednačina se može posmatrati se posmatrati kao specijalan slučaj uopštene jednačine:

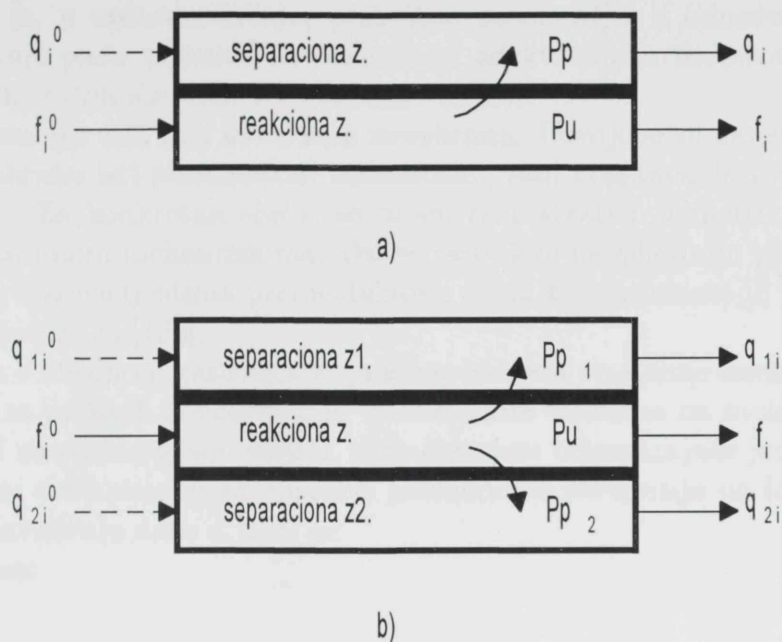
$$\sum_{i=1}^n \nu_i A_i = 0 \quad (2.2)$$

Pri tom su  $\nu_i$  ( $i = 1, \dots, n$ ) stehiometrijski koeficijenti komponenata reakcione smeše koji su negativni za reaktante, pozitivni za produkte i jednaki nuli za inerte, dok su  $A_i$  komponente reakcione smeše. Iz jednačina (2.1) i (2.2) sledi da je reaktant  $A$  komponenta 1 ( $\nu_1 = -a$ ) produkt  $B$  je komponenta 2 ( $\nu_2 = b$ ) i produkt  $C$  je komponenta 3 ( $\nu_3 = c$ ). Kao produkt 4 je smatran eventualno prisutan inert ( $\nu_4 = 0$ ).

Usvojene aproksimacije pri formulaciji izotermnog, stacionarnog modela namenjenog generalnoj analizi performansi jedno i dvomembranske konfiguracije su:

- Elementarni reakcioni mehanizam
- Hemijska reakcija se odvija samo u reakcionoj zoni
- Strujanje sa idealnim mešanjem ili sa idealnim potiskivanjem (klipni tok) u reakcionoj i separacionim zonama





Slika 2.1: a) jednomembranski reaktor b) dvomembranski reaktor

- Zanimaren pad pritiska u reakcionoj i separacionim zonama
- Simetričnost (homogenost) membrana
- Permeabilnosti komponenata u smeši su jednake permeabilnosti čistih komponenata i ne zavise od pritiska
- Komponente reakcione smeše su u idealnom gasnom stanju
- Pogonska sila permeacije neke komponente je jednaka razlici stepena njenih parcijalnih pritisaka sa raznih strana membrane:  $P_{II}^m - P_I^m$ . Ako drugačije nije naglašeno, biće razmatran linearan slučaj tj. eksponent parcijalnih pritisaka je  $m = 1$

Izabran je elementarni reakcioni mehanizam, u cilju uopštene nalize, ali treba reći da razvijen model nije limitiran ovim ograničenjem i dozvoljava inkorporaciju konkretnog, neelementarnog, mehanizma, tj. kinetičkog modela.

Iako se podrazumeva reakcija samo u reakcionoj zoni, model se može, po potrebi, proširiti uključivanjem reakcionog člana u jednačinama za separacione zone

Izabrani su idealni modeli strujanja: idealno mešanje i idealno potiskivanje (odsustvo podužne difuzije). Kako su ciljevi rada generalni zaključci, uključivanje difuzivnih tokova u membranskom reaktoru nije od primarnog interesa. Sa druge strane, modelovanje membranskih reaktora uključivanjem difuzionih efekata [83], pokazalo je da su oni značajni samo u slučaju membrana sa visokim permeacionim fluksom. Konačno, s obzirom da se režimi idealnog idealnog potiskivanja i idealnog mešanja mogu smatrati ekstremnim slučajevima strujanja sa podužnom difuzijom (odsustvo difuzije - mešanja i potpuno mešanje), interpolacijom između rezultata dobijenih za idealne režime moguće je proceniti ponašanje sistema sa režimom proticanja sa podužnom difuzijom.

Pad pritiska je, u opštem slučaju, praktično zanemarljiv u odnosu na ukupan pritisak. Uključivanje pada pritiska, ako doprinosi adekvatnijem modelovanju konkretnih membransko reaktorskih sistema, lako se može izvesti.

Slična konstatacija važi i za izbor tipa membrana. Usvojene su simetrične membrane gde je kroz membranu isti permeacioni mehanizam, radi uopštavanja i pojednostavljenja teorijske analize. Za konkretan slučaj se mogu razmatrati i asimetrične membrane sa različitim permeacionim mehanizmima, ako se raspolaze neophodnim parametrima.

Pretpostavka o koeficijentima permeabilnosti čistih komponenata je potvrđena nizom eksperimentalnih analiza [105].

Pretpostavka o idealnom gasnom stanju komponenata reakcione smeše omogućuje jednostavan prelaz sa molskih koncentracija u kinetičkim izrazima na molske udele. Model se može proširiti na realnu gasnu smešu, uključivanjem odgovarajuće jednačine stanja.

Bezdimenzioni oblik sistema algebarskih jednačina za **strujanje uz idealno mešanje** čije je potpuno izvođenje dato u [105] je:

reakciona zona:

$$F_i = F_i^0 + Da \left[ \nu_i f r - \sum_{j=1}^m \varphi_j \alpha_{ji} (x_i - Pr_j y_{ji}) \right]; \quad \begin{array}{l} i = 1, \dots, n \\ m = 1 \text{ za jednomem.} \\ m = 2 \text{ za dvomem.} \end{array} \quad (2.3)$$

separacione zone:

$$Q_{ji} = Q_{ji}^0 + Da [\varphi_j \alpha_{ji} (x_i - Pr_j y_{ji})]; \quad \begin{array}{l} i = 1, \dots, n \\ j = 1 \text{ za jednomem.} \\ j = 1, 2 \text{ za dvomem.} \end{array} \quad (2.4)$$

Pod uslovom da su poznati ulazni molski protoci komponenata, prikazani sistem predstavlja  $n \times (m + 1)$  algebarskih jednačina sa  $n \times (m + 1)$  nepoznatih: bezdimenzioni molski protoci komponenata na izlazu iz reakcione zone,  $F_i$  i separacionih zona,  $Q_{ji}$ :

$$F_i = \frac{f_i}{f_1^0}; \quad Q_{ji} = \frac{q_{ji}}{f_1^0} \quad (2.5)$$

Za bezdimenzione molske protoke na ulazu zona  $F_i^0$  i  $Q_{ji}^0$  u jednačinama (2.3) i (2.4) figurišu molski protoci na ulazu reakcione  $f_i^0$  i separacionih zona  $q_{ji}^0$ , gde je  $f_1^0$  molski protok reaktanta na ulazu reakcione zone. Molski udeli komponenata na izlazu reakcione  $x_i$  i separacionih zona  $y_{ji}$  su:

$$x_i = \frac{F_i}{\sum_i F_i}; \quad y_i = \frac{Q_{ji}}{\sum_i Q_{ji}} \quad (2.6)$$

Bezdimenzionalne grupe koje figurišu u jednačinama (2.3) i (2.4) su:

$Da$  - Damköhler-ov broj koji predstavlja odnos maksimalne brzine razlaganja reaktanta  $A$  i molskog protoka reaktanta na ulazu reakcione zone

$$Da = \frac{V k P u^{-\nu_1}}{f_1^0} \quad (2.7)$$



$\varphi_j$  - predstavlja odnos maksimalnog molskog protoka komponente sa najvećom permeabilnošću kroz datu membranu ukupne površine  $A_j^*$  i maksimalne brzine razlaganja reaktanta  $A$  (u daljem tekstu „odnos brzina“)

$$\varphi_j = \frac{A_j^* P e_j P u^{1+\nu_i}}{V k \delta_j} \quad (2.8)$$

$\alpha_{ji}$  - permselektivnost membrane za datu komponentu predstavlja odnos permeabilnosti komponente  $P_{ji}$  i najveće permeabilnosti za datu smešu  $P e_j$  pri čemu je vrednost permselektivnosti  $0 < \alpha_{ji} \leq 1$ .

$$\alpha_{ji} = \frac{P_{ji}}{P e_j} \quad (2.9)$$

$P r_j$  - predstavlja odnos pritiska u separacionoj  $P p_j$  i reakcionoj zoni  $P u$ .

$$P r_j = \frac{P p_j}{P u} \quad (2.10)$$

$f r$  - bezdimenziona funkcija brzine reakcije, gde je za elementarnu reakciju datu izrazom (2.1) u formi (2.2):

$$f r = x_1^{-\nu_1} - \frac{x_2^{\nu_2} x_3^{\nu_3}}{K e} \quad (2.11)$$

pri čemu se podrazumeva da su komponente reakcione smeše u idealnom gasnom stanju pa je veza parcijalnih pritiska  $P_i$  molskih udela  $x_i$  i koncentracija komponenta  $C_i$  u reakcionoj zoni data izrazom  $P_i = P u x_i = C_i R T$ . Konstante brzine razlaganja reaktanta  $k$  i konstanta ravnoteže reakcije  $K e$ , koje figurišu u izrazima (2.7), (2.9) i (2.11) su date izrazima

$$k = \frac{k_{+1}}{(R T)^{-\nu_1}} ; K e = \frac{K}{\left(\frac{P u}{R T}\right)^{\sum_i \nu_i}} \quad (2.12)$$

gde su  $k_{+1}$  i  $K$  konstanta brzine razlaganja i konstanta hemijske ravnoteže reakcije izražene preko molskih koncentracija učesnika.

Bezdimenzioni oblik sistema običnih diferencijalnih jednačina za **strujanje sa idealnim potiskivanjem** [105] je sledeći:

reakciona zona:

$$\frac{dF_i}{ds} = D a \left[ \nu_i f r - \sum_{j=1}^m \varphi_j \alpha_{ji} (x_i - P r_j y_{ji}) \right] ; \begin{array}{l} i = 1, \dots, n \\ m = 1 \text{ za jednomem.} \\ m = 2 \text{ za dvomem.} \end{array} \quad (2.13)$$

separaciona zona:

$$\frac{dQ_{ji}}{ds} = \lambda D a [\varphi_j \alpha_{ji} (x_i - P r_j y_{ji})] ; \begin{array}{l} i = 1, \dots, n \\ j = 1 \text{ za jednomem.} \\ j = 1, 2 \text{ za dvomem.} \end{array} \quad (2.14)$$

$$\lambda = \begin{cases} 1 & \text{za istostrujni} \\ -1 & \text{za suprotnostrujni} \end{cases}$$

gde su bezdimenzioni molski protoci u zonama funkcije bezdimenzione površine referentne membrane ( $F_i(s)$ ,  $Q_{ji}(s)$ ;  $s = \text{aktuelna / ukupna površina} = A_1/A_1^*$ ). Pro tome su pretpostavljene linearne zavisnosti zapremine reakcione zone  $V$  i površina membrana  $A_j$ . Granični uslovi su:

- istostrujni tok:

$$s = 0; \quad \begin{matrix} F_i(0) = F_i^0 \\ Q_{ji}(0) = Q_{ji}^0 \end{matrix} \quad (2.15)$$

- suprotnostrujni tok

$$\begin{matrix} s = 0 \\ s = 1 \end{matrix}; \quad \begin{matrix} F_i(0) = F_i^0 \\ Q_{ji}(0) = Q_{ji}^0 \end{matrix} \quad (2.16)$$

## 2.2 Analitičko poređenje jedno i dvomembranskog reaktora

Poređenje jedno i dvomembranskog reaktora se u magistarskom radu [105] zasnivalo na numeričkoj analizi prezentovanih modela. U radu [106] je prikazano poređenje jedno i dvomembranski reaktora analitičkim putem, za granične slučajeve parametara ( $Da$ ,  $\varphi$ ,  $Pr$ ,  $fr$  itd.) pojednostavljenog modela idealnog mešanja. Pri tome su komponentni protoci modela (2.3) i (2.4) izraženi preko ukupnih protoka i molskih udela komponenata, odnosno:

$$Lu = \sum_{i=1}^n f_i; \quad Lu^0 = \sum_{i=1}^n f_i^0; \quad Lp_j = \sum_{i=1}^n q_{ji}; \quad (j = 1, \dots, n) \quad (2.17)$$

$Lu$ ,  $Lu^0$  i  $Lp_j$  su ukupni molski protoci na izlazu reakcione zone, na ulazu reakcione zone i na izlazima separacionih zona, respektivno. Pri tome se razmatra slučaj nultih protoka na ulazu separacionih zona,  $q_j^0 = 0$ .

Ako izrazimo bezdimenzione ukupne molske protoke,  $\Phi$  i  $\Phi'_j$  ( $j = 1, \dots, m$ ) u zonama kao:

$$\Phi = \frac{Lu}{Lu^0}; \quad \Phi'_j = \frac{Lp_j}{Lu^0}; \quad (j = 1, \dots, m) \quad (2.18)$$

tada se transformacijom jednačina (2.3) i (2.4) dobijaju sledeći izrazi za model idealnog mešanja:

reakciona zana:

$$x_i = \frac{1}{\Phi} \left\{ x_i^0 + Da x_1^0 \left[ \nu_i fr - \sum_{j=1}^m \varphi_j \alpha_{ji} (x_i - Pr_j y_{ji}) \right] \right\}; \quad i = 1, \dots, n \quad (2.19)$$

separacione zone:

$$y_{ji} = \frac{Da x_1^0}{\Phi'_j} [\varphi_j \alpha_{ji} (x_i - Pr_j y_{ji})] \quad \begin{array}{l} i = 1, \dots, n \\ j = 1, \dots, m \end{array} \quad (2.20)$$

pri čemu su sumacione jednačine za molske udele:

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1; \sum_{i=1}^n y_{ji} = 1; \quad (j = 1, \dots, m) \quad (2.21)$$

Konverzija reaktanta  $X$  je:

$$X = \frac{Lu^0 x_1^0 - Lu x_1 - \sum_{j=1}^m Lp_j y_{j1}}{Lu^0 x_1^0} = 1 - \frac{\Phi x_1 - \sum_{j=1}^m \Phi'_j y_{j1}}{x_1^0} \quad (2.22)$$

Iz jednačine (2.19) sledi

$$1 - \frac{\Phi x_1}{x_1^0} = -\nu_1 fr Da + Da \sum_{j=1}^m \varphi_j \alpha_{ji} (x_i - Pr_j y_{ji}) \quad (2.23)$$

dok iz jednačine (2.20) je

$$\frac{\sum_{j=1}^m \Phi'_j y_{j1}}{x_1^0} = Da \sum_{j=1}^m \varphi_j \alpha_{ji} (x_i - Pr_j y_{ji}) \quad (2.24)$$

pa jednačina (2.22), za konverziju reaktanta  $X$  daje:

$$X = -\nu_1 Da fr \quad (2.25)$$

Za specijalan slučaj kada su:

- stehiometrijski koeficijenti razmatrane reakcije (2.3),  $\nu_1 = -1; \nu_2 = 1; \nu_3 = 1$
- napoj u reakcionoj zoni čist reaktant  $x_1^0 = 1, x_2^0 = 0, x_3^0 = 0$
- pritisak u separacionim zonama približno jednak nuli  $Pr_j \cong 0$  (maksimalan permeacioni fluks)

tada je konverzija reaktanta

$$X = Da fr \quad (2.26)$$

a jednačine (2.19) i (2.20) postaju

$$x_i = \frac{1}{\Phi} \left[ x_i^0 + Da \left( \nu_i fr - \sum_{j=1}^m \varphi_j \alpha_{ji} x_i \right) \right]; \quad i = 1, \dots, n \quad (2.27)$$

$$y_{ji} = \frac{Da \varphi_j \alpha_{ji} x_i}{\Phi'_j} \quad \begin{array}{l} i = 1, \dots, n \\ j = 1, \dots, m \end{array} \quad (2.28)$$



U cilju poređenja jedno i dvomembranske konfiguracije usvojeno je da su odnosi brzina u sledećoj relaciji:

$$\varphi/2 = \varphi_1 = \varphi_2 \quad (2.29)$$

kao i da su membrane reversno permselektivne prema produktima pri čemu su permselektivnosti reaktanata jednake za obe konfiguracije

$$\alpha_1 = \alpha_{11} = \alpha_{21} \quad (2.30)$$

$$\alpha_2 = \alpha_{12} = \alpha_{23}$$

$$\alpha_3 = \alpha_{13} = \alpha_{32}$$

u jednačinama (2.29) i (2.30) indeks membrane je izostavljen za jednomembransku konfiguraciju. Pri tome, ako izaberemo da jedan od produkata (što najviše ima smisla) ima najveću permselektivnost za jednomembranski reaktor, recimo komponenta 2:

$$\alpha_2 = 1 \geq \alpha_3 \quad (2.31)$$

Iz prethodnog se lako može zaključiti da se veza molskih udela produkata može predstaviti izrazom

$$x_3 = \frac{x_2}{\mathbf{a}} \quad (2.32)$$

gde je  $\mathbf{a}$  - nepoznati parametar čija je vrednost  $x_2 \leq \mathbf{a} \leq 1$ . Ako je  $\mathbf{a} = 1$  tada je permeabilnost produkata jednaka što je uvek slučaj kod dvomembranskog reaktora.

Ako je *Damköhler*-ov broj, *Da* dovoljno velik, tada je reakciona funkcija *fr* približno jednaka nuli, što se sledi iz izraza za konverziju (2.26),

$$fr = x_1 - \frac{x_2 x_3}{Ke} \cong 0 \quad (2.33)$$

Jednačine (2.21), (2.32) i (2.33) daju sledeću kvadratnu jednačinu za molski udeo reaktanta u reakcionoj zoni  $x_1$ :

$$x_1^2 - \left[ 2 + \frac{(1 + \mathbf{a})^2}{\mathbf{a}} Ke \right] x_1 + 1 = 0 \quad (2.34)$$

čije pozitivno rešenje u opsegu  $[0, 1]$  predstavlja molski udeo reaktanta. Tako za jednomembranski reaktor je  $x_1^I$ :

$$x_1^I = 1 + \frac{1}{2} \left\{ \frac{(1 + \mathbf{a})^2}{\mathbf{a}} Ke - \sqrt{\left[ 2 + \frac{(1 + \mathbf{a})^2}{\mathbf{a}} Ke \right]^2 - 4} \right\} \quad (2.35)$$

Molski udeo reaktanta za dvomembranski reaktor,  $x_1^{II}$  se dobija uz  $\mathbf{a} = 1$  iz prethodne jednačine:

$$x_1^{II} = 1 + 2 \left[ Ke - \sqrt{Ke(1 + Ke)} \right] \quad (2.36)$$

Ako iz sume jednačina (2.27) za sve komponente izrazimo *Da fr*, iz (2.26) dobijamo konverziju reaktanta:

$$X^I = \Phi^I - 1 + Da \varphi \sum_{i=1}^3 \alpha_i x_i^I \quad (2.37)$$

$$X^{II} = \Phi^{II} - 1 + \frac{Da \varphi}{2} \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^3 \alpha_{ji} x_i^{II} \quad (2.38)$$

Nepoznati parametar  $\mathbf{a}$ , (2.32) za jednomembranski reaktor se dobija pomoću jednačine (2.27) uz  $fr = 0$  (2.33):

$$\mathbf{a} = \frac{x_2^I}{x_3^I} = \frac{\Phi^I + Da \varphi \alpha_3}{\Phi^I + Da \varphi} \quad (2.39)$$

Pod uslovima reakcione ravnoteže  $fr \cong 0$  u reakcionoj zoni, tj. veliko  $Da$  i konačnu vrednost  $\varphi$ , iz (2.39) sledi:

$$\mathbf{a} = \alpha_3 \quad (2.40)$$

Kako je fluks kroz membranu maksimalan ( $Pr_j \cong 0$ ) za  $\varphi$  dovoljno veliko se bezdimenzioni protoci  $\Phi^I$  i  $\Phi^{II}$  na izlazu reakcione zone približavaju nuli, pa se iz (2.37) i (2.38) (uz reversnu permselektivnost (2.30)) za razliku  $X^{II} - X^I$  dobija:

$$X^{II} - X^I = Da \left[ \frac{\varphi}{2} (\alpha_1 x_1^{II} + \alpha_2 x_2^{II} + \alpha_3 x_3^{II}) + \frac{\varphi}{2} (\alpha_1 x_1^{II} + \alpha_3 x_1^{II} + \alpha_2 x_1^{II}) \right] - Da \varphi (\alpha_1 x_1^I + \alpha_2 x_2^I + \alpha_3 x_3^I) \quad (2.41)$$

Konačno, uzevši u obzir jednačine (2.32) i (2.40) kao i sumacione jednačine (2.21) iz prethodnih jednačina dobijamo analitički kriterijum za upoređenje konverziona efikasnosti jedno i dvomembranskog reaktora:

$$\Delta = \frac{X_R^{II} - X_R^I}{Da \varphi} = \frac{1}{Xe} \left[ \alpha_1 (x_1^{II} - x_1^I) + \frac{1 + \alpha_3}{2} (1 - x_1^{II}) - \frac{2\alpha_3}{1 + \alpha_3} (1 - x_1^I) \right] \quad (2.42)$$

gde je  $Xe$  termodinamička ravnotežna konverzija i  $X_R$  je odnos ostvarene konverzije u membranskom reaktoru i ravnotežne konverzije:

$$X_R = \frac{X}{Xe} \quad (2.43)$$

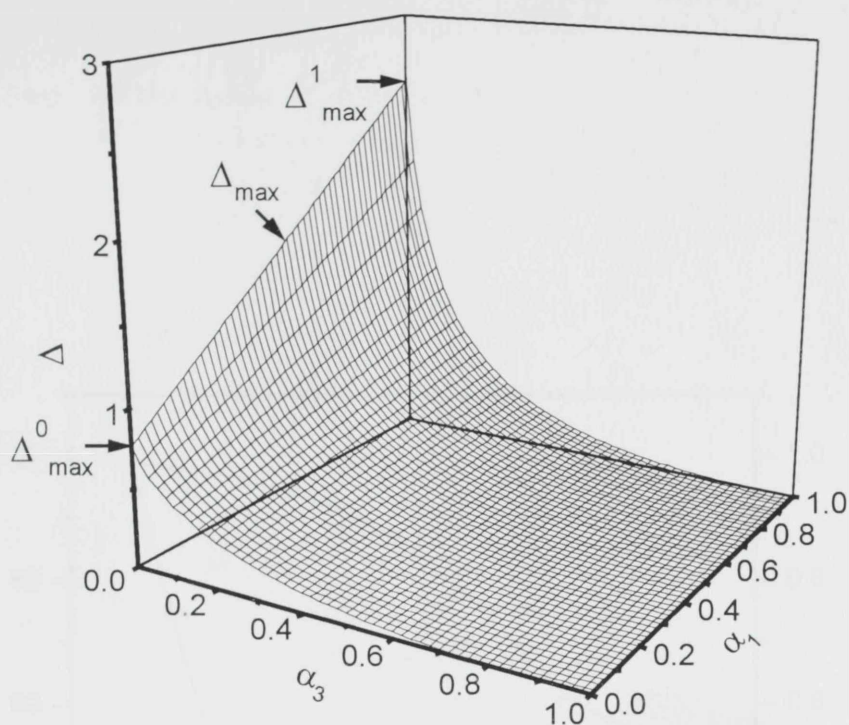
Iz jednačine (2.35) uz  $\mathbf{a} = \alpha_3$  sledi:

$$\lim_{\alpha_3 \rightarrow 0} x_1^I = 0 \quad (2.44)$$

odnosno

$$\Delta_{\max} = \lim_{\alpha_3 \rightarrow 0} \Delta = \frac{1}{Xe} \left[ \left( \alpha_1 - \frac{1}{2} \right) x_1^{II} + \frac{1}{2} \right] \quad (2.45)$$

$\Delta$  i  $\Delta_{\max}$  su linearne funkcija po  $\alpha_1$  sa pozitivnim nagibom. Za donju i gornju maksimalnu vrednost koje odgovaraju  $\alpha_1 = 0$  i  $\alpha_1 = 1$ , respektivno dobijamo:

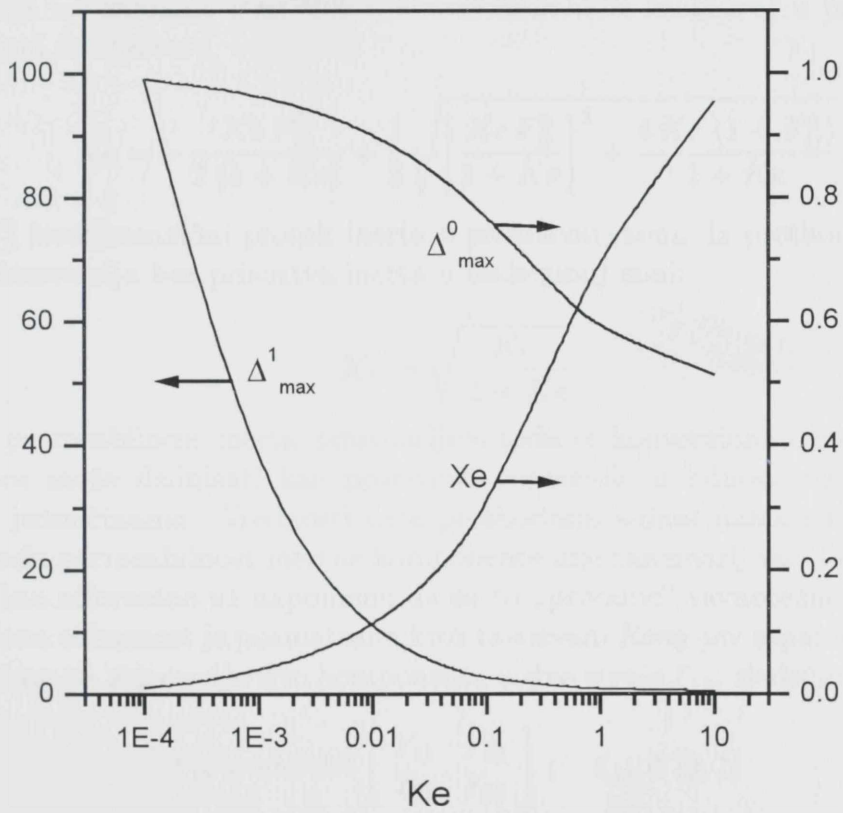
Slika 2.2: Poređenje jedno dvomembranskog reaktora ( $Ke = 0.1$ )

$$\Delta_{\max} = \begin{cases} 1 + Ke - \sqrt{Ke(1 + Ke)} = \Delta_{\max}^0; & \text{za } \alpha_1 = 0 \\ (1 + Ke) \left[ \sqrt{\frac{1+Ke}{Ke}} - 1 \right] = \Delta_{\max}^1; & \text{za } \alpha_1 = 1 \end{cases} \quad (2.46)$$

### 2.2.1 Diskusija

Kao što se vidi na slikama 2.2: i 2.3:, **funkcija  $\Delta$  je uvek pozitivna** za dozvoljene vrednosti parametara  $Ke$ ,  $\alpha_1$  i  $\alpha_3$ . Sa dvodimenzionalnog prikaza na slici 2.2: vidi se da je  $\Delta$  **rastuća funkcija od  $\alpha_1$  a opadajuća od  $\alpha_3$** . Dakle, prednost dvomembranskog u odnosu na jednomembranski reaktor je izraženija ukoliko su membrane propustljivije za reaktant (veće  $\alpha_1$ ) i ukoliko je manja permselektivnost sporijeg produkta,  $\alpha_3$ . Maksimalna razlika konverzije efikasnosti  $\Delta_{\max}$  (2.45) je data pravom u preseku površi  $\Delta$  i ravni  $\alpha_3 = 0$ .

Što se **uticaja ravnotežne konstante  $Ke$  tiče**, kao što se moglo i očekivati, ukoliko je **manja njena vrednost** utoliko je **prednost dvomembranskog reaktora značajnija**, što se jasno vidi sa slike 2.3:.



Slika 2.3: Uticaj konstante ravnoteže na maksimalnu razliku konverzije efikasnosti  $\Delta_{max}$



### 2.3 Uticaj hidrodinamike i prisustva inertnih komponenta na performanse membranskog reaktora

Ovo poglavlje predstavlja nastavak uporedne analize jedno i dvomembranskih reaktora, objavljen u radu [107]. Razmatra se uticaj načina strujanja (modeli idealno potiskivanje i idealno mešanje) na performanse reaktora, odnosno na konverzionu i separacionu efikasnost. U reaktoru se odvija povratna reakcija:



pa su stehiometrijski koeficijenti:  $\nu_1 = -1$ ,  $\nu_2 = 1$ ,  $\nu_3 = 1$ . Za ravnotežnu konverziju (konverzija maksimalno dostiživa u konvencionalnom reaktoru) u prisustvu inerta u reakcionoj zoni dobija se:

$$X_e = -\frac{Ke F_D^0}{2(1+Ke)} + \frac{1}{2} \sqrt{\left[ \frac{Ke F_D^0}{1+Ke} \right]^2 + \frac{4Ke(1+F_D^0)}{1+Ke}} \quad (2.48)$$

gde je  $F_D^0$  bezdimenzioni protok inerta u reakcionoj zoni. Iz prethodne jednačine je ravnotežna konverzija bez prisustva inerta u reakcionoj zoni:

$$X_e = \sqrt{\frac{Ke}{1+Ke}} \quad (2.49)$$

Kada je permeabilnost inerta zanemarljiva tada se konverzionu efikasnost membranskog reaktora može definisati kao povećanje konverzije u odnosu na konverziju datu prethodnim jednačinama. Vrednosti date prethodnim jednačinama su diskutabilne kao referentne kada permeabilnost inertne komponente nije zanemarljiva. Tada se one takođe mogu uzeti kao referentne uz napomenu da su to „prividne” ravnotežne konverzije.

Separaciona efikasnost je posmatrana kroz takozvani *Rony*-jev separacioni indeks [105] koji je definisan za separaciju dve komponente u dve struje  $\xi_{12}$ , sledećim izrazom:

$$\xi_{12} = \text{abs det} \begin{bmatrix} Y_{11} & Y_{12} \\ Y_{21} & Y_{22} \end{bmatrix}; \quad \xi_{12} \in [0, 1] \quad (2.50)$$

gde su takozvani segregacioni faktori  $Y_{ij}$  definisani preko molskih protoka komponenti u prvoj  $f_i$  ( $i = 1, 2$ ;  $j = 1$ ) i drugoj struji  $q_i$  ( $i = 1, 2$ ;  $j = 2$ )

$$Y_{ij} = \begin{cases} q_i / (f_i + q_i), & j = 1, \\ f_i / (f_i + q_i), & j = 2, \end{cases} \quad i = 1, 2 \quad (2.51)$$

Kako su u posmatranom sistemu prisutne tri komponente, i dve struje u jednomembranskom a tri struje u dvomembranskom reaktoru, uvešćemo kvazikomponente i kvazistruje. Kao prva kvazikomponenta može se posmatrati reaktant a kao druga kvazikomponenta produkti. Prva kvazistruja je izlaz iz reakcione zone dok je druga kvazistruja izlaz iz separacione zone kod jednomembranskog reaktora i zbir obe struje iz separacionih zona kod dvomembranskog reaktora. Komponente segregacionih faktora se mogu napisati u funkciji bezdimenzionih molskih protoka reakcione zone  $F_i$  i separacionih zona  $Q_{ij}$  kao



$$q_1 = \sum_{k=1}^m Q_{k1}, \quad q_2 = \sum_{k=1}^m \sum_{i=2}^3 Q_{ki}, \quad \begin{array}{l} m = 1, \text{ za jednomem.} \\ m = 2, \text{ za dvomem.} \end{array} \quad (2.52)$$

$$f_1 = F_1, \quad f_2 = \sum_{i=2}^3 F_i \quad (2.53)$$

Rezultat predstavlja separacioni indeks reaktant-produkti,  $\xi_{rp}$  i ima jediničnu vrednost kada su reaktant i produkti potpuno separisani.

### 2.3.1 Rezultati i diskusija

Pri interpretaciji rezultata simulacije treba imati u vidu sledeće reakcione i separacione karakteristike membranskih reaktora. Najveća konverzionna efikasnost se postiže kada su uslovi u reakcionoj zoni bliski ravnotežnim. „Ravnotežni režim” je posebno pogodan u slučaju membrana propustljivih prema reaktantu jer minimizuje „gubitak” reaktanta. Pomeranju ravnoteže doprinosi odstranjivanje produkata iz reakcione zone a smanjuje ga gubitak reaktanta iz reakcione zone. Što se separacione efikasnosti tiče, najefikasniji način strujanja za jednomembranske separatore (permeatore) je suprotnostrujni tok dok je najmanje efikasno idealno mešanje. Za dvomembranske permeatore, međutim, efikasnost zavisi od kombinacija procesnih parametara [105]. Dalje, konvencionalni reaktor sa klipnim tokom ima prednost, u smislu konverzije, u odnosu na idealno mešanje. Performanse membranskih reaktora su rezultat interakcije hemijske reakcije i permeacije komponenata. Tako, blizu ulaza u reakcionu zonu kod istostrujnog toka je izražen gubitak reaktanta iz reakcione zone dok je kod suprotnostrujnog toka moguća povratna permeacija produkata iz separacione u reakcionu zonu.

Simulacija je izvršena za slučaj kada je napojni tok (ulaz u reakcionu zonu) čist reaktant, kao najnepovoljniji u smislu gubitka reaktanta iz reakcione zone. Takođe je razmatran uticaj protoka inerta u reakcionu i separacione zone.

Da bi se obezbedila mogućnost komparativne analize performansi jedno i dvomembranskog reaktora usvojene su sledeće relacije između promenljivih modela:

$$Pr = Pr_1 = Pr_2 \quad (2.54)$$

kao i relacije usvojene pri analitičkom poređenju jedno i dvomembranskog reaktora, jednačine (2.29) i (2.30). Jednačina (2.30) predstavlja uslov reversne permselektivnosti za dve membrane kod dvomembranskog reaktora (prvi produkt je „najbrža” komponenta za prvu membranu i drugi produkt je „najbrža” komponenta za drugu membranu). Takođe je usvojeno da su permselektivnosti „sporijeg” produkta jednake za obe membrane. Permselektivnosti reaktanta za obe membrane dvomembranskog reaktora su iste kao i za membranu jednomembranskog reaktora. Treba primetiti da jednakost permselektivnosti komponenata ne podrazumeva i jednakost njihovih permeabilnosti.

U prisustvu inerta potrebno je takođe pretpostaviti:

$$1/2 Q_4 = Q_{14} = Q_{24}$$



Dva slučaja su razmatrana. Slučaj I, gde je reaktant „najsporija” permeaciona komponenta i Slučaj II, gde je permeabilnost reaktanta veća od permeabilnosti jednog od produkata, odnosno:

Slučaj I:  $Pe_1 < Pe_2 \leq Pe_3$  ili  $Pe_1 < Pe_3 \leq Pe_2$

Slučaj II:  $Pe_3 \leq Pe_1 < Pe_2$  ili  $Pe_2 \leq Pe_1 < Pe_3$

Na slikama 2.4: ,2.5: ,2.6: prikazan je uticaj odnosa brzina na konverzionu efikasnost membranskih reaktora. U svim primerima je simulacija izvršena do skoro potpunog iscrpljenja reakcione smeše (nulti ukupan protok u reakcionoj zoni). Na slici 2.4: je prikazana konverzionna efikasnost jedno i dvomembranskog reaktora za maksimalan permeacioni fluks ( $Pr = 0$ ). Očigledna je prednost dvomembranske konfiguracije i za idealno mešanje (IM) i za klipni tok (KT) pri čemu je ona izraženija pri većim odnosima brzina. Uopšte uzevši, simulacijom je pokazano da je dvomembranska konfiguracija pri strujanju sa idealnim mešanjem (IM) uvek efikasnija od jednomembranske, što je u skladu sa analitičkim dokazom iz prethodnog poglavlja. Što se klipnog toka (KT) tiče, stostrujni (IT) ili suprotnostrujni tok (ST) mogu da uslove prednost jednomembranske u odnosu na dvomembransku konfiguraciju (slika 2.6:) za reakciju sa velikim vrednostima ravnotežne konstante,  $Ke$  i Slučaj II. Međutim, treba reći da primena reaktora sa membranama značajno propustljivim za reaktant (Slučaj II) nema opravdanja za reakcije koje karakterišu visoke vrednosti ravnotežne konstante.

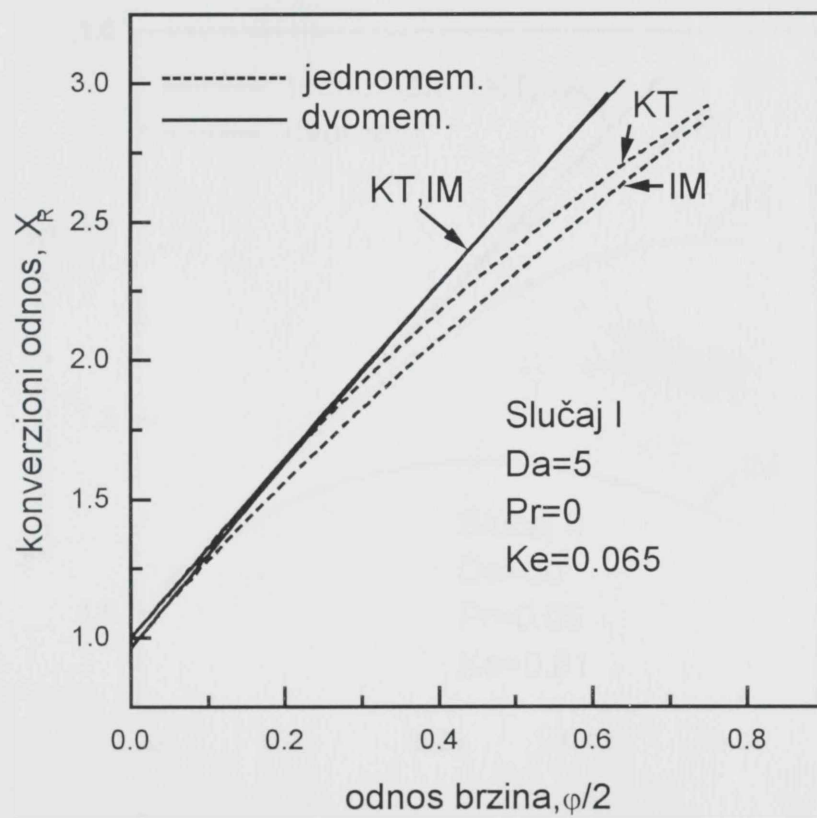
Sa slike 2.4: se vidi da kod jednomembranskog reaktora, efekat hidrodinamičkog modela nije izražen kada je reaktant najsporija komponenta (Slučaj I). Za Slučaj II suprotnostrujni tok je najefikasniji, naročito za visoke vrednosti odnosa brzina,  $\varphi$ , što se može objasniti veoma izraženim gubitkom reaktanta iz reakcione zone kod istostrujnog toka (slike 2.5: ,2.6:).

Kod dvomembranskog reaktora nije zapažena izraženija razlika između različitih načina strujanja za Slučaj I. Kada je u pitanju Slučaj II klipni tok je efikasniji za niže vrednosti odnosa brzina, dok idealno mešanje može biti efikasnije za veće  $\varphi$  (slika 2.6:). To se može objasniti na sledeći način. Kod klipnog toka, za niže vrednosti odnosa brzina su izraženije njegove pozitivne reakcione karakteristike, dok za veće vrednosti odnosa brzina preovlađava negativan efekat gubitka reaktanta i povratne permeacije koji favorizuje povratnu reakciju.

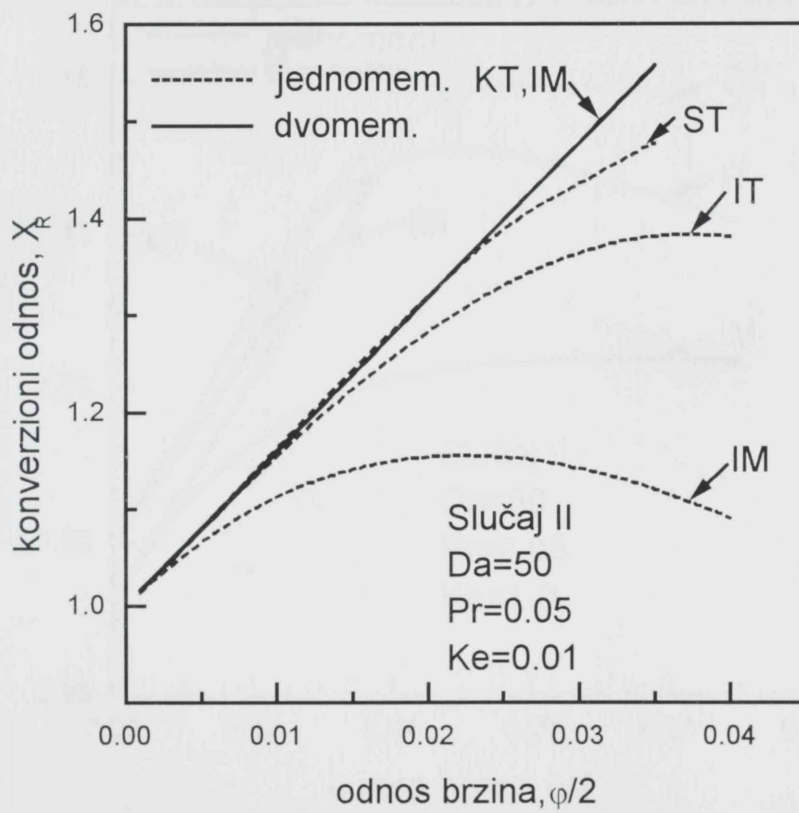
U Slučaju II (slike 2.5:, 2.6:) se zapaža postojanje maksimuma konverzionog odnosa za jednomembranski reaktor. Konverzioni odnos opada usled visoke permeabilnosti reaktanta, koja favorizuje povratnu reakciju i smanjenje konverzije. Kod dvomembranskog reaktora, konverzioni odnos stalno raste i najveći je pri potpunom iscrpljenju reakcione smeše.

Separaciona efikasnost separacije reaktant-produkti je prikazana na slici 2.7:.. Kao što je već primećeno u radu [142] postoje maksimumi indeksa separacije za obe konfiguracije. Pri tome je dvomembranski reaktor efikasniji, u smislu separacije, za niže vrednosti odnosa brzina. Kod jednomembranskog reaktora je separaciona efikasnost (nasuprot konverzionoj) najveća za idealno mešanje (IM). Za dvomembranski reaktor, uticaj načina strujanja na efikasnost separacije reaktant-produkti nije značajan. Pri analizi separacione efikasnosti u radu [142] uvedeni su odnosi permselektivnosti reaktanata i produkata:

$$T_j^I = \frac{\alpha_{j1}}{\alpha_{j2}}, T_j^{II} = \frac{\alpha_{j1}}{\alpha_{j3}} \begin{cases} j = 1, 2 \text{ za dvomem.} \\ j = 1 \text{ za jednomem.} \end{cases} \quad (2.55)$$

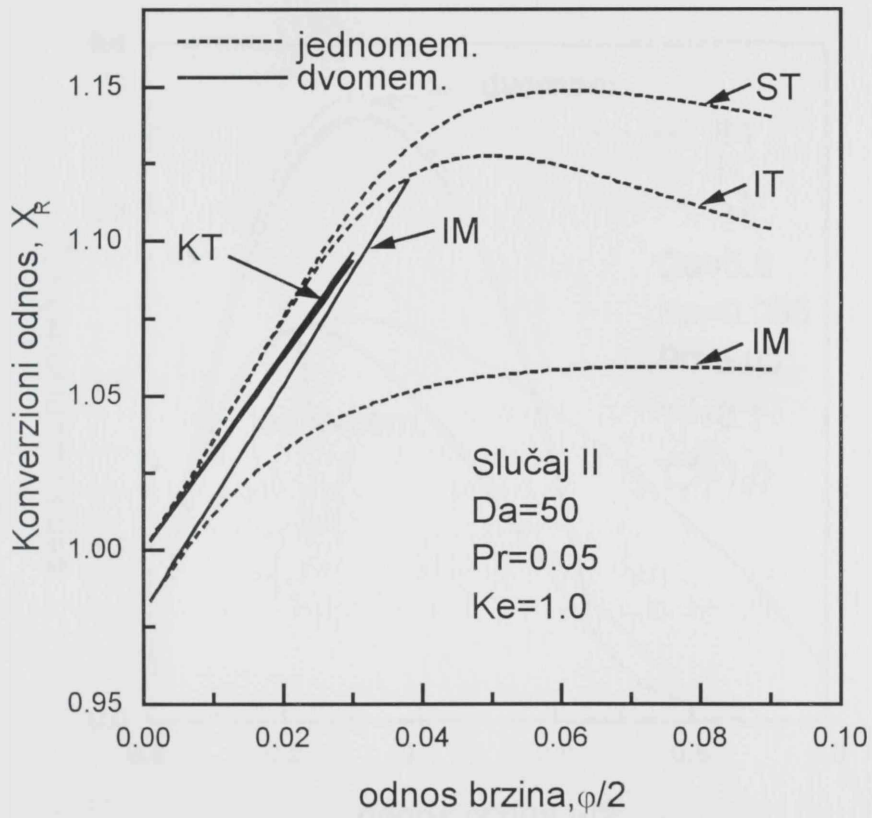


Slika 2.4: Konverzioni odnos  $X_R$  u funkciji odnosa brzina  $\phi/2$  za jedno i dvomembranski reaktor, Slučj I ( $\alpha_1 = 0.06$ ,  $\alpha_3 = 0.3$ )

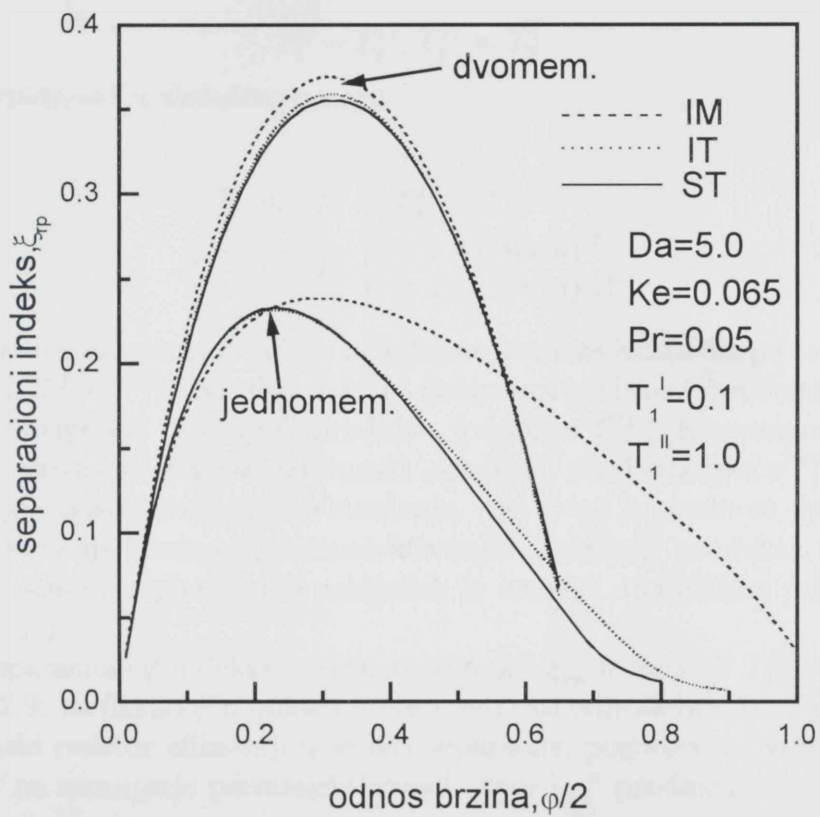


Slika 2.5: Konverzioni odnos  $X_R$  u funkciji odnosa brzina  $\varphi/2$  za jedno i dvomembranski reaktor, Slučaj II ( $\alpha_1 = 0.3$ ,  $\alpha_3 = 0.1$ ) i ravnotežnu konverziju  $X_e = 0.099$





Slika 2.6: Konverzioni odnos  $X_R$  u funkciji odnosa brzina  $\varphi/2$  za jedno i dvomembranski reaktor, Slučaj II ( $\alpha_1 = 0.3$ ,  $\alpha_3 = 0.1$ ) i ravnotežnu konverziju  $X_e = 0.707$

Slika 2.7: Separacioni indeks  $\xi_{rp}$  u funkciji  $\phi/2$

oznake  $I$  i  $II$  u eksponentu odnose se na prvi ( $i = 2$ ) i drugi ( $i = 3$ ) produkt respektivno.

Ako se za prvu membranu ( $j = 1$ ) usvoji komponenta 2 (prvi produkt) kao „najbrža” ( $\alpha_{12} = 1$ ) onda su  $T$ -vrednosti:

$$\begin{aligned} T_1^I &= \alpha_{11}, & T_1^{II} &= \frac{\alpha_{11}}{\alpha_{13}} \\ T_2^I &= \frac{\alpha_{21}}{\alpha_{22}}, & T_2^{II} &= \alpha_{21} \end{aligned}$$

Za dvomembranski reaktor, pri uslovima reversne permselektivnosti (jednačine (2.30)):

$$T_1^I = T_2^{II}; T_1^{II} = T_2^I \quad (2.56)$$

Tako su  $T$ -vrednosti u sledećem opsegu:

$$\begin{aligned} 0 &< T_1^I = T_2^{II} < 1 \\ T_1^{II} &= T_2^I \begin{cases} < 1 \text{ za Slučaj I} \\ \geq 1 \text{ za Slučaj II} \end{cases} \end{aligned}$$

Za jednomembranski reaktor indeks membrane se može izostaviti pa se razlikuju samo dve  $T$ -vrednosti,  $T^I$  i  $T^{II}$ . Na slici 2.8: je prikazana zavisnost konverzionog odnosa u funkciji permselektivnosti „sporijeg” produkta (odnosno  $T_1^{II}$ ). Konverziono efikasnost je manja za manje vrednosti permselektivnosti „sporijeg” produkta (veće  $T_1^{II}$  vrednosti) za obe konfiguracije i posmatrane tipove strujanja. Pri tome je prednost dvomembranskog reaktora veća za manje vrednosti permselektivnosti „sporijeg” produkta (veće  $T_1^{II}$  vrednosti). U prethodnom poglavlju isti zaključak je izveden analitičkim putem za idealno mešanje (slika 2.2:).

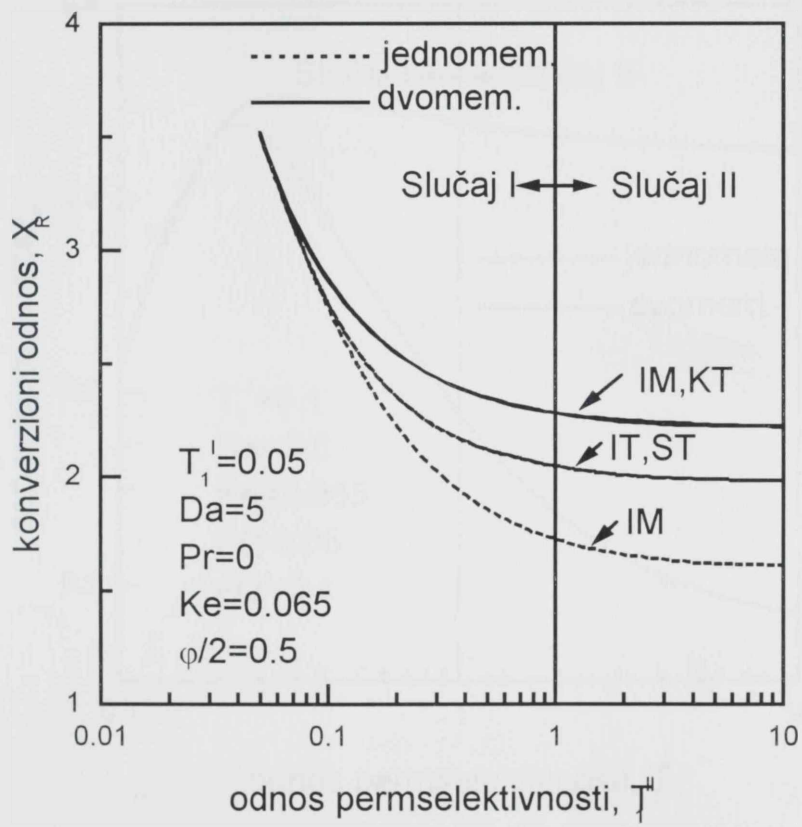
Zavisnost separacionog indeksa reaktant-produkti  $\xi_{rp}$  u funkciji  $T_1^{II}$  vrednosti je prikazana na slici 2.9: za fiksno  $\varphi$  u oblasti većih vrednosti odnosa brzina. Sa slike se vidi da je dvomembranski reaktor efikasniji u smislu separacije, pogotovo za veće  $T_1^{II}$  vrednosti, i manje osetljiv na smanjenje permselektivnosti „sporijeg” produkta.

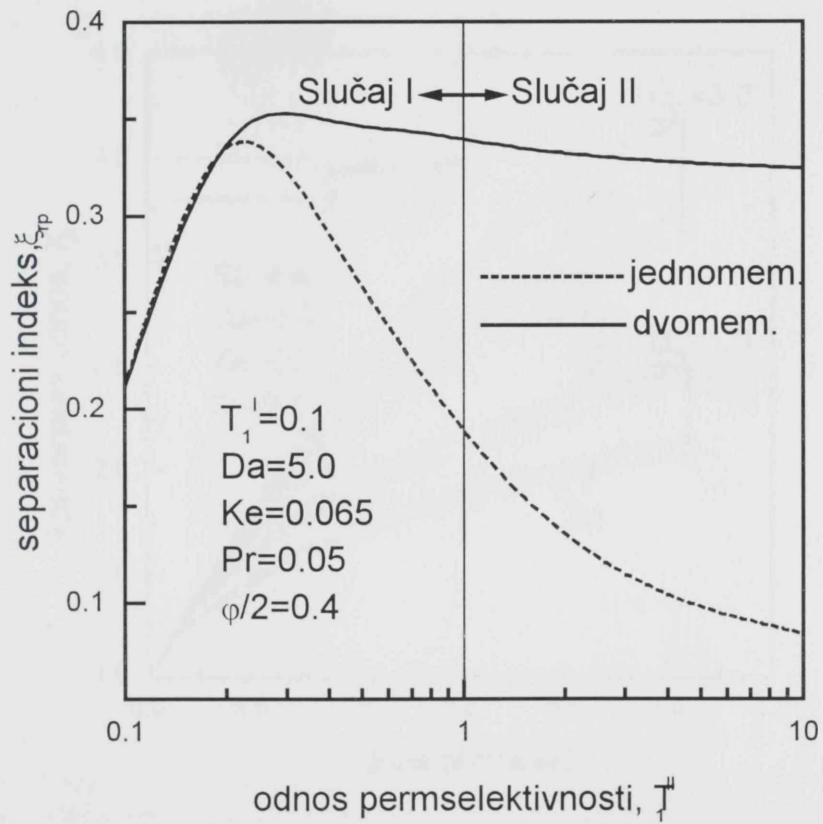
### 2.3.2 Uticaj inerta

Inertne komponente mogu biti uvedene kako u reakcionu tako i u separacionu zonu. Pristvo inerta olakšava kontrolu temperaturnog profila duž reaktora. Sa druge strane, inert u separacionoj zoni smanjuje parcijalne pritiske produkata, tj. pogonsku silu njihove permeacije. Tako se permeacija komponenata može povećati smanjenjem ukupnog pritiska i/ili povećanjem protoka inerta u separacionoj zoni.

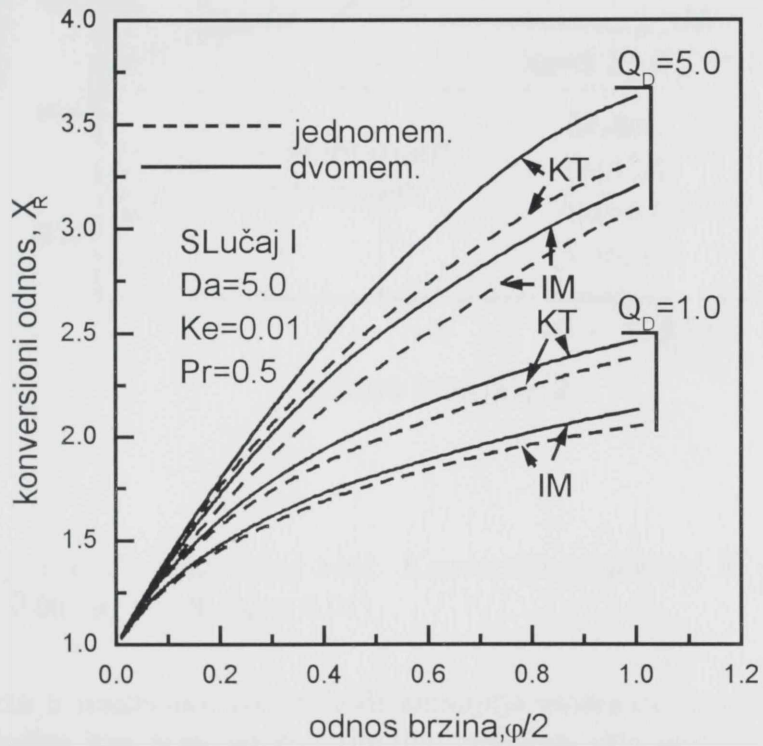
Pri simulaciji je usvojena dovoljno niska vrednost permselektivnosti inerta, tako da se jednačine (2.48) i (2.49) mogu koristiti za definisanje referentnih konverzija pri analizi konverzije efikasnosti membranskih reaktora. Na slici 2.10: je prikazan pozitivan efekt inerta u separacionoj zoni za relativno visoku vrednost odnosa pritiska  $Pr$  i Slučaj I. Prednost dvomembranskog reaktora je vidljiva i održava se skoro konstantnom pri povećanju protoka inerta. Kao i u prethodnim slučajevima, klipni tok (KT) je efikasniji način strujanja od idealnog mešanja (IM).



Slika 2.8: Konverzioni odnos  $X_R$  u funkciji  $T_1^{II}$  odnosa

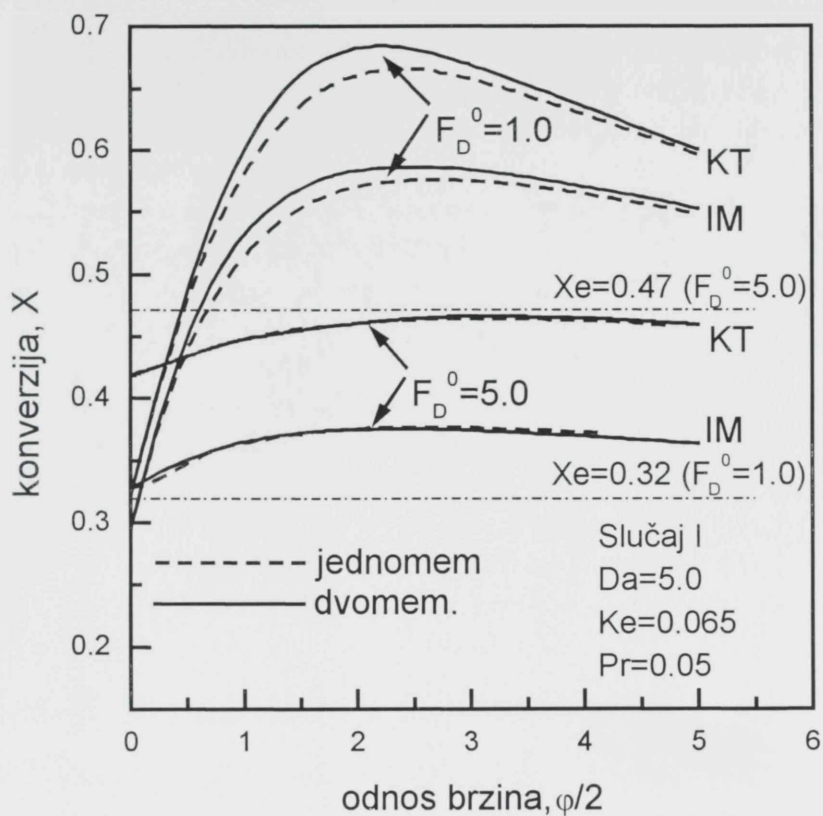


Slika 2.9: Separacioni indeks  $\xi_{rp}$  u funkciji  $T_1^{II}$  odnosa i istostrujni tok (slično za ostale načine strujanja)



Slika 2.10: Uticaj inerta u separacionim zonama: Konverzioni odnos  $X_R$  u funkciji odnosa brzina  $\varphi/2$  ( $\alpha_1 = 0.06$ ,  $\alpha_3 = 0.3$ ,  $\alpha_4 = 0.01$ ) i ravnotežnu konverziju  $X_e = 0.099$





Slika 2.11: Uticaj inerta u reakcionoj zoni: Konverzija reaktanta  $X$  u funkciji odnosa brzina  $\varphi/2$  ( $\alpha_1 = 0.06$ ,  $\alpha_3 = 0.3$ ,  $\alpha_4 = 0.01$ )

Prisustvo inerta u reakcionoj zoni takođe smanjuje parcijalne pritiske svih komponenta što kao posledicu ima postojanje optimalne vrednosti odnosa brzina  $\varphi$  (slika 2.11:). Prisustvo inerta u reakcionoj zoni, za reakcije praćene povećanjem zapremine, povećava ravnotežnu konverziju reaktanta, datu jednačinom (2.48). Međutim, povećanje protoka inerta smanjuje pogonsku silu za permeaciju produkata, što negativno utiče na pomeranje ravnoteže. Međudejstvo ova dva efekta određuje optimalan protok inerta u reakcionoj zoni. Tako se za visoke protoke inerta ne može ostvariti ni ravnotežna konverzija kako u dvomembranskom tako i u jednomembranskom reaktoru (slika 2.11:;  $F_D^0 = 5$ ). Primećuje se gubitak prednosti dvomembranskog reaktora pri povećanju protoka inerta.

### 2.3.3 Zaključak

Iz prethodne analize se mogu izvesti sledeći zaključci.

Performanse dvomembranskog reaktora (konverzionu i separacionu efikasnost) ne zavise značajno od načina strujanja, kada inert nije prisutan, napoj je čist reaktant i odnos pritisaka je približno jednak nuli. Tako, za ovaj slučaj, jednostavniji model idealnog mešanja se može koristiti za simulaciju dvomembranskog

reaktora.

Za jedno i dvomembransku konfiguraciju postoji **maksimum separacionog indeksa** reaktant-produkt separacije **kada je reaktant „najsporija” komponenta** (Slučaj I). Pri tome je **dvomembranski reaktor efikasniji za niže vrednosti odnosa brzina**. Za visoke vrednosti odnosa brzina, najefikasnija separacija se ostvaruje kod jednomembranskog reaktora sa idealnim mešanjem.

Dvomembranski reaktor ima prednost, u smislu konverzije, za posmatrane načine strujanja **kada je reaktant „najsporija” komponenta** (Slučaj I). Pri tome je prednost manje izražena za klipni tok. Kada je **permselektivnost reaktanta veća od permselektivnosti jednog od produkta** (Slučaj II) **prednost** jedne od posmatranih konfiguracija zavisi od **odabranih bezdimenzionih parametara** (procesnih uslova).

**Prisustvo inerta u separacionoj zoni**, za Slučaj I, **nema značajnog uticaja na prednost dvomembranskog reaktora**. Naime, prednost ostaje skoro konstantna. I u ovom slučaju, klipni tok je u prednosti u odnosu na idealno mešanje.

Za **reakcije kod kojih dolazi do povećanja zapremine** (broja molova) postoji **optimalna vrednost protoka inerta u reakcionoj zoni** za obe konfiguracije. Pri tome, povećanjem protoka inerta prednost dvomembranskog reaktora se gubi.

## 2.4 Diskusija maksimalno dostiživog stepena napredovanja reverzibilnih gasnih reakcija

U prethodnim poglavljima su razmatrani membranski reaktori za povratne gasne reakcije sa membranom propustljivom prema svim komponentama reakcione smeše. Iz diskusije se može zaključiti da se maksimalni efekti, u smislu konverzije i separacije, mogu očekivati kada su uslovi u reakcionoj zoni ravnotežni, kada su membrane nepropusne za reaktant i kada je ostvaren maksimalan permeacioni fluks produkata (odnosom pritisaka  $Pr \rightarrow 0$  ili protokom inerta  $Q_D^0 \rightarrow \infty$ ). Pri ovim pretpostavkama je moguće ostvariti potpunu konverziju reaktanta.

Procenjivanje maksimalno dostižive konverzije reaktanta je korisno pri projektovanju membranskih procesa. U radovima [58], [63] je data teorijska i eksperimentalna studija maksimalne konverzije dehidrogenovanja u paladijumskom jednomembranskom reaktoru.

U ovom poglavlju biće izložen metod proračuna maksimalno dostiživog stepena napredovanja povratne gasne reakcije u isto i suprotnostrujnom jedno i dvomembransko reaktoru i diskusija ostvarivih uslova za postizanje maksimalne konverzije.

### 2.4.1 Matematički model

Matematički modeli na kojima se bazira analiza su formirani pri sledećim pretpostavkama:

- elementarna povratna gasna reakcija (2.1) odvija se isključivo u reakcionoj zoni
- membrana permeabilna samo za jedan od produkata
- model strujanja je istostrujni klipni tok
- inert se ne uvodi u reakcionu zonu

Tabela 2.1: Bezdimenzioni komponentni protoci i konverzija reaktanta za jednomembranski reaktor

Reakcija	Komponentni protoci		Konverzija reaktanta
$A \rightleftharpoons B + C$	$F_A = 1 - F_B - Q_B$	$F_C = F_B + Q_B$	$F_B + Q_B$
$2A \rightleftharpoons B + C$	$F_A = 1 - 2(F_B + Q_B)$	$F_C = F_B + Q_B$	$2(F_B + Q_B)$
	Membrana propustljiva prema produktu B		
$A \rightleftharpoons B + 1/2C$	$F_A = 1 - F_B - Q_B$	$F_C = (F_B + Q_B)/2$	$F_B + Q_B$
	Membrana propustljiva prema produktu C		
	$F_A = 1 - 2(F_C + Q_C)$	$F_B = F_C + Q_C$	$2(F_C + Q_C)$

**jednomembranski reaktor:**

Polazeći od (2.13), (2.14) i uvodeći uopšteni izraz za permeacionu pogonsku silu dobijamo model:

reakciona zona:

$$\frac{dF_i}{ds} = Da \{ \nu_i fr - \varphi \alpha_i [x_i^{m_i} - (Pr y_i)^{m_i}] \} ; i = 1, \dots, n \quad (2.57)$$

separaciona zona:

$$\frac{dQ_i}{ds} = Da \varphi \alpha_i [x_i^{m_i} - (Pr y_i)^{m_i}] ; i = 1, \dots, n \quad (2.58)$$

Drugo od prethodno navedenih ograničenja je opisano jednačinama:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \alpha_4 = 0 \\ \alpha_2 &= 1, \alpha_3 = 0 \text{ ili } \alpha_2 = 0, \alpha_3 = 1 \end{aligned} \quad (2.59)$$

Iz prethodnih uslova i stehiometrije slede veze bezdimenzionih komponentnih protoka, date u tabeli 2.1: za tri specijalna slučaja reakcije (2.1).

Jednačine modela se mogu prikazati u obliku:

$$\frac{dF_i}{ds} = Da (R - S) \quad (2.60)$$

$$\frac{dQ_i}{ds} = Da S \quad (2.61)$$

sa graničnim uslovima:  $F_i(0) = F_{i0}$ ;  $Q_i(0) = 0$ ; gde je  $i = 2(B)$  ili  $i = 3(C)$ . Reakcioni doprinos  $R$  (podrazumevajući elementarni reakcioni mehanizam) i separacioni doprinos  $S$  su dati u tabeli 2.2:

**dvomembranski reaktor:**

Za dvomembranski reaktor i istostrujni klipni tok se, polazeći od jednačina (2.13) i (2.14) uz uopšteni nelinearni izraz za pogonsku silu permeacije, model može prikazati u obliku:

$$\frac{dF_i}{ds} = Da (R_i - S_i) \begin{cases} i = 2 \text{ ili } i = 3 & \text{simetrične reak.} \\ i = 2, 3 & \text{asimetrične reak.} \end{cases} \quad (2.62)$$



Tabela 2.2: Reakcioni i separacioni doprinosi za jednomembranski reaktor

Reakcija	$R$	$S$
$A \rightleftharpoons B + C$	$\frac{1-F_B-Q_B}{1+F_B} - \frac{F_B(F_B+Q_B)}{Ke(1+F_B)^2}$	$\varphi \left[ \left( \frac{F_B}{1+F_B} \right)^{m_B} - \left( Pr \frac{Q_B}{Q_B+Q_D} \right)^{m_B} \right]$
$2A \rightleftharpoons B + C$	$\left[ \frac{1-2(F_B+Q_B)}{1-Q_B} \right]^2 - \frac{F_B(F_B+Q_B)}{Ke(1-Q_B)^2}$	$\varphi \left[ \left( \frac{F_B}{1-Q_B} \right)^{m_B} - \left( Pr \frac{Q_B}{Q_B+Q_D} \right)^{m_B} \right]$
	Membrana propustljiva prema produktu $B$	
$A \rightleftharpoons B + 1/2C$	$\frac{2(1-F_B-Q_B)}{2+F_B-Q_B} - \frac{2F_B}{Ke(2+F_B-Q_B)} \sqrt{\frac{F_B+Q_B}{2+F_B-Q_B}}$	$\varphi \left[ \left( \frac{F_B}{2+F_B-Q_B} \right)^{m_B} - \left( Pr \frac{Q_B}{Q_B+Q_D} \right)^{m_B} \right]$
	Membrana propustljiva prema produktu $C$	
	$\frac{1}{2} \left[ \frac{1-2(F_C+Q_C)}{1+F_C} - \frac{2(F_C+Q_C)}{Ke(1+F_C)} \sqrt{\frac{F_C}{1+F_C}} \right]$	$\varphi \left[ \left( \frac{F_C}{1+F_C} \right)^{m_C} - \left( Pr \frac{Q_B}{Q_B+Q_D} \right)^{m_C} \right]$

Tabela 2.3: Bezdimenzioni komponentni protoci za dvomembranski reaktor

Reakcija	Komponentni protoci	
$A \rightleftharpoons B + C$	$F_A = 1 - F_B - Q_B$	$F_C = F_B$
$2A \rightleftharpoons B + C$	$F_A = 1 - 2(F_B + Q_B)$	$F_C = F_B$
$A \rightleftharpoons B + 1/2C$	$F_A = 1 - F_B - Q_B$	$F_C + Q_C = (F_B + Q_B) / 2$

$$\frac{dQ_i}{ds} = Da S_i; \quad i = 2 \text{ ili } i = 3 \quad (2.63)$$

Pod simetričnim reakcijama podrazumevaju se reakcije sa jednakim stehiometrijskim koeficijentima proizvoda. Iz ograničenja da su membrane permeabilne samo prema jednom od produkata sledi:

$$\begin{aligned} \alpha_{11} &= \alpha_{21} = \alpha_{14} = \alpha_{24} = 0 \\ \alpha_{12} &= \alpha_{23} = 1; \alpha_{13} = \alpha_{22} = 0 \text{ ili } \alpha_{12} = \alpha_{23} = 0; \alpha_{13} = \alpha_{22} = 1 \end{aligned} \quad (2.64)$$

Granični uslovi su:  $F_i(0) = F_{i0}$ ;  $Q_{ji}(0) = 0$ . Rezultujuće stehiometrijske relacije su date u tabeli 2.3: gde su indeksi membrane izostavljeni, pri čemu su izrazi za  $R_i$  i  $S_i$  dati u tabeli 2.4:

Kao što je već konstatovano, permeacioni fluks se može povećati ili smanjenjem odnosa pritisaka,  $Pr$  ili povećanjem protoka inerta u separacionoj zoni,  $Q_D$ , pa ćemo posmatrati dva granična slučaja: a)  $Q_D = 0$ , niska vrednost  $Pr$  i b)  $Q_D \neq 0$ ,  $Pr = 1$

### 2.4.2 Uticaj odnosa pritisaka (a)

Za ovaj slučaj postoji gornja granična vrednost odnosa pritisaka koja je određena nultim vrednostima separacionih doprinosa, pod uslovima hemijske ravnoteže napojne smeše i može se odrediti na osnovu tabela 2.2: i 2.4: Da bi se ostvarila permeacija produkata potrebno je da odnos pritisaka bude niži od te granične vrednosti

Tabela 2.4: Reakcioni i separacioni doprinosi za dvomembranski reaktor

Reakcija	$R_i$	$S_i$
$A \rightleftharpoons B + C$ ( $i=2$ )	$\frac{1-F_B-Q_B}{1+F_B-Q_B} - \frac{F_B^2}{Ke(1+F_B-Q_B)^2}$	$\frac{\varphi}{2} \left[ \left( \frac{F_B}{1+F_B-Q_B} \right)^{m_i} - \left( Pr \frac{Q_B}{Q_B + \frac{Q_D}{2}} \right)^{m_i} \right]$
$2A \rightleftharpoons B + C$ ( $i=2$ )	$\left[ \frac{1-2(F_B+Q_B)}{1-2Q_B} \right]^2 - \frac{F_B^2}{Ke(1-2Q_B)^2}$	$\frac{\varphi}{2} \left[ \left( \frac{F_B}{1-2Q_B} \right)^{m_i} - \left( Pr \frac{Q_B}{Q_B + \frac{Q_D}{2}} \right)^{m_i} \right]$
$A \rightleftharpoons B + 1/2C$		
$i = 2$	$\frac{1-F_B-Q_B}{1+F_C-Q_B} - \frac{F_B}{Ke(1+F_C-Q_B)} \sqrt{\frac{F_C}{1+F_C-Q_B}}$	$\frac{\varphi}{2} \left[ \left( \frac{F_B}{1+F_C-Q_B} \right)^{m_i} - \left( Pr \frac{Q_B}{Q_B + \frac{Q_D}{2}} \right)^{m_i} \right]$
$i = 3$	$\frac{1}{2}R_2$	$\frac{\varphi}{2} \left[ \left( \frac{F_C}{1+F_C-Q_B} \right)^{m_i} - \left( Pr \frac{Q_C}{Q_C + \frac{Q_D}{2}} \right)^{m_i} \right]$

Tabela 2.5: Ravnotežni bezdimenzioni molški protoci

$A \rightleftharpoons B + C$	$2A \rightleftharpoons B + C$	$A \rightleftharpoons B + 1/2C$
$F_{A,e} = 1 - z$	$F_{A,e} = 1 - 2z$	$F_{A,e} = 1 - z$
$F_{B,e} = z$	$F_{B,e} = z$	$F_{B,e} = z$
$F_{C,e} = z$	$F_{C,e} = z$	$F_{C,e} = z/2$
$z = \sqrt{\frac{Ke}{1+Ke}}$	$z = \frac{2Ke - \sqrt{Ke}}{4Ke - 1}$	$z = (Ke^2 - 1)z^3 - 3Ke^2z + 2Ke^2 = 0$

$$Pr < \left\{ \begin{array}{l} \frac{F_{B,e}}{1+F_{C,e}}; A \rightleftharpoons B + C \\ F_{B,e}; 2A \rightleftharpoons B + C \\ \frac{F_{B,e}}{1+F_{C,e}}; \text{membrana propustljiva za B} \\ \frac{F_{C,e}}{1+F_{C,e}}; \text{membrana propustljiva za C} \end{array} \right\} A \rightleftharpoons B + 1/2C \quad (2.65)$$

gde se ravnotežni protoci napoja dobijaju iz uslova hemijske ravnoteže

$$Ke = \frac{x_{B,e}^b x_{C,e}^c}{x_{A,e}^a} \quad (2.66)$$

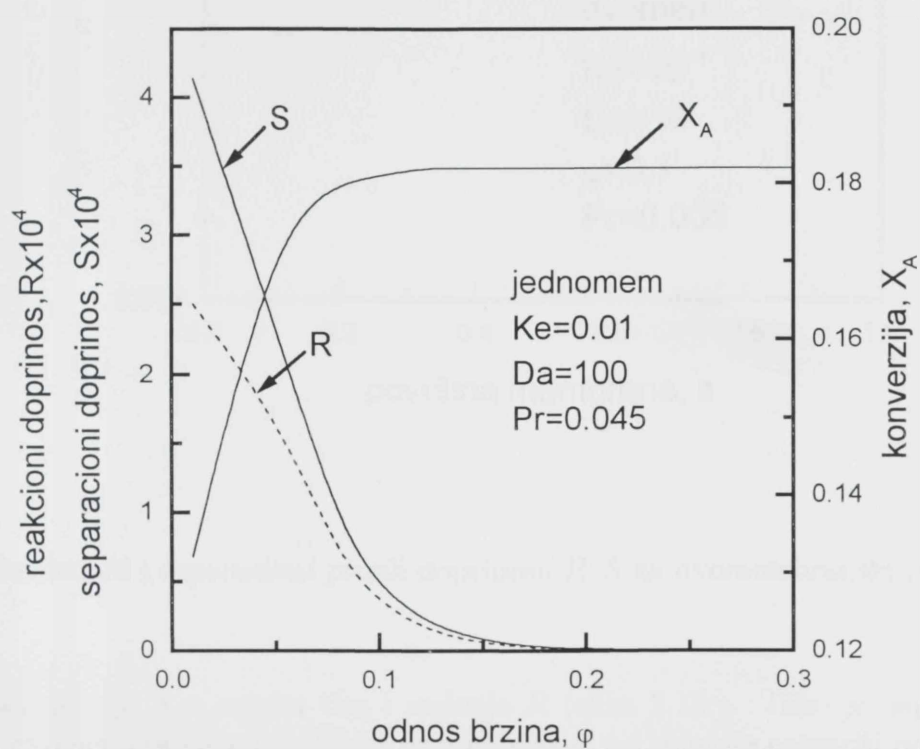
i dati su u tabeli (2.5)

Teorijski, granična konverzija, kada su membrane nepropusne za reaktant, se ostvaruje za membranski reaktor sa beskonačnom zapreminom, odnosno beskonačnom površinom membrane. Simulacijom je pokazano (slika 2.12:) da se u jednomembranskom reaktoru, za beskonačnu površinu membrane, dostiže kako reakciona tako i separaciona ravnoteža, odnosno

$$\lim_{\varphi \rightarrow \infty} R = 0; \lim_{\varphi \rightarrow \infty} S = 0 \quad (2.67)$$

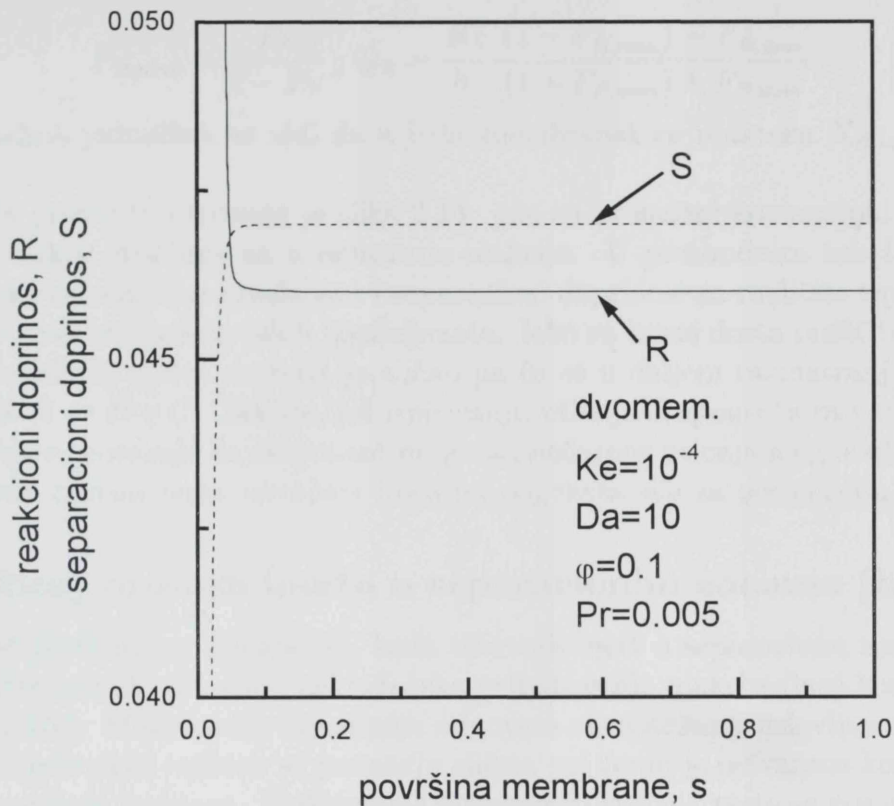
Ravnoteža je rezultat smanjivanja pogonske sile za permeaciju jer se molški udeo produkta u reakcionoj zoni smanjuje kako se povećava odnos brzina,  $\varphi$ , dok je u separacionoj konstantan (jednak 1 jer je u pitanju čista komponenta, pogledati tabelu 2.2:).

Kod dvomembranskog reaktora se, permeacijom oba produkta istovremeno, održavaju skoro konstantnim molški protoci u reakcionoj zoni što rezultuje konstantnom vrednošću



Slika 2.12: Reakcioni i separacioni doprinosi  $R$ ,  $S$  i konverzija reaktanta  $X_A$  za jednomembranski reaktor u funkciji odnosa brzina  $\varphi$  ( $A \rightleftharpoons B + C$ )





Slika 2.13: Reakcioni i separacioni profili doprinosa  $R, S$  za dvomembranski reaktor ( $A \rightleftharpoons B + C$ )

doprinosa permeacije  $S$  a samim tim i reakcije  $R$  (slika 2.13:). Tako je uspostavljanje ravnoteže u dvomembranskom reaktoru onemogućeno, pa se može ostvariti potpuna konverzija reaktanta za dovoljno visoku vrednost odnosa brzina  $\varphi$ .

Kao zaključak sledi da je u dvomembranskom reaktoru granična konverzija jednaka jedinici (potpuna konverzija). Kod jednomembranskog reaktora, granična konverzija odgovara asimptotskim vrednostima protoka produkta u reakcionoj i separacionoj zoni (pogledati tabelu 2.1:) za beskonačno dug reaktor. Te asimptotske vrednosti se dobijaju iz uslova ravnoteže, odnosno:

$$R = S = 0 \quad (2.68)$$

gde su izrazi za  $R$  i  $S$ , za posmatrane reakcije, dati u tabeli 2.2:.. Tako se granične konverzije reaktanta  $X_{A,\max}$  dobijaju simultanim rešavanjem jednačina (2.68). Očigledno je da eksponent  $m$  parcijalnih pritisaka ne utiče na granične konverzije. Za reakciju  $A \rightleftharpoons B + C$  se granična konverzija može dobiti analitičkim putem kao

$$X_{A,\max} = F_{B,\max} + Q_{B,\max} \quad (2.69)$$

gde je

$$F_{B,\max} = \frac{Pr}{1 - Pr}; Q_B = \frac{Ke (1 - F_{B,\max}^2) - F_{B,\max}^2}{Ke (1 + F_{B,\max}) + F_{B,\max}} \quad (2.70)$$

Iz prethodnih jednačina se vidi da u jednomembranskom reaktoru  $X_{A,\max} \rightarrow 1$  kada  $Pr \rightarrow 0$ .

Ilustracija prethodno rečenog je slika 2.14: gde su prikazani konverzioni profili jedno i dvomembranskog reaktora za posmatrane reakcije. U prethodnim tabelama su date stehiometrijske relacije kao i reakcioni i separacioni doprinosi za različite tipove reakcija, odnosno vrednosti stehiometrijskih koeficijenata. Iako su izrazi dosta različiti međusobno, ponašanje pojedinih tipova reakcija je slično pa će se u daljem razmatranju posmatrati samo reakcija  $A \rightleftharpoons B + C$ . Takođe, pri ispitivanju uticaja eksponenta  $m$  parcijalnih pritiska simulacije su pokazale da eksponent  $m$  nema značajnog uticaja na globalno ponašanje pa je, u daljem razmatranju, usvojena linearna pogonska sila za permeaciju ( $m = 1$ ).

### 2.4.3 Uticaj protoka inerta u separacionim zonama (b)

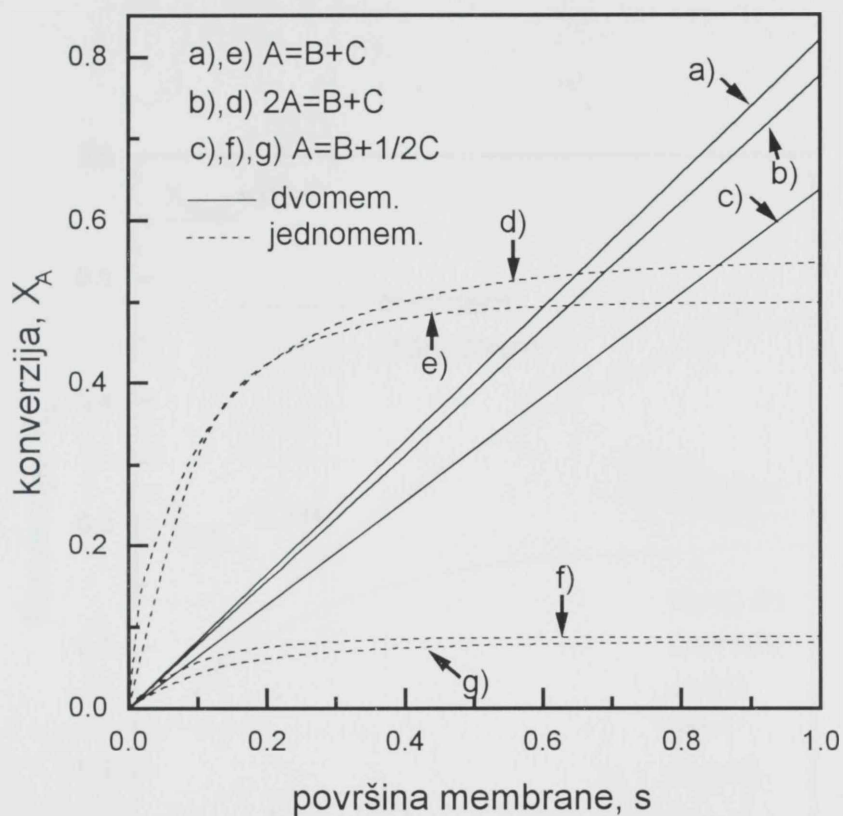
Za razliku od prethodnog slučaja (a), kada se uvodi inert u separacionu zonu, dvomembranski reaktor takode pokazuje asimptotsko približavanje maksimalnoj konverziji reaktanta (slika 2.15:). Maksimalna konverzija odgovara ravnotežnim uslovima (2.68). Tako, jedno i dvomembranski reaktor se ponašaju slično, pri čemu je ostvarena konverzija veća u dvomembranskom reaktoru. Maksimalna konverzija, logično, raste sa porastom protoka inerta u separacionim zonama težeći potpunoj ( $X_{A,\max} = 1$ ) za razliku od jednomembranskog reaktora, u dvomembranskom reaktoru nije potreban vrlo visok protok inerta da bi se ostvarila potpuna konverzija reaktanta. Sa slike 2.16: se vidi da za postizanje iste konverzije protok inerta raste kako ravnotežna konverzija ( $Ke$  vrednosti) opada.

## 2.5 Aproksimativni model membranskog reaktora sa pretpostavkom reakcione ravnoteže

U slučaju veoma brze reakcije, odnosno za visoke  $Da$  vrednosti, može se pretpostaviti da se reakciona ravnoteža uspostavlja duž reaktora u reakcionoj zoni. Ovom pretpostavkom se izbegava potreba za kinetičkim podacima pri modelovanju membranskih reaktora za posmatranu hemijsku reakciju, kao što će se pokazati u daljem tekstu. Treba reći da pojedini autori koriste „ravnotežni” model pri modelovanju jednomembranskih reaktora [34], [80], [130]. Jednačine „ravnotežnog” modela se mogu dobiti iz polaznog usvajanjem  $R = 0$ . U skladu sa pretpostavkom, napoj u reakcionu zonu je u stanju reakcione ravnoteže, odnosno  $F_{i0} = F_{i,e}$  gde su ravnotežni protoci, za izabrane reakcije, dati tabelom 2.5:

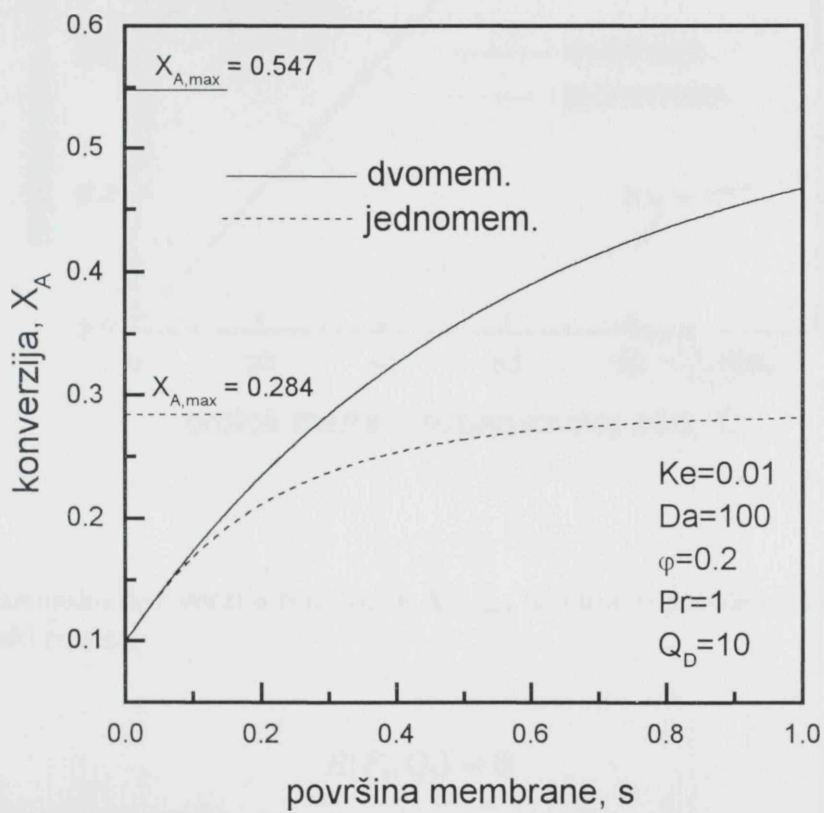
Za jednomembranski reaktor se model (2.60), (2.61) redukuje na sistem od jedne obične diferencijalne jednačine i jedne algebarske jednačine:

$$\frac{dF_i}{ds} = -Da S(F_i, Q_i) \quad (2.71)$$



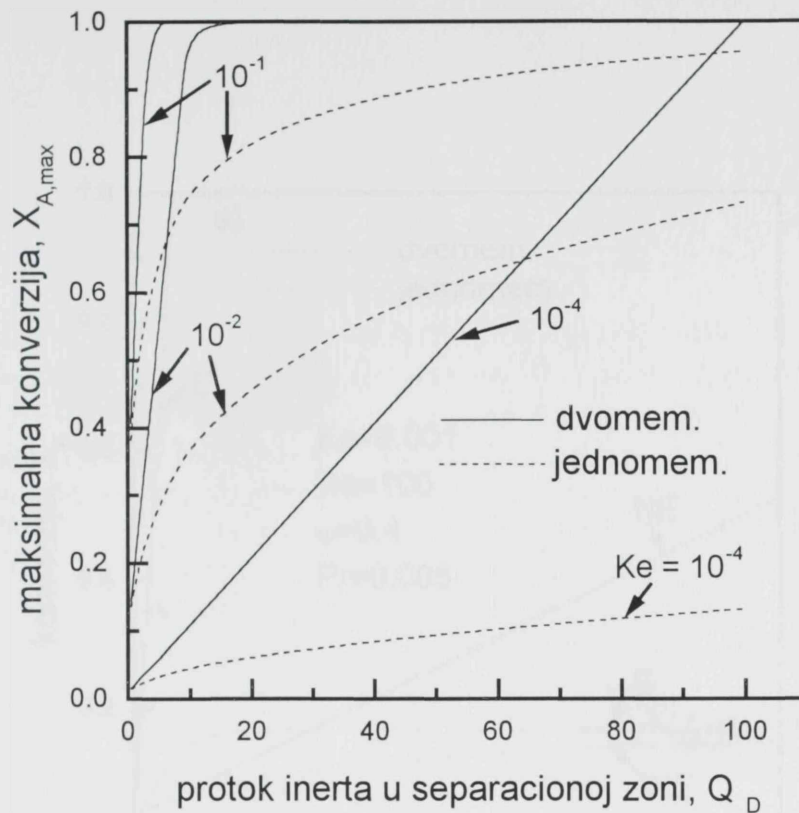
Slika 2.14: Konverzioni profili u jedno i dvomembranskom reaktoru

- a)  $Ke = 0.01$ ,  $Da = 100$ ,  $Pr = 0.01$ ,  $\varphi = 0.2$ ,  $m_B = 1$ ;
- b)  $Ke = 0.01$ ,  $Da = 100$ ,  $Pr = 0.01$ ,  $\varphi = 0.1$ ,  $m_B = 1$ ;
- c)  $Ke = 2 \times 10^{-6}$ ,  $Da = 100$ ,  $Pr = 1 \times 10^{-4}$ ,  $\varphi = 2$ ,  $m_B = 0.5$ ,  $m_C = 0.25$ ;
- d)  $Ke = 0.01$ ,  $Da = 100$ ,  $Pr = 0.01$ ,  $\varphi = 0.8$ ,  $m_B = 1$ ;
- e)  $Ke = 0.01$ ,  $Da = 100$ ,  $Pr = 0.01$ ,  $\varphi = 0.1$ ,  $m_B = 1$ ;
- f)  $Ke = 2.15 \times 10^{-5}$ ,  $Da = 100$ ,  $Pr = 1 \times 10^{-4}$ ,  $\varphi = 2.6$ ,  $m_B = 0.5$ ;
- g)  $Ke = 3.2 \times 10^{-4}$ ,  $Da = 100$ ,  $Pr = 1 \times 10^{-5}$ ,  $\varphi = 0.02$ ,  $m_C = 0.25$



Slika 2.15: Ostvarena i maksimalna konverzija reaktanta  $X_A$  za jedno i dvomembranski reaktor u prisustvu inerta u reakcionoj zoni





Slika 2.16: Maksimalna konverzija reaktanta  $X_{A,max}$  u funkciji protoka inerta  $Q_D$  za jedno i dvomembranski reaktor

$$R(F_i, Q_i) = 0 \quad (2.72)$$

gde je  $i = 2(B)$  ili  $i = 3(C)$ .

Izrazi za  $S(F_i, Q_i)$  i  $R(F_i, Q_i)$  su dati u tabeli 2.2:

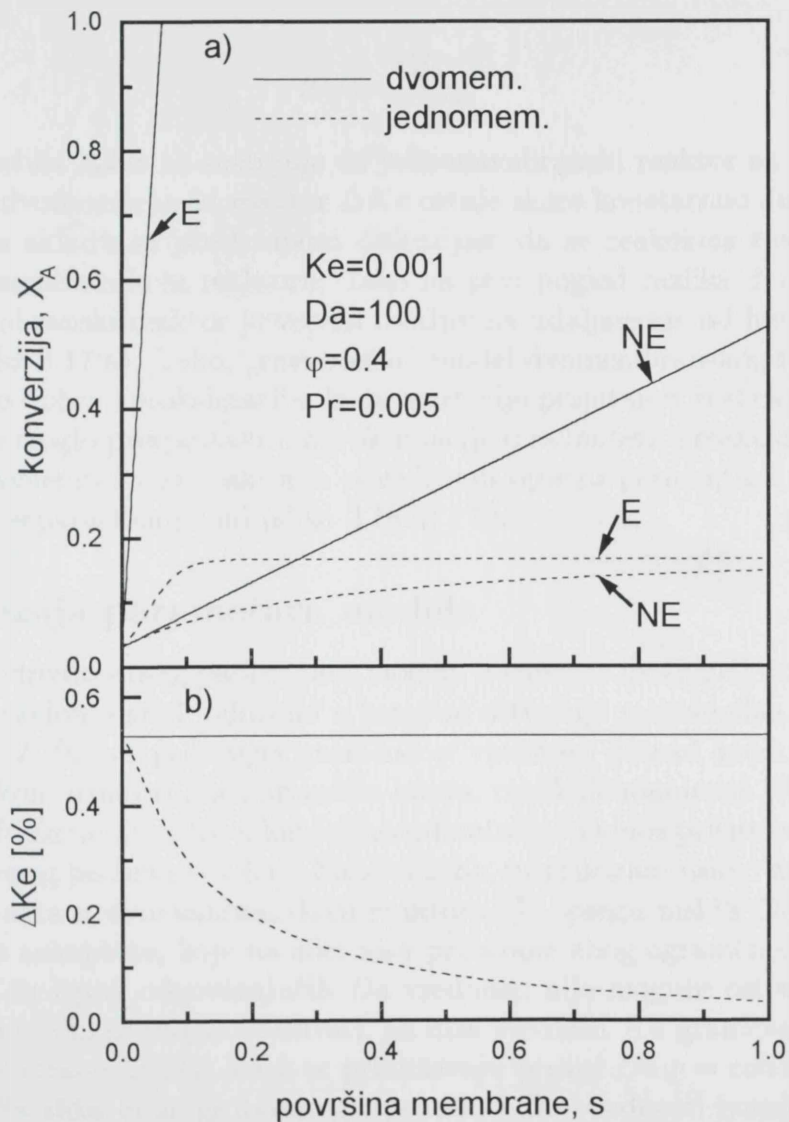
Za dvomembranski reaktor se redukovani model (2.62), (2.63) sastoji od jedne obične diferencijalne jednačine za simetrične reakcije, ili dve diferencijalne jednačine za asimetrične reakcije, uz jednu algebarsku jednačinu hemijske ravnoteže

$$\frac{dF_i}{ds} = -Da S_i(F_i, Q_i) \begin{cases} i = 2 \text{ ili } i = 3 & \text{za simetrične rekc.} \\ i = 2, 3 & \text{za asimetrične rekc.} \end{cases} \quad (2.73)$$

$$R_i(F_i, Q_i) = 0; \quad i = 2 \text{ ili } i = 3 \quad (2.74)$$

Izrazi za  $S_i(F_i, Q_i)$  i  $R_i(F_i, Q_i)$  su dati u tabeli 2.4. Rezultati simulacije su prikazani na slikama 2.17: i 2.18: za izabrane parametre modela.

Sa slike 2.17:a) se vidi da je za jednomembranski reaktor, u odsustvu inerta, opravdano koristiti pretpostavku o ravnoteži u reakcionoj zoni kao aproksimaciju „neravnotežnog”



Slika 2.17: a) Konverzioni profil u jedno i dvomembranskom reaktoru;  
 b) Razlika ravnotežne konverzije i aktuelnog molskog odnosa u reakcionoj zoni.  
 E-„ravnotežni” model,  
 NE-„neravnotežni” model (bez prisustva inerta)

modela u domenu visokih  $\varphi$  i  $Da$  vrednosti. Slika 2.17:b) predstavlja relativnu razliku ravnotežne konstante  $Ke$  i aktuelnog odnosa molskih udela,  $Kx$  duž reaktora:

$$\Delta Ke = \left| \frac{Ke - Kx}{Ke} \right| 100\% \quad (2.75)$$

gde je

$$Kx = \frac{x_B^{\nu_B} x_C^{\nu_C}}{x_A^{\nu_A}} \quad (2.76)$$

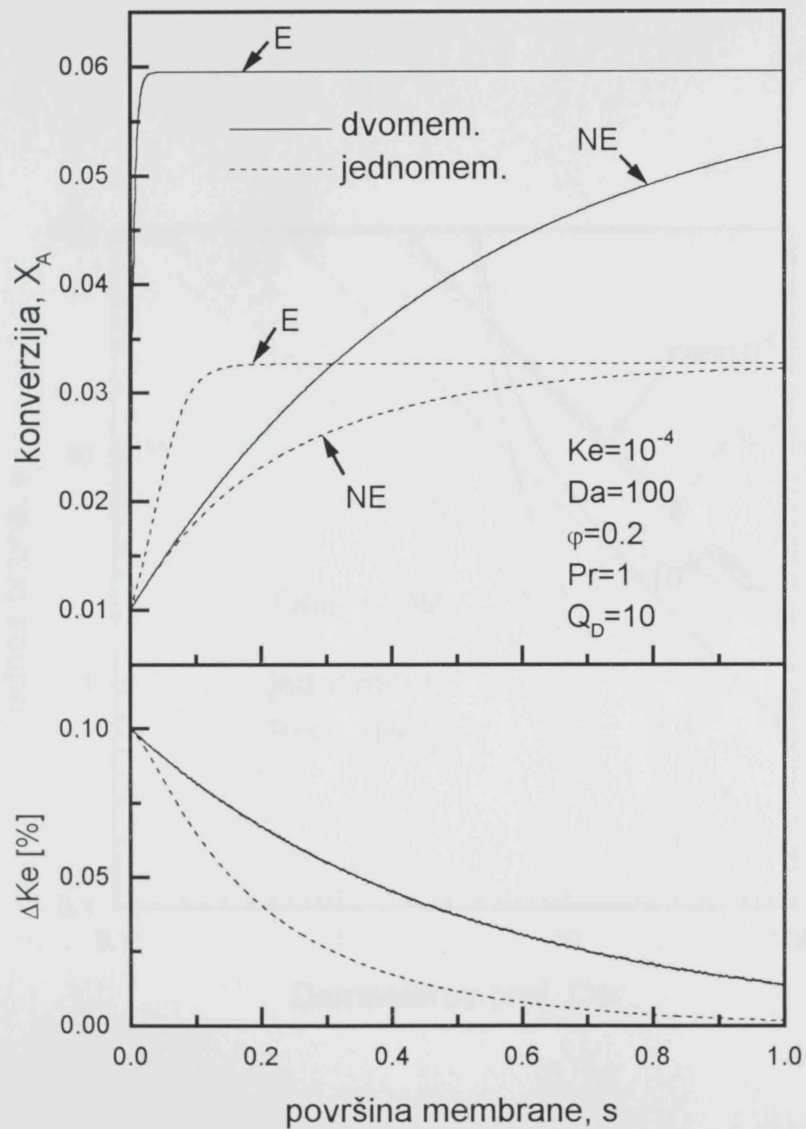
Relativna razlika  $\Delta Ke$  se smanjuje za jednomembranski reaktor sa porastom  $\varphi$ . Sa druge strane za dvomembranski reaktor  $\Delta Ke$  ostaje skoro konstantno duž reaktora (slika 2.17:b). To je u skladu sa prethodnom diskusijom da se reakciona ravnoteža ne može ostvariti u dvomembranskom reaktoru. Iako na prvi pogled razlika deluje zanemarljivo ( $< 1\%$ ), dvomembranski reaktor je veoma osetljiv na udaljavanje od hemijske ravnoteže, što se vidi na slici 2.17:a). Tako, „ravnotežni” model dvomembranskog reaktora ne može se prihvatiti, kao dobra aproksimacija, kada inert nije prisutan u reakcionoj zoni.

Kao što bi se moglo pretpostaviti, aproksimacija o ravnoteži u reakcionoj zoni se može prihvatiti za dvomembranski reaktor u određenom opsegu parametara modela, kada je prisutan inert u separacionoj zoni (slika 2.18:a) i b).

### 2.5.1 Diskusija parametara modela

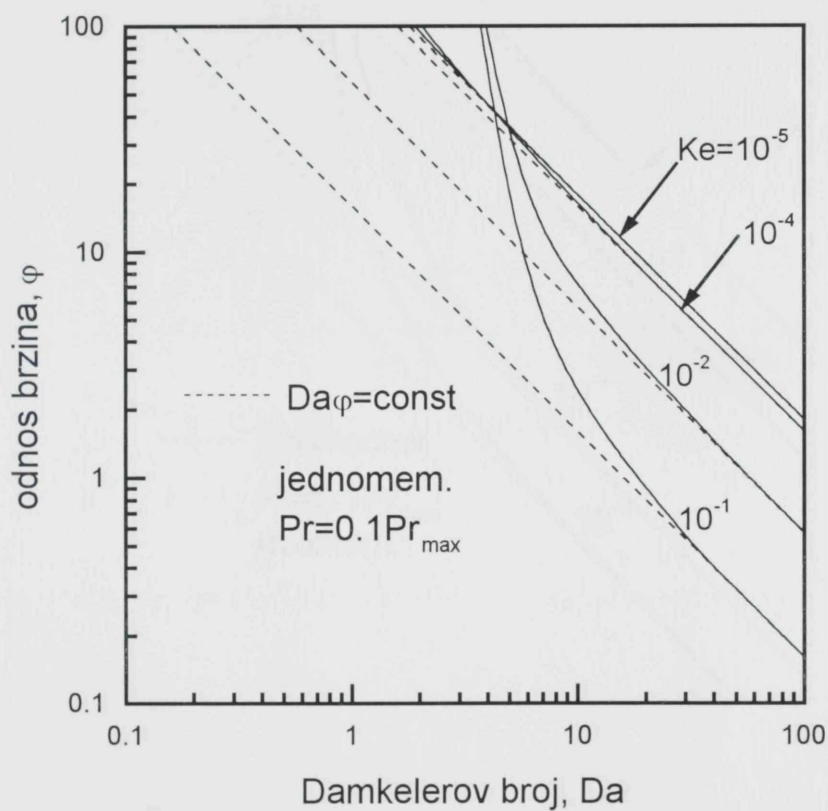
Korisno bi bilo odrediti opseg parametara modela u kome se može prihvatiti pretpostavka o ravnoteži u reakcionoj zoni, odnosno u kome se ostvaruje maksimalna konverzija reaktanta. Na slici 2.19: su prikazane granične  $\varphi$  vrednosti (iznad kojih se konverzija u jednomembranskom reaktoru, bez prisustva inerta, razlikuje manje od 1% od maksimalne konverzije) kao funkcije  $Da$  i  $Ke$  u log-log koordinatama. Odnos pritisaka je 10% od maksimalno dozvoljenog po izrazu (2.65). Na slici 2.20: su prikazani uslovi za postizanje 99% konverzije reaktanta u dvomembranskom reaktoru. U opsegu niskih  $Da$  vrednosti krive imaju vertikalne asimptote, koje na slici nisu prikazane zbog ograničenog opsega  $\varphi$  vrednosti. To znači da ispod odgovarajućih  $Da$  vrednosti nije moguće ostvariti maksimalnu konverziju. Kao što bi se moglo očekivati, za niže vrednosti  $Ke$  granična vrednost  $Da$  je manja. Sa druge strane,  $\varphi(Da)$  krive se približavaju pravoj  $Da\varphi = const$  u opsegu većih  $Da$  vrednosti. Sa slika bi se grubo mogle proceniti  $Da$  vrednosti iznad kojih se  $\varphi(Da)$  krive mogu aproksimirati hiperbolama  $Da\varphi = const$ . Za jednomembranski reaktor je približno  $Da^* \cong 30$  a za dvomembranski približno  $Da^* \cong 20$ . Tako se može zaključiti da su u oblasti  $Da > Da^*$  performanse membranskih reaktora funkcije proizvoda  $Da\varphi$  a ne pojedinačnih parametara  $Da$  i  $\varphi$ . To je simulacijom provereno u širokom opsegu konverzija reaktanta. Razmatrajući uticaj  $Ke$  na granične  $Da\varphi$  vrednosti, u opsegu  $Da > Da^*$ , vidi se da je on kompleksniji za jednomembranski reaktor. U posmatranom opsegu  $Ke$  vrednosti, granične  $Da\varphi$  vrednosti su monotono opadajuće funkcije od  $Ke$ .

Na slikama 2.21: i 2.22:, za visoke  $Da$  vrednosti, granične  $Da\varphi$  vrednosti su prikazane u funkciji  $Q_D$  i  $Ke$ . Za jednomembranski reaktor granične  $Da\varphi$  vrednosti se povećavaju kako  $Q_D$  raste i  $Ke$  opada. Za dvomembranski reaktor granične  $Da\varphi$  krive izgledaju, na prvi pogled, čudno (promena trenda). Promena trenda se dešava za  $Q_D$  vrednosti

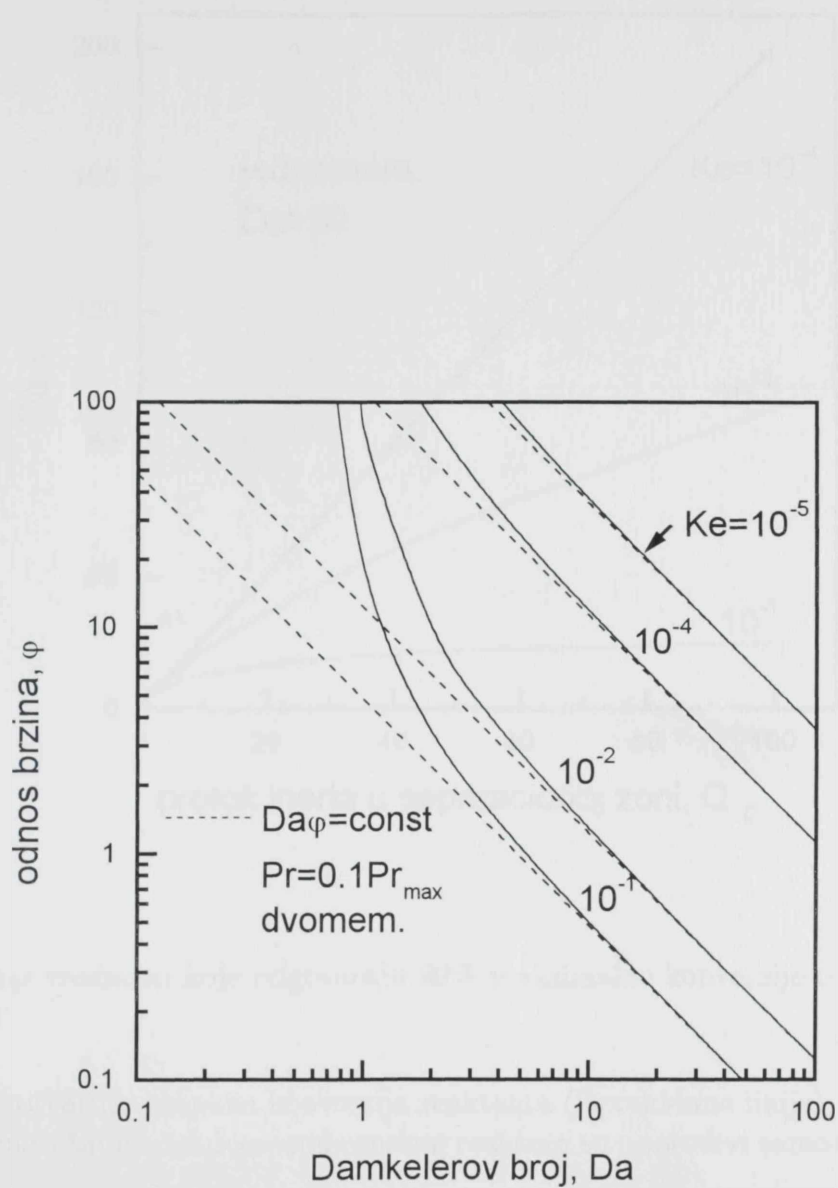


Slika 2.18: a) Konverzioni profil u jedno i dvomembranskom reaktoru;  
 b) Razlika ravnotežne konverzije i aktuelnog molskog odnosa u reakcionoj zoni.  
 E-„ravnotežni” model,  
 NE-„neravnotežni” model (prisustan inerta)

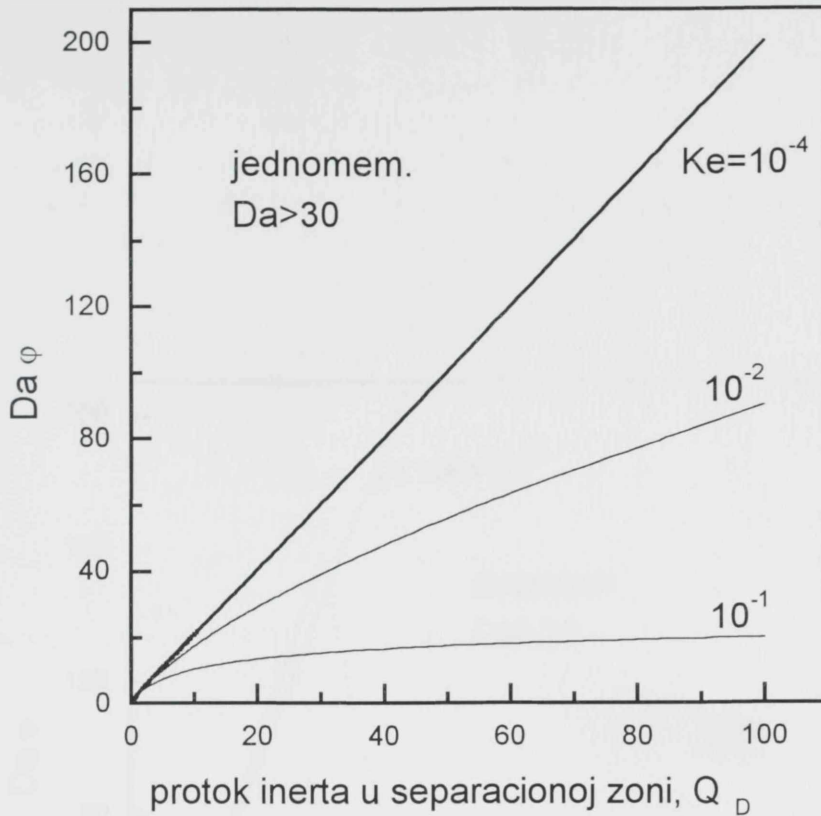




Slika 2.19: Odnosi brzina  $\varphi$  iznad kojih se u jednomembranskom reaktoru (bez prisustva inerta) ostvarena konverzija reaktanta razlikuje manje od 1% od maksimalne.



Slika 2.20: Odnosi brzina  $\phi$  iznad kojih je u dvomembranskom reaktoru (bez prisustva inerta) ostvarena konverzija reaktanta 99% od maksimalne



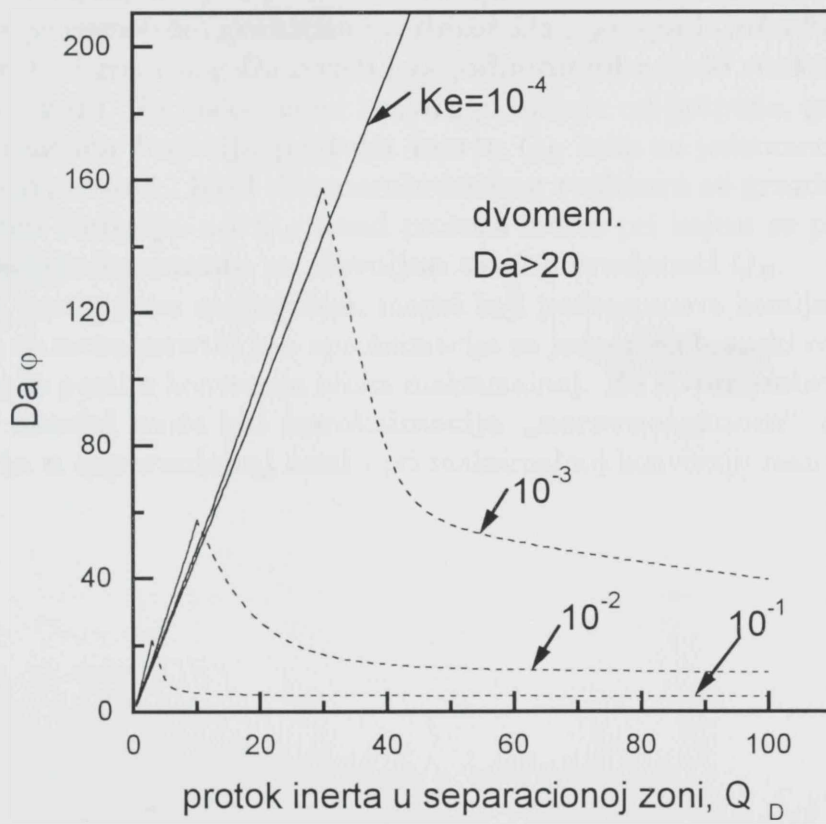
Slika 2.21:  $Da\phi$  vrednosti koje odgovaraju 99% maksimalne konverzije u jednomembranskom reaktoru

iznad kojih se ostvaruje potpuna konverzija reaktanta (isprekidane linije), međutim, neravnotežni i ravnotežni model dvomembranskog reaktora su uporedivi samo u oblasti punih linija.

### 2.5.2 Zaključak

Kada se razmatraju membranski reaktori sa membranama propusnim samo prema jednom produktu, tada se u izotermnom jednomembranskom reaktoru maksimalna konverzija ostvaruje pri postizanju reakcione i separacione ravnoteže. Ova maksimalna konverzija se, prema tome, može izračunati usvajanjem nultih vrednosti reakcionih i separacionih doprinosa. Maksimalna konverzija u jednomembranskom reaktoru se približava potpunoj konverziji kada se odnos pritisaka približava nuli (bez prisustva inerta u separacionoj zoni) ili kada je protok inerta u separacionoj zoni dovoljno visok. Generalno rečeno, u realnim uslovima jednomembranski reaktor ne obezbeđuje potpunu konverziju reaktanta.

Zahvaljujući permeaciji oba produkta, konstantni nenulti molski udeli produkata se održavaju u reakcionoj zoni dvomembranskog reaktora (bez prisustva inerta), rezultujući



Slika 2.22:  $Da \phi$  vrednosti koje odgovaraju 99% maksimalne konverzije u dvomembranskom reaktoru



konstantnom pogonskom silom za permeaciju. Tako se **ravnotežni uslovi u reakcionoj zoni ne ostvaruju** pa se u dvomembranskom reaktoru (bez prisustva inerta) **može ostvariti potpuna konverzija**. Kada su uvodi inert u separacione zone, **visok (ne beskonačan) protok inerta obezbeđuje potpunu konverziju**.

Maksimalne konverzije se **ne mogu postići** ako je  $Da$  vrednost ispod neke granične. Ova donja granična vrednost se povećava sa povećanjem ravnotežne konstante  $Ke$ . U oblasti  $Da$  vrednosti iznad granične ( $Da > Da^*$ ), **ista konverzionna efikasnost** se postiže za **istu vrednost proizvoda**  $Da\varphi$ . U oblasti  $Da > Da^*$ , granična vrednost proizvoda  $Da\varphi$  jedno i dvomembranskog reaktora za koji se postiže 99% maksimalne konverzije zavisi od konstante ravnoteže  $Ke$  i odnosa pritisaka  $Pr$  ili protoka inerta  $Q_D$ . **Bez prisustva inerta**, ako je  $Pr$  vrednost manja od maksimalno dozvoljene (pri kojoj izostaje pomeranje ravnoteže) **granična vrednost  $Da\varphi$  je opadajuća funkcija od  $Ke$** . Slična zavisnost  $Ke$  i graničnog  $Da\varphi$  **važi i za jednomembranski reaktor sa inertom u separacionoj zoni**. Za maksimalnu konverziju, manju od potpune, **granična vrednost  $Da\varphi$  je rastuća funkcija protoka inerta  $Q_D$**  kako za jednomembranski tako i za dvomembranski reaktor. **Kod dvomembranskog reaktora su granične vrednosti  $Da\varphi$  opadajuće funkcije od  $Q_D$**  iznad protoka inerta pri kojem se postiže potpuna konverzija i **postaju konstante za dovoljno visoke vrednosti  $Q_D$** .

U skladu sa prethodnim zaključcima, model koji podrazumeva hemijsku ravnotežu u reakcionoj zoni se može koristiti kao aproksimacija za jednomembranski reaktor u opsegu parametara gde se postiže konverzija bliska maksimalnoj. **Za dvomembranski reaktor „ravnotežni” model može biti aproksimacija „neravnotežnom”** samo u slučaju prisutva inerta u separacionoj zoni i pri maksimalnoj konverziji manjoj od potpune.

## 3

# Neizotermska analiza dvomembranskog reaktora

## 3.1 Uvod

U prethodnim poglavljima su razmatrani izotermni membranski reaktori, pri čemu je akcent dat na upoređivanju jedno i dvomembranskih reaktora. Pokazalo se da je u dvomembranskom reaktoru moguće ostvariti veću konverziju, izuzev u slučaju visoke ravnotežne konverzije i membrana izrazito propustljivih prema reaktantu.

Kako je većina industrijski ostvarenih reakcija povezana sa toplotnim efektima, nameće se potreba neizotermske analize membranskih reaktora. U literaturi su neizotermni efekti na jednomembranske reaktore proučavani u manjem obimu [24], [55], [60], [99]. Za, na primer, visoko endotermne reakcije sa niskim ravnotežnim konverzijama i na visokim temperaturama, bitna je mogućnost ostvarivanja visoke konverzije uz što niže, ekonomski prihvatljivije, temperature. U ovom poglavlju će se razmatrati neizotermni efekti samo za dvomembranski reaktor [108].

## 3.2 Razvoj matematičkog modela

Razmatraće se opštiji slučaj dvomembranskog reaktora gde su membrane propustljive prema svim komponentama reakcione smeše. Pored navedenih pretpostavki pri izvođenju izotermnog modela, neizotermni model dvomembranskog reaktora podrazumeva i sledeća ograničenja.

- konstantne specifične toplote komponentata
- konstantni koeficijenti prenosa toplote
- konstantan toplotni efekat reakcije
- permeabilnost opada sa temperaturom po relaciji karakterističnoj za *Knudsen*-ov difuzioni mehanizam.
- nema inerta u reakcionoj zoni

- nema protoka na ulazu separacionih zona

Razmatraćemo samo istostrujni klipni tok jer su za ostale tipove strujanja efekti analogni.

Bezdimenzioni model se sastoji od već navedenog materijalnog bilansa (2.13), (2.14), uz temperaturnu korekciju permeabilnosti, i energetske bilansa.

#### Materijalni bilans:

reakcione zona,

$$\frac{dF_i}{ds} = Da \left[ \nu_i fr - \gamma \sum_{j=1}^m \varphi_j \alpha_{ji} (x_i - Pr_j y_{ji}) \right] \quad (3.1)$$

separacione zone,

$$\frac{dQ_{ji}}{ds} = Da \gamma [\varphi_j \alpha_{ji} (x_i - Pr_j y_{ji})] \quad (3.2)$$

#### Energetski bilans:

reakciona zona,

$$\frac{dT_u}{ds} = -\frac{1}{\sum_{i=1}^n F_i C_{p_i}} \left\{ Da fr [(Tu - 1) \sum_{i=1}^n \nu_i C_{p_i} + \beta] + \Psi_e^u (Tu - Tu_e) - \sum_{i=1}^m \Psi_j (Tp_j - Tu) \right\} \quad (3.3)$$

separacione zone,

$$\frac{dT_{p_j}}{ds} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n Q_{ji} C_{p_i}} \left\{ (Tu - Tp_j) [Da \gamma \varphi_j \sum_{i=1}^n \alpha_{ji} C_{p_i} (x_i - Pr_j y_{ji}) + \Psi_j] - \Psi_{e_j}^p (Tp_j - Tp_{e_j}) \right\} \quad (3.4)$$

gde su:  $i = 1, \dots, n$ ;  $j = 1, \dots, m$

$n$  je broj komponentata ( $n = 3$ ) a  $m$  je broj membrana ( $m = 2$ ).

Bezdimenzioni parametri ( $Da$ ,  $\varphi_j$ ,  $\alpha_{ji}$ ) su definisani za odabranu referentnu temperaturu  $T^0$ , odnosno u njima figurišu konstanta brzine  $k^0$  i permeabilnosti  $P_{ji}^0$ ,  $P_{e_j}^0$  za tu temperaturu.

Bezdimenziona funkcija brzine reakcije  $fr$  je data izrazom

$$fr = \exp \left[ \frac{E}{RT^0} \left( 1 - \frac{1}{Tu} \right) \right] \left( x_1^{-\nu_1} - \frac{x_2^{\nu_2} x_3^{\nu_3}}{Ke} \right) \quad (3.5)$$

Bezdimenzioni parametri  $\Psi_j$ ,  $\Psi_e^u$ ,  $\Psi_{e_j}^p$  (indeksi prenosa toplote) su definisani kao

$$\Psi_j = \frac{A_j^* U_j}{f_1^f C_{p_1}'}; \Psi_e^u = \frac{Au^* U_e^u}{f_1^f C_{p_1}'}; \Psi_{e_j}^p = \frac{Ap_j^* U_{e_j}^p}{f_1^f C_{p_1}'} \quad (3.6)$$

gde eksponent  $f$  uz molski protok  $f_1$  označava napoj (umesto eksponenta 0 u izotermnom slučaju).



Bezdimenzioni parametar

$$\beta = \frac{\Delta H}{T^0 C_{p1}'} \quad (3.7)$$

zvaćemo indeks generisanja toplote.

Parametar  $\gamma$  predstavlja koeficijent temperaturne korekcije permeabilnosti komponenta. Temperaturna zavisnost permeabilnosti komponenata zavisi od permacionog mehanizma kroz membranu [24], [99], [48]. Za mehanizam transporta *Knudsen*-ovom difuzijom je:

$$\gamma = \sqrt{\frac{1}{Tu}} \quad (3.8)$$

Temperaturne zavisnosti konstante brzine razlaganja reaktanta  $k$  i konstante ravnoteže  $Ke$  su:

$$k = k^0 \exp \left[ \frac{E}{RT^0} \left( 1 - \frac{1}{Tu} \right) \right] \quad (3.9)$$

$$Ke = Ke^0 \exp \left[ \frac{\Delta H}{RT^0} \left( 1 - \frac{1}{Tu} \right) \right] \quad (3.10)$$

$k^0$  i  $Ke^0$  su vrednosti na referentnoj temperaturi  $T^0$ .

Pri tome su bezdimenzione temperature:

$$Tu = \frac{Tu'}{T^0}; Tp_j = \frac{Tp_j'}{T^0}; Tu_e = \frac{Tu_e'}{T^0}; Tp_{ej} = \frac{Tp_{ej}'}{T^0} \quad (3.11)$$

u reakcionoj zoni, separacionim zonama, okolini reakcione zone i okolini separacionih zona, respektivno. Bezdimenziona specifična toplota komponente je:

$$Cp_i = \frac{Cp_i'}{Cp_1'} \quad (3.12)$$

### 3.3 Rešavanje matematičkog modela

Rešavanje neizotermnog problema je znatno kompleksnije od rešavanja izotermnog modela. Početni problem sistema diferencijalnih jednačina (3.1)-(3.4) se rešava uz sledeće početne uslove:

$$s = 0; \quad \begin{aligned} F_i(0) &= F_i^f; Tu(0) = Tu^f \\ Q_{ji}(0) &= 0; Tp_j(0) = Tp_j^f \end{aligned} \quad (3.13)$$

Pri ovim uslovima su molski udeli na ulazu separacionih zona nedefinisani, pa se primenom *L'Hospital*-ovog pravila [105] dobija:

$$s = 0; y_{ji} = \frac{\alpha_{ji} (x_i - Pr_j y_{ji})}{\sum_{i=1}^n \alpha_{ji} (x_i - Pr_j y_{ji})}$$



U skladu sa početnim uslovima (3.13), imenioci u izrazima (3.4) su na ulazu u separacione zone jednaki nuli, pa iz uslova da izvodi  $dTp_j/ds$  imaju konačnu vrednost sledi:

$$s = 0; Tp_j = \frac{Tu [Da \gamma \varphi_j \sum_{i=1}^n \alpha_{ji} Cp_i (x_i - Pr_j y_{ji}) + \Psi_j] + \Psi_{ej}^p Tp_j}{Da \gamma \varphi_j \sum_{i=1}^n \alpha_{ji} Cp_i (x_i - Pr_j y_{ji}) + \Psi_j + \Psi_{ej}^p} \quad (3.14)$$

Kako su izvodi po jednačini (3.4) za  $s = 0$  nedefinisani, primenom *L'Hospital*-ovog pravila se dobija:

$$s = 0; \frac{dTp_j}{ds} = \frac{Da \gamma \varphi_j \sum_{i=1}^n \alpha_{ji} Cp_i \Omega_{ji} + \Psi_j \frac{dT_u}{ds}}{2 Da \gamma \varphi_j \sum_{i=1}^n \alpha_{ji} Cp_i (x_i - Pr_j y_{ji}) + \Psi_j + \Psi_{ej}^p} \quad (3.15)$$

gde je

$$\Omega_{ji} = \frac{dT_u}{ds} \left[ x_i - Pr_j y_{ji} + \frac{1}{2} \gamma^2 (Tu - Tp_j) \right] + \left( \frac{dx_i}{ds} - Pr_j \frac{dy_{ji}}{ds} \right) (Tu - Tp_j) \quad (3.16)$$

Rešava se sistem diferencijalnih jednačina (3.1)-(3.4) uz granične uslove (3.13)-(3.15) gde su rešenja  $F_i = F_i(1)$ ,  $Q_{ji} = Q_{ji}(1)$ ,  $Tu = Tu(1)$  i  $Tp_j = Tp_j(1)$ . Pri rešavanju su alternativno korišćene modifikovana Runge-Kutta metoda sa automatskom korekcijom koraka integracije i metoda ortogonalnih kolokacija.

Kao implementacija modifikovane Runge-Kutta metode je korišćena DVERK procedura iz IMSL biblioteke FORTRAN rutina. Međutim, direktno rešavanje jednačina modela nije davalo rezultate u većini slučajeva zbog zbog slabo uslovljenog sistema (jednačina (3.4)) u prvim iteracijama gde su protoci  $Q_{ji}$  približno jednaki nuli. Da bi se izbegli ovi problemi, sledeći postupak je korišćen. Membranski reaktor je podeljen u dve sekcije: Sekcija I:  $0 \leq s \leq s_d$  i Sekcija II:  $s_d \leq s \leq 1$ . Početna vrednost za  $s_d$  ( $0 < s_d < 1$ ) je izabrana proizvoljno. Sekcija I je rešavana usvajanjem idealnog mešanja kao načina strujanja, odnosno:

$$F_i^f - F_i + Da \left[ \nu_i fr - \gamma \sum_{j=1}^m \varphi_j \alpha_{ji} (x_i - Pr_j y_{ji}) \right] = 0 \quad (3.17)$$

$$Q_{ji} - Da [\varphi_j \alpha_{ji} (x_i - Pr_j y_{ji})] = 0 \quad (3.18)$$

$$(Tu - Tu^f) \sum_{i=1}^n F_i^f Cp_i + Da fr [(Tu - 1) \sum_{i=1}^n \nu_i Cp_i + \beta] + \Psi_e^u (Tu - Tu_e) - \sum_{j=1}^m \Psi_j (Tp_j - Tu) = 0 \quad (3.19)$$

Iz energetskog bilansa za separacione zone može se izraziti  $Tp_j$  kao

$$Tp_j = \frac{Tu (\sum_{i=1}^n Q_{ji} Cp_i + \Psi_j) + \Psi_{ej}^p Tp_{ej}}{\sum_{i=1}^n Q_{ji} Cp_i + \Psi_j + \Psi_{ej}^p} \quad (3.20)$$

Sistem nelinearnih algebarskih jednačina (3.17)-(3.19) se rešava po  $n \times (m + 1) + 1$  nepoznatih protoka na izlazu reakcione,  $F_i$  i separacionih zona,  $Q_{ji}$  ( $i = 1, \dots, n$ ;  $j =$

Tabela 3.1: Fiksirani parametri za proračun

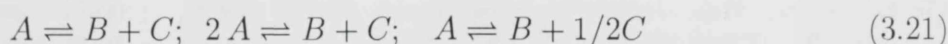
Odnos pritiska	$Pr = Pr_1 = Pr_2 = 0.05$
Konstanta ravnoteže	$Ke^0 = 0.1$
Indeks transporta toplote kroz membrane	$\Psi_1 = \Psi_2 = 10$
Toplotni kapacitet	$Cp_A = Cp_B = Cp_C = 1$
Permselektivnost	$\alpha_A = \alpha_{1A} = \alpha_{2A} = 0.1$
	$\alpha_B = \alpha_{1B} = \alpha_{2C} = 1$
	$\alpha_C = \alpha_{1C} = \alpha_{2B} = 0.1$

$1, \dots, m$ ) kao i temperaturi na izlazu reakcione zone,  $Tu$ . Za rešavanje sistema nelinearnih algebarskih jednačina je korištena ZSPOW procedura iz IMSL biblioteke FORTRAN rutina. Temperature na izlazu separacionih zona  $TP_j$  se, na kraju, određuje iz jednačine (3.20). Rešenja Sekcije I se uzimaju kao početne vrednosti za Sekciju II koja se rešava DVERK procedurom. U sledećoj iteraciji se  $s_d$  smanjuje. Proračun je završen kada su rešenja Sekcije II u dve iteracije dovoljno bliska. Treba primetiti da i ovaj metod može da postane nestabilan kako  $s_d \rightarrow 0$ .

Metod ortogonalnih kolokacija se pokazao efikasnijim pri rešavanju neizotermnog problema. Ovaj metod je takođe primenjivan pri rešavanju izotermnog modela i opisan je u magistarskom radu [105]. Metod se zasniva na transformisanju sistema diferencijalnih u sistem algebarskih jednačina. Tako, treba obezbediti konvergenciju iterativnog postupka za rešavanje rezultujućeg nelinearnog sistema. U cilju poboljšanja konvergentnih karakteristika, sistem je dekomponovan u manje podsisteme. Polazne procene  $F_i(s)$ ,  $Q_{ji}(s)$ ,  $Tu(s)$ ,  $TP_j(s)$  u kolokacionim tačkama su dobijene rešavanjem prezentovanog modela idealnog mešanja (3.17)-(3.20). Zadovoljavajuća tačnost je dobijena sa maksimalno 10 kolokacionih tačaka.

### 3.4 Rezultati i diskusija

Ispitivane su sledeće reakcije:



Iako su reakcije dekompozicije uglavnom endotermne, zbog kompletnije analize ispitivane su kako endotermne tako i egzotermne reakcije.

Usvojen je najnepovoljniji slučaj u smislu gubitka reaktanta iz reakcione zone: napoj je čist reaktant. Kako se broj parametara modela povećao, u odnosu na izotermni slučaj, u cilju analize su neki parametri fiksirani i njihove vrednosti su date u tabeli (3.1). Za promenljive parametre u proračunu data su ograničenja u tabeli (3.2)

#### 3.4.1 Efekat odnosa brzina

Kao i u prethodnim analizama posmatraćemo uticaj odnosa brzina na performanse membranskog reaktora. Posmatrajući izraz za odnos brzina, može se zaključiti da njegovo



Tabela 3.2: Ograničenja promenljivih parametara

Temperature okoline	$Tp_e = Tp_{e1} = Tp_{e2}$
Odnosi brzina	$1/2 \varphi = \varphi_1 = \varphi_2$
Inteksi prenosa toplote između separacionih zona i okoline	$1/2 \Psi_e^p = \Psi_{e1}^p = \Psi_{e2}^p$

povećanje znači povećanje ukupne površine ili smanjenje debljine membrane (karakteristike membrane), pri konstantnim ostalim veličinama. Na slici 3.1: je prikazan efekat odnosa brzina na konverziju i izlaznu temperaturu iz reakcione zone za adijabatski slučaj (nema razmene toplote sa okolinom  $\Psi_e^u = \Psi_{ej}^p = 0$ )

Nulta vrednost odnosa brzina odgovara neizotermnom (adijabatskom) konvencionalnom reaktoru. Kao što je već rečeno, za visoke vrednosti  $Da$  ostvarena konverzija teži ravnotežnoj. Kao što se može videti sa slike 3.1: konverzija raste sa porastom odnosa brzina kako za egzotermne ( $\Delta H < 0$ ) tako i za endotermne reakcije ( $\Delta H > 0$ ). Kao što se moglo pretpostaviti za adijabatski slučaj, izlazna temperatura iz reakcione zone raste za egzotermne a opada za endotermne reakcije.

### 3.4.2 Efekat temperature ulaza u reakcionu zonu

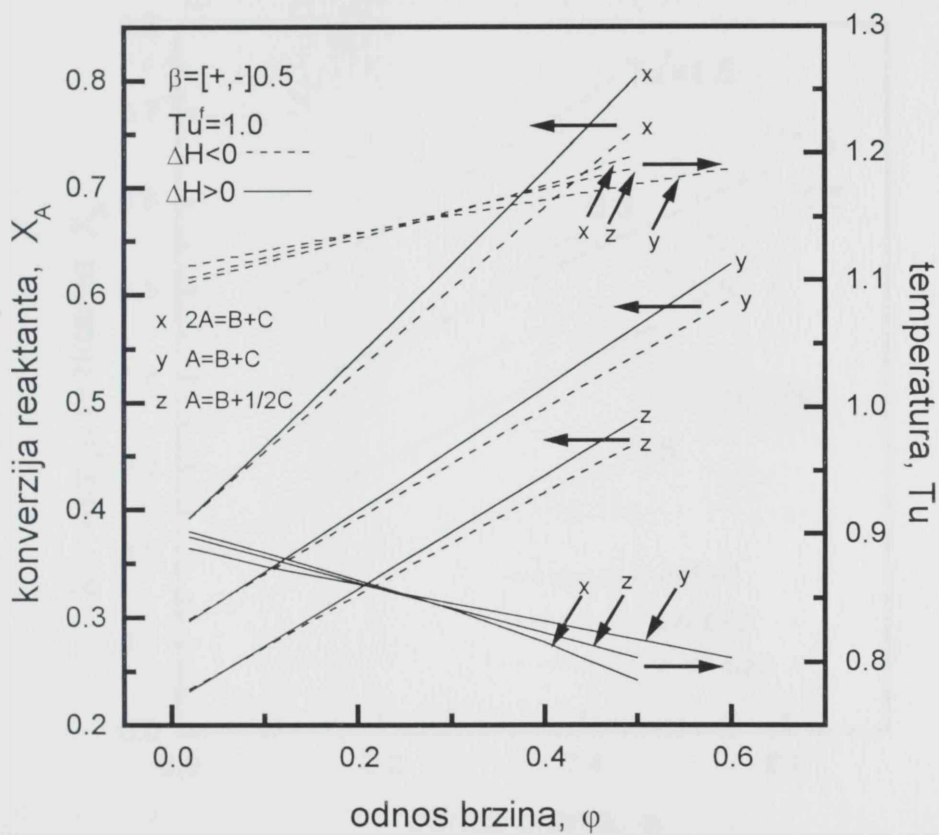
Kako se membranskim reaktorima može povećati stepen napredovanja povratnih reakcija, postoji ekonomski značajna mogućnost smanjenja radne temperature za visoko endotermne reakcije. To je ilustrovano na slici 3.2: Za reakciju  $A \rightleftharpoons B + C$  konverzija ostvarena pri odnosu brzina  $\varphi \cong 0.3$  i temperaturi napoja  $Tu^f = 0.5$  je približna ravnotežnoj konverziji ( $\varphi \cong 0$ ) za mnogo višu temperaturu napoja  $Tu^f = 1.5$ . Ponašanje reakcija sa različitim stehiometrijskim koeficijentima je slično pa će se nadalje razmatrati samo reakcija  $A \rightleftharpoons B + C$  kao reprezentativna.

Uticaj temperature napoja na konverziju za endotermnu reakciju, za različite vrednosti aktivacione energije  $E$  i toplote reakcije  $\Delta H$ , i konstantnu vrednost indeksa generisanja toplote  $\beta$  je prikazan na slici 3.3:

Usvojena je dovoljno visoka vrednost  $Da$ , koja obezbeđuje uslove u reakcionoj zoni približno ravnotežnim. Postoji presek krivih za različite vrednosti  $\Delta H$  ( $E = const$ ) što je u skladu sa *van't Hoff*-ovom relacijom  $d \ln Ke / d \ln T = \Delta H / (RT^2)$ . Sa slike je očigledno da je uticaj varijacije  $\Delta H$  mnogo izraženiji od uticaja varijacije  $E$ . Za razliku od konvencionalnog reaktora gde se za endotermne reakcije ostvaruje veća konverzija na višim temperaturama napoja, za membranski reaktor postoji optimalna temperatura napoja. Opadanje konverzije reaktanta na na višim vrednostima  $Tu^f$  se može objasniti negativnim uticajem temperature na permeabilnost produkata. Međutim, za niže vrednosti  $Da$  uticaj permeacije je manje izražen pa se membranski reaktor ponaša analogno konvencionalnom (slika 3.4:)

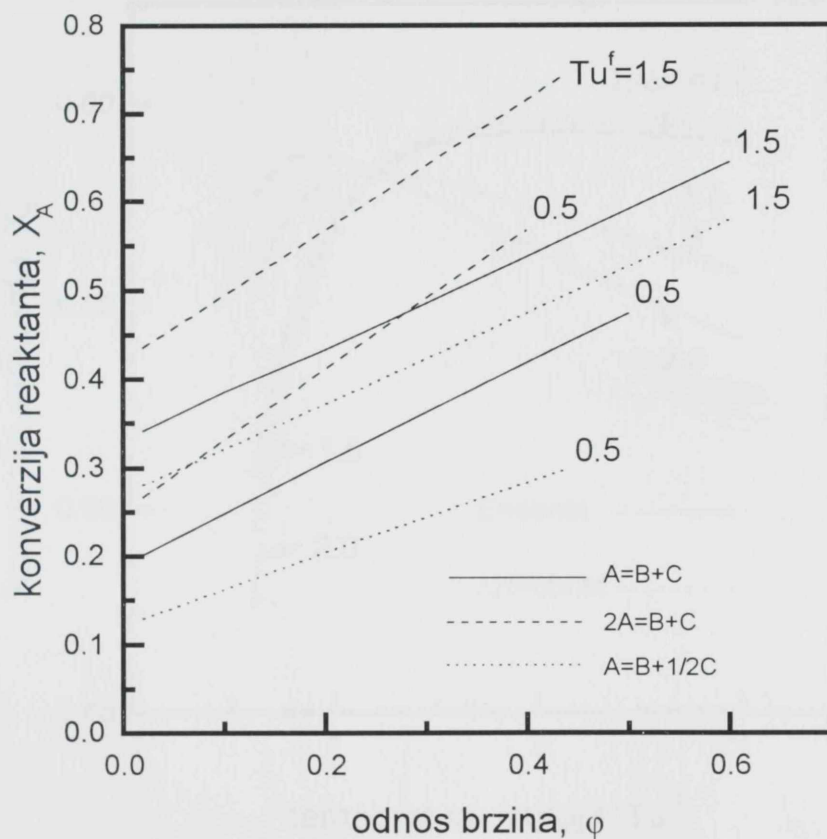
Za egzotermnu reakciju, uticaj temperature napoja na konverziju reaktanta pri uslovima bliskim ravnoteži (visoka  $Da$  vrednost) je prikazana na slici 3.5: za različite vrednosti  $\Delta H$  ( $E = const$ ). Uticaj varijacije aktivacione energije  $E$  nije prikazan jer, slično kao na slici 3.3., nije značajan.

Opadanje konverzije sa rastom temperature napoja je rezultat negativnog efekta kako

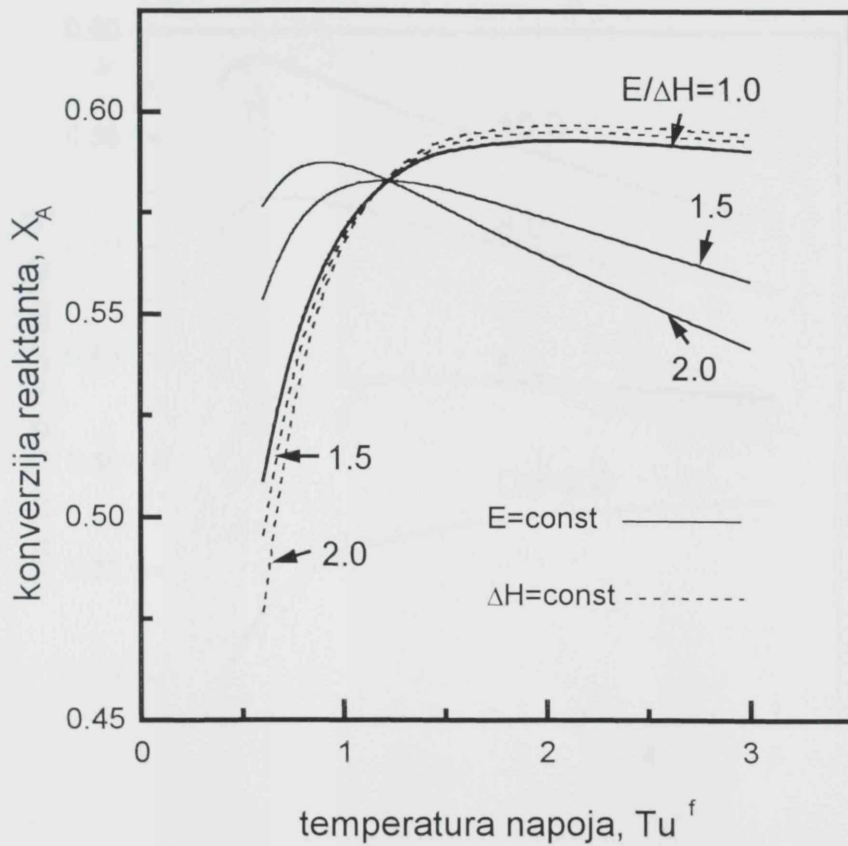


Slika 3.1: Konverzija reaktanta  $X_A$  i izlazna temperatura iz reakcione zone  $T_u$  u funkciji odnosa brzina  $\phi$  (napoj-čist reaktant,  $Da = 10$ ,  $Tu^f = 1$ ,  $E/RT^0 = \pm 1$ ,  $\Delta H/RT^0 = \pm 1$ ,  $\beta = \pm 5$ )

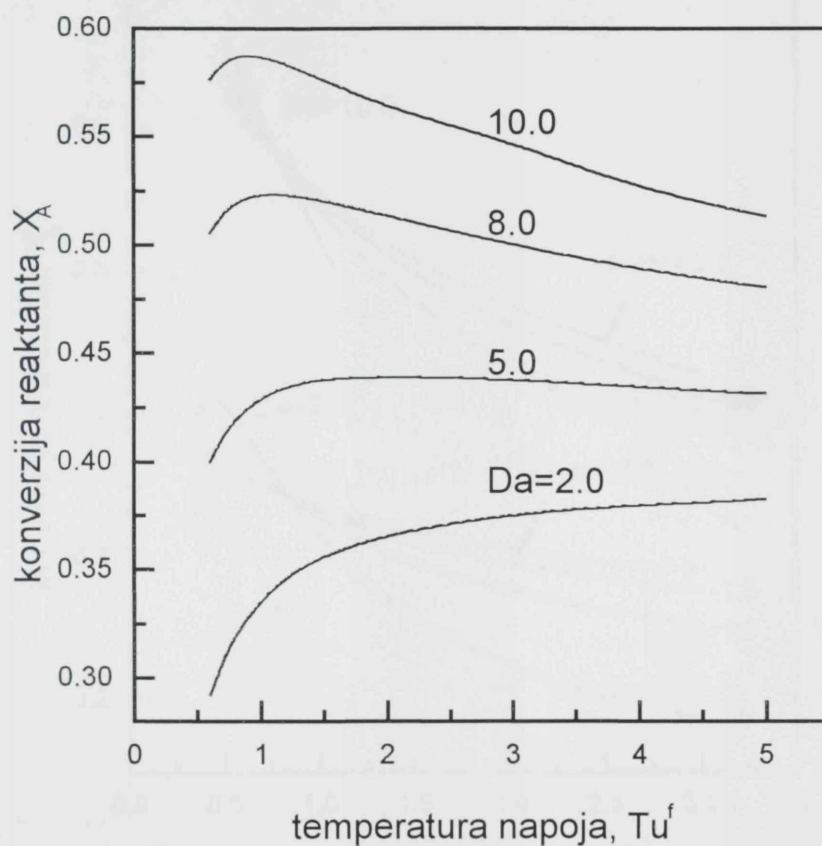




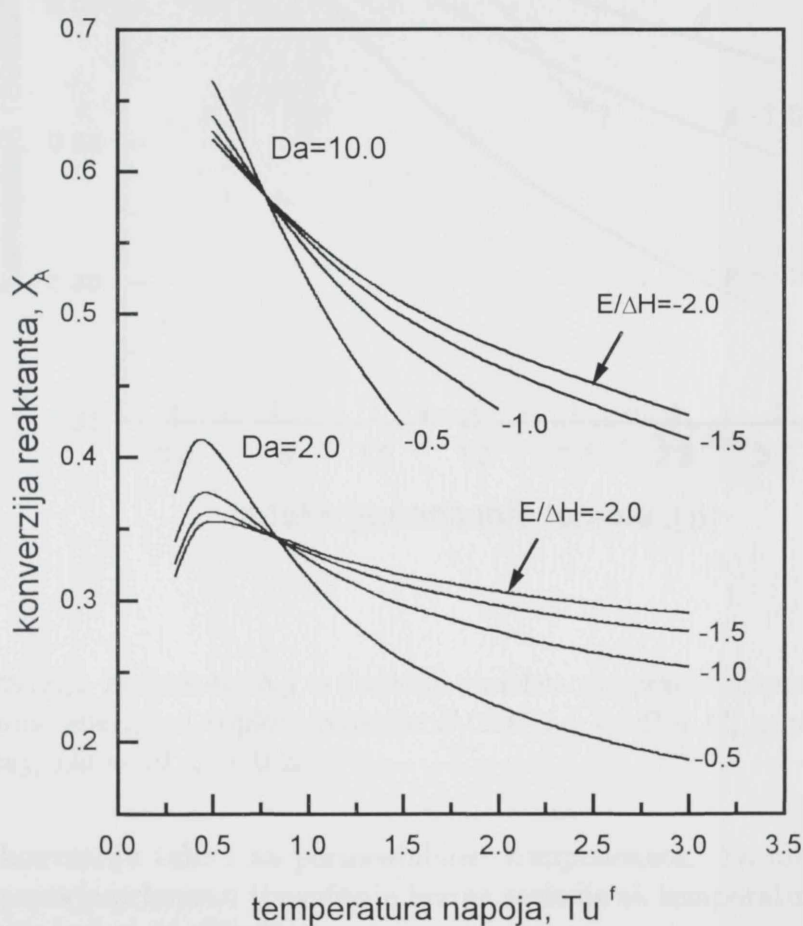
Slika 3.2: Konverzija reaktanta  $X_A$  u funkciji odnosa brzina  $\varphi$  za endotermne reakcije i različite bezdimenzionane temperature napoja  $Tu^f$  (napoj-čist reaktant, adiabatski slučaj,  $Da = 10$ ,  $E/RT^0 = 1$ ,  $\Delta H/RT^0 = 1$ ,  $\beta = 0.5$ )



Slika 3.3: Konverzija reaktanta  $X_A$  u funkciji bezdimenzionane temperature napoja  $T_u^f$  i različitih odnosa aktivacione energije i toplote reakcije  $E/\Delta H$  ( $A \rightleftharpoons B + C$ , napoj-čist reaktant, endotermna reakcija, adijabatski slučaj,  $Da = 10$ ,  $\varphi = 0.25$ ,  $\beta = 0.5$ )

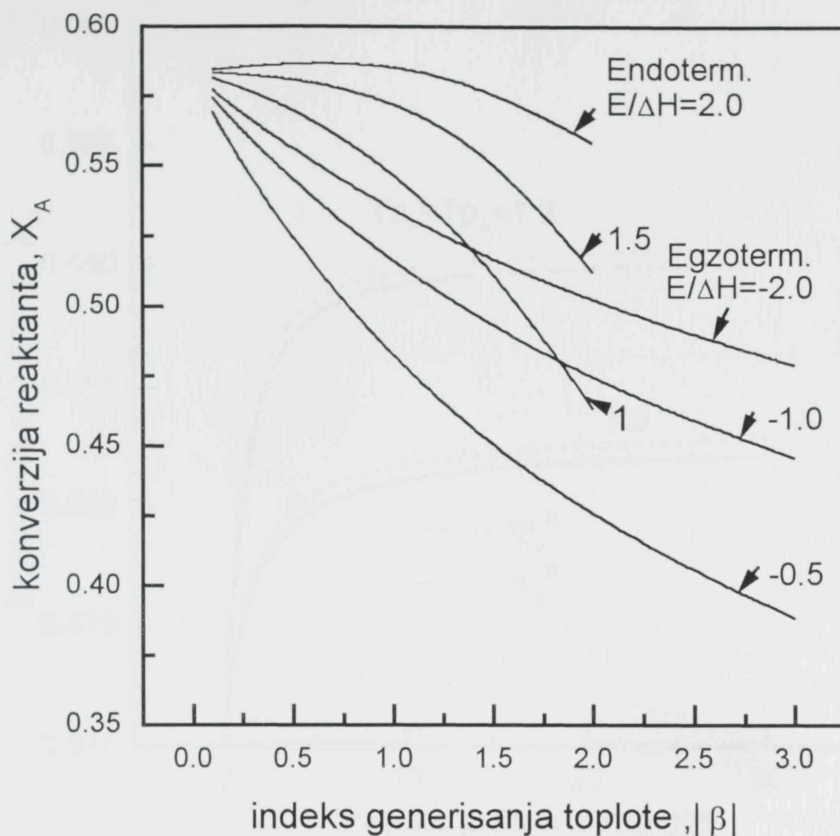


Slika 3.4: Konverzija reaktanta  $X_A$  u funkciji bezdimenzione temperature napoja  $T_u^f$  i Damköhler-ovog broja  $Da$  ( $A \rightleftharpoons B + C$ , napoj-čist reaktant, endotermna reakcija, adijabatski slučaj,  $E/\Delta H = 2$ ,  $\varphi = 0.25$ ,  $\beta = 0.5$ )



Slika 3.5: Konverzija reaktanta  $X_A$  u funkciji bezdimenzionane temperature napoja  $T_u^f$  i različitih odnosa aktivacione energije i toplote reakcije  $E/\Delta H$  ( $A \rightleftharpoons B + C$ , napoj-čist reaktant, egzotermna reakcija, adijabatski slučaj,  $\varphi = 0.25$ ,  $\beta = -0.5$ )





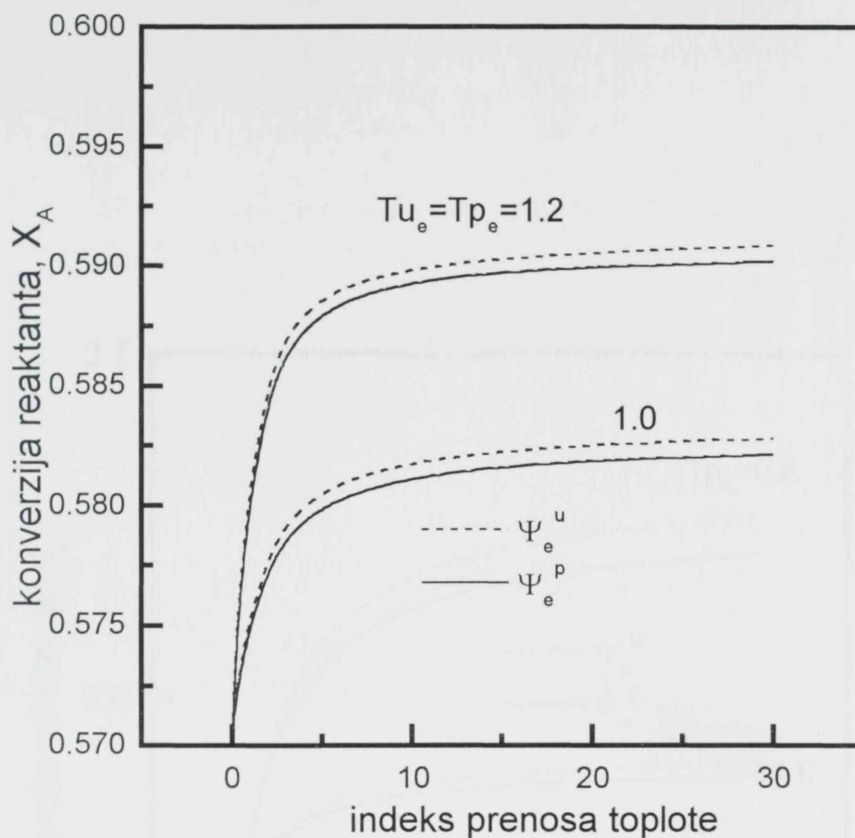
Slika 3.6: Konverzija reaktanta  $X_A$  u funkciji indeksa generacije toplote  $\beta$  i različitih odnosa aktivacione energije i toplote reakcije  $E/\Delta H$  ( $A \rightleftharpoons B + C$ , napoj-čist reaktant, adijabatski slučaj,  $Da = 10$ ,  $\varphi = 0.25$ )

na ravnotežnu konverziju tako i na permeabilnost komponenata. Za niže  $Da$  vrednosti, uticaj kinetike postaje primaran (povećanje brzine reakcije sa temperaturom) uslovljavajući ekstremum na krivoj  $X_A(Tu^f)$ .

### 3.4.3 Efekat indeksa generisanja toplote

Uticaj indeksa generisanja toplote je prikazan na slici 3.6: kako za endotermne tako i za egzotermne reakcije.

Veće vrednost  $|\beta|$  znači izraženiju promenu temperature u reakcionoj zoni (jednačine (3.7), (3.3)). Uzimajući u obzir uticaj temperature na konverziju reaktanta, porast vrednosti  $|\beta|$  (opadanje toplotnog kapaciteta reaktanta pri  $\Delta H = const$ ) uzrokuje opadanje konverzije kako za endotermne tako i za egzotermne reakcije, izuzimajući slabo endotermne reakcije u opsegu nižih  $|\beta|$  vrednosti.

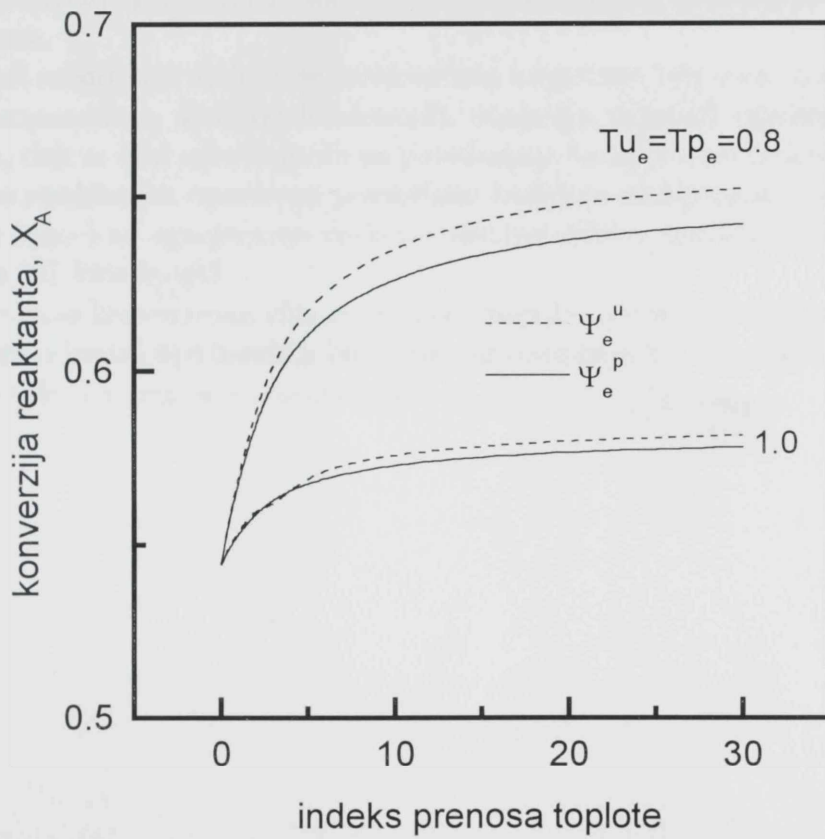


Slika 3.7: Konverzija reaktanta  $X_A$  u funkciji indeksa prenosa toplote za reakcionu  $\Psi_e^u$  i separacione zone  $\Psi_e^p$  i različite temperature okoline u kontaktu sa reakcionom  $Tu_e$  i separacionim zonama  $Tp_e$  ( $A \rightleftharpoons B + C$ , napoj-čist reaktant, endotermna reakcija,  $Da = 10$ ,  $\varphi = 0.25$ ,  $Tu^f = 1$ ,  $\beta = 0.5$ )

### 3.4.4 Uticaj razmene toplote sa okolinom

Rezultati simulacije neadijabatskog membranskog reaktora (razmena toplote sa okolinom) su prikazani na slikama 3.7: (endotermna reakcija) i 3.8: (egzotermna reakcija).

Razmatrana su dva slučaja: (a) razmena toplote između reakcione zone i okoline, separacione zone su izolovane ( $\Psi_{ej}^p = 0$ ); (b) razmena toplote između separacionih zona i okoline, reakciona zona je izolovana ( $\Psi_e^u = 0$ ). Temperature okoline ( $Tu_e$ ,  $Tp_e$ ) su uzete konstantnim. Za oba slučaja, konverzija asimptotski teži graničnoj vrednosti, kako za endotermne tako i za egzotermne reakcije. Tako, može se odrediti optimalna vrednost indeksa prenosa toplote, odnosno optimalne vrednosti površine za razmenu ili optimalne vrednosti koeficijentata prenosa toplote, iznad kojih je dalje povećanje konverzije beznačajno.



Slika 3.8: Konverzija reaktanta  $X_A$  u funkciji indeksa prenosa toplote za reakcionu  $\Psi_e^u$  i separacione zone  $\Psi_e^p$  i različite temperature okoline u kontaktu sa reakcionom  $Tu_e$  i separacionim zonama  $Tp_e$  ( $A \rightleftharpoons B + C$ , napoj-čist reaktant, egzotermna reakcija,  $Da = 10$ ,  $\varphi = 0.25$ ,  $Tu^f = 1$ ,  $\beta = -0.5$ )

### 3.5 Zaključak

Što se tiče uticaja aktivacione energije  $E$  i toplote reakcije  $\Delta H$  uopštene povratne reakcije  $aA \rightleftharpoons bB + cC$  na performanse neizotermnih membranskih reaktora u oblasti visokih  $Da$  vrednosti (uslovi bliski ravnotežnim), **efekat varijacije  $E$  je zanemarljiv u odnosu na efekat varijacije  $\Delta H$ .**

Pokazano je da se u dvomembranskom reaktoru može **povećati konverzija reaktanta značajno iznad ravnotežne** kako za endotermne tako i za egzotermne povratne reakcije pod adijabatskim i neadijabatskim uslovima. **Za endotermne reakcije** je pokazano da se značajna konverzija može ostvariti **na nižim**, ekonomski prihvatljivijim, **temperaturama.**

Posmatrajući membrane za koje je karakteričan negativan temperaturni uticaj na permeabilnosti komponenata, **kod endotermnih reakcija postoji optimalna temperatura napoja**, dok se kod egzotermnih sa povećanjem temperature konverzija smanjuje.

**Konverzija reaktanta opada sa porastom indeksa generisanja toplote  $|\beta|$  kako za endotermne tako i za egzotermne reakcije, izuzev nisko endotermnih reakcije u oblasti niskih  $|\beta|$  vrednosti.**

Pokazano je da se konverzionu efikasnost može povećati razmenom toplote sa okolinom. Pri tome se može odrediti **optimalna količina razmenjene toplote sa okolinom**, kako za endotermne tako i za egzotermne reakcije.



## 4

# Teorijska analiza primenljivosti na disocijaciju vode

## 4.1 Dosadašnja istraživanja

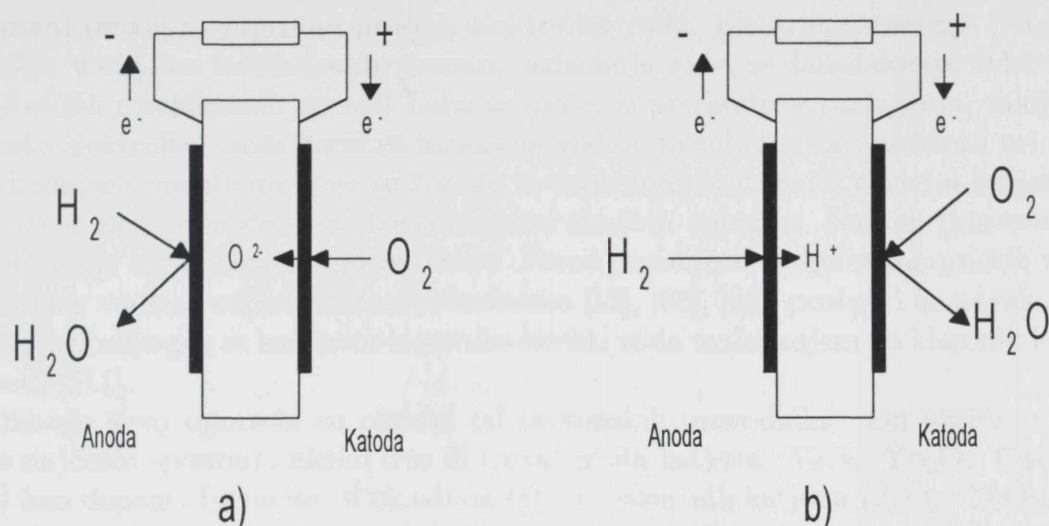
Proces dekomponovanja (razlaganja) vode na kiseonik i vodonik bi mogao biti jedan od najatraktivnijih procesa za skladištenje energije. Teoretski, najjednostavniji metod dekomponovanja vode je direktnim termičkim dekomponovanjem (termoliza). Međutim, molekul vode je veoma stabilan, odnosno ukupna slobodna energija vodonika i kiseonika je mnogo veća od slobodne energije vode na normalnoj temperaturi. Tako su glavni problemi pri direktnom razlaganju vode: a) niska konverzija pri visokim temperaturama [86]; b) odstranjivanje produkata u cilju povećanja konverzije. Naime, kako je navedeno u [50], proces nije potrebno voditi na suviše visokoj temperaturi, ako se obezbedi dovoljno efikasan proces za separaciju produkata (vodonika i kiseonika)

Uzimajući u obzir negativan ekološki aspekt korišćenja fosilnih i nuklearnih goriva, kao izvor energije za ovaj proces bi mogao biti koncentrisana sunčeva energija. Korišćenje solarne radijacije u cilju proizvodnje vodonika je ekstenzivno razmatran teorijski i praktično [11], [12], [17], [18], [34], [50], [51], [79], [80], [81], [85], [86], [87]. Jedno od predloženih rešenja za separaciju produkata je korišćenje polupropustljivih membrana:

a) **neporozne membrane**, najviše permeabilne prema jednom od produkata. Moguće konfiguracije su: jednomembranski reaktor sa membranom permeabilnom prema kiseoniku [12], [85], [86] ili vodoniku ili dvomembranski reaktor (prva membrana propustljiva prema kiseoniku a druga prema vodoniku). Nedostatak neporoznih membrana je relativno nizak permeacioni fluks.

b) **porozne membrane** koje čija je permeabilnost najveća prema vodoniku, kao komponenti sa najmanjom molekulskom masom [34], [79], [80], [81]. Porozne membrane imaju veći permeacioni fluks ali nisku selektivnost.

Dosta napora je uloženo pri proizvodnji visokotemperaturnih membranskih materijala gde su membrane propustljive prema vodoniku i kiseoniku ali uglavnom u cilji razvoja takozvanih gorivih ćelija (u literaturi navedenih kao SOFS - solid oxide fuel cells). Gorive ćelije su uređaji u kojima se hemijska energija transformiše u električnu transportom jona (uglavnom kiseoničnih, u manjoj meri vodoničnih) kroz membranu od čvrstog elektrolita. Principi i dalji pravci razvoja *fuel cell* tehnologije zasnovanim na čvrstim oksidima kao elektrolitima su opisani u radovima [4], [95]. Traba napomenuti da su membrane u

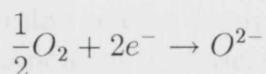


Slika 4.1: Vodonično/kiseonične gorive ćelije: a) Elektrolit-provodnik kiseoničnih jonova; b) Elektrolit-provodnik vodoničnih jonova

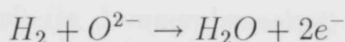
jednomembranskim reaktorima za termičko razlaganje vode, koji su do sad ispitivani, produkovane od istog materijala kao i membrane u gorivim ćelijama (uglavnom stabilisana ili porozna cirkonija -  $ZrO_2$ ). Naredno izlaganje je posvećeno gorivim ćelijama.

Gorive ćelije su postale predmet vrlo širokog intereseovanja u zadnje vreme i u spisku literature je naveden veliki broj objavljenih radova iz te oblasti. Postoji više vrsta gorivih ćelija koje funkcionišu kako na nižim tako i na višim temperaturama. Za funkcionisanje ćelije je potrebno gorivo (vodonik, ugljenmonoksid, ugljovodonično gorivo) i oksidant (vazduh, kiseonik). Vodonično/kiseonične gorive ćelije [66] su skicirane na slici 4.1:

U ćeliji a) se na katodi odvija sledeća elektrohemijaska reakcija,

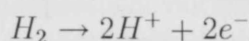


dok se na anodi odvija reakcija,

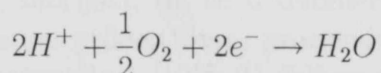


pri čemu se kroz elektrolit transportuju kiseonični joni (oksidni provodnik), a elektroni spoljašnjim električnim kolom.

U ćeliji b) se na anodi odvija elektrohemijaska reakcija,



a na katodi,



pri čemu se kroz elektrolit transportuju vodonični joni (protonski provodnik) a elektroni spoljašnjim električnim kolom. Radna temperatura visokotemperaturnih gorivih ćelija je oko 1300 K.



Opisani proces je suprotan procesu elektrolize vode. Električna energija potrebna za elektrolizu vode, kao uobičajenom procesu razlaganja vode, se danas dobija uglavnom pomoću fosilnih i nuklearnih goriva. Lako se može, iz prethodnog razlaganja, zaključiti da se umesto elektrolize može koristiti termoliza vode u membranskom reaktoru pri čemu bi bile primenjene membrane koje se koriste u visokotemperaturnim gorivim ćelijama, dok se kao izvor enegije može uzeti koncentrisana sunčeva energija. Naime, primena čvrstih elektrolita nije ograničena na gorive ćelije. Pored pomenutih jednomembranskih reaktora za termolizu vode sa neporoznim membranama [12], [85], [86], postoji i konstrukcija elektrohemijske ćelije gde se kao izvor kiseonika koristi voda razlaganjem na kiseonik i vodonik na katodi [111].

U mnogo široj upotrebi su oksidni od protonskih provodnika. Od oksidnih provodnika se najčešće spominju oksidi dvo ili trovalentnih katjona ( $Y_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Sc_2O_3$ ) kao dopanti (primese) u oksidima četverovalentnih katjona ( $ZrO_2$ ,  $ThO_2$ ,  $CeO_2$ ). Od posebnog značaja je itrijum stabilisana cirkonia (YSZ) koja predstavlja 6-10% rastvor  $Y_2O_3$  u  $ZrO_2$  [4], [10] kao i kalcium stabilisana zirkonia (CSZ) i stroncium stabilisana cirkonia (SSCZ) [4], [10], [20], [22], [25], [26], [27], [28], [77], [138], [159], [160]. Provodnost prema kiseoniku je ispitivana u temperaturnom opsegu od radne temperature gorivih ćelija pa sve do iznad 2000 K [17]. U zadnje vreme se ekstenzivno ispituju čvrsti oksidi perovskitne strukture  $ABO_3$  gde su A i B katjoni prelaznih metala. A i B mesta u kristalnoj rešetki se zamenjuju više ili niže valentnim katjonima pa njihova defektna struktura (anjonske ili katjonske šupljine) uslovljava i njihove poluprovodne osobine. Ovi oksidi pokazuju kako oksidnu [19], [115], [143], [144], [145], [158] tako i protonsku provodnost [66], [67], [112]. Pored primene u gorivim ćelijama pomenuti materijali se koriste u membranskim reaktorima gde nije prevashodni cilj dobijanje električne energije [5] (perovskitni oksidi), [20] (YSZ), [24] (perovskitni oksidi), [31] (CSZ, SCZ, YSZ), [42], [43] (SDC- Sm dopiran cerium oksid), [60] (YSZ), [101] (YSZ), [113] (perovskitni oksidi). Za direktnu disocijaciju vode na visokim temperaturama su korišćene membrane permeabilne prema kiseoniku YSZ, YSC [18], CSZ [86].

Pokušaj teorijske ili eksperimentalne analize dvomembranskog reaktora (oksidno i protonski propusna membrana), nije pronađen u literaturi izuzevši referencu [12] u kojoj je dvomembranski reaktor samo spomenut kao teorijska mogućnost. Visoka temperatura procesa uslovljava znatna ograničenja u smislu konstrukcionih i membranskih materijala dok je, sa druge strane, konstrukcija dvomembranskog reaktora komplikovanija od jednomembranskog.

U teoretskoj analizi [109], je pokazano da je konverzija ograničena u jednomembranskom reaktoru i da se zadovoljavajuća konverzija ne može postići za povratne endotermne reakcije sa niskom ravnotežnom konverzijom, pri realno prihvatljivim procesnim parametrima (konačan protok inerta ili neapsolutni vakuum u separacionoj zoni). To je eksperimentalno i potvrđeno u prethodno navedenim radovima, u kojima se konstatuje relativno niska konverzija u jednomembranskim reaktorima, pri izuzetno visokim temperaturama. Sa druge strane, pokazano je, teorijski, da se u dvomembranskom reaktoru može ostvariti čak i potpuna konverzija pri prihvatljivim procesnim parametrima i za reakcije sa veoma niskom ravnotežnom konverzijom [109]. U daljem tekstu će se teorijski analizirati primena dvomembranskog reaktora za termolizu vode na bazi stacionarnog izotermnog matematičkog modela sa klipnim tokom [110].

Tabela 4.1: Konstante brzine za reakciju razlaganja vode

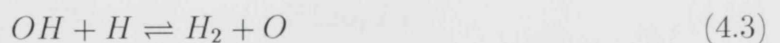
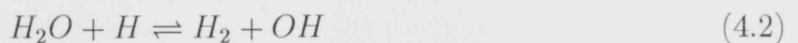
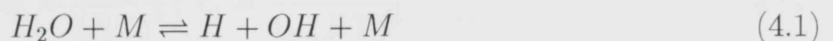
Konstante brzine	Jedinice	<i>M</i>
$k_1 = 1.3 \times 10^9 \exp(-52900/T)$	$m^3 mol^{-1} s^{-1}$	Ar
$k_{-1} = 8.4 \times 10^9 T^{-2}$	$m^6 mol^{-1} s^{-1}$	Ar
$k_1 = 2.2 \times 10^{10} \exp(-52900/T)$	$m^3 mol^{-1} s^{-1}$	H <sub>2</sub> O
$k_{-1} = 1.4 \times 10^{11} T^{-2}$	$m^6 mol^{-1} s^{-1}$	H <sub>2</sub> O
$k_2 = 9 \times 10^7 \exp(-10250/T)$	$m^3 mol^{-1} s^{-1}$	H <sub>2</sub> O
$k_{-2} = 2.2 \times 10^3 \exp(-2590/T)$	$m^3 mol^{-1} s^{-1}$	H <sub>2</sub> O
$k_3 = 8.3 \times 10^3 T \exp(-3500/T)$	$m^3 mol^{-1} s^{-1}$	H <sub>2</sub> O
$k_{-3} = 1.8 \times 10^4 T \exp(-4480/T)$	$m^3 mol^{-1} s^{-1}$	H <sub>2</sub> O
$k_4 = 2 \times 10^7$	$m^3 mol^{-1} s^{-1}$	H <sub>2</sub> O
$k_{-4} = 2.2 \times 10^8 \exp(-8420/T)$	$m^3 mol^{-1} s^{-1}$	H <sub>2</sub> O

## 4.2 Razvoj modela

Kako je u [109] pokazano da pretpostavka hemijske ravnoteže u reakcionoj zoni kao aproksimacija nije uvek opravdana, pogotovu za dvomembranski reaktor, matematički model termolize vode mora da sadrži i reakcioni doprinos.

### 4.2.1 Kinetika termolize vode

U radu [87] je mehanizam reakcije razlaganja vode, u opsegu temperatura 2000 – 3000 K, opisan sa četiri elementarne reakcije:

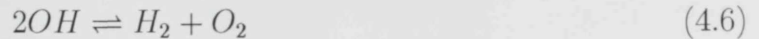


gde *M* predstavlja inert ili H<sub>2</sub>O. Presentovane konstante brzine reakcije u zavisnosti od temperature su date u tabeli (4.1)

Uzimajući u obzir prethodno navedena istraživanja membranskih i konstrukcionih materijala, operativna temperatura membranskog reaktora bi mogla da bude oko 2000 K. Naravno, niža temperatura je poželjnija, ali tada je ravnotežna konverzija niska. Na temperaturama oko i ispod 2000 K su koncentracije atomskih vrsta (*H* i *O*) izuzetno niske, pa je logično pretpostaviti da su jedini produkti disocijacije vode *OH* radikali i molekuli H<sub>2</sub> i O<sub>2</sub>. Kombinacijom reakcija (4.1) i (4.2) i reakcija (4.3) i (4.4) se dobija pojednostavljeni mehanizam:







Izrazi za brzine ove dve reakcije  $r_5$ ,  $r_6$  se mogu dobiti iz brzina elementarnih reakcija (4.1)-(4.4) uzimajući brzine nastajanja atomskih vrsta ( $H$  i  $O$ ) jednakim nuli ( $r_H = 0$ ,  $r_O = 0$ ). To omogućava eliminaciju koncentracija komponenata  $H$  i  $O$  iz kinetičkog modela i rezultat je:

$$r_5 = \frac{k_1 k_2 C_{H_2O}^2 - k_{-1} k_{-2} C_{H_2} C_{OH}^2}{k_{-1} C_{OH} + k_2} \quad (4.7)$$

$$r_6 = \frac{(k_1 C_{H_2O}^2 + k_{-2} C_{H_2} C_{OH}) (k_3 k_4 C_{OH}^2 + k_{-3} k_{-4} C_{H_2} C_{O_2})}{C_{H_2O} (k_{-1} C_{OH} + k_2) (k_{-3} C_{H_2} + k_4 C_{OH})} \quad (4.8)$$

Podrazumevajući reakcionu smešu kao smešu idealnih gasova i zanemarivanjem izraza  $k_{-1} C_{OH}$  ( $k_{-1} C_{OH} \ll k_2$ ) i  $k_{-2} C_{H_2} C_{OH}$  ( $k_{-2} C_{H_2} C_{OH} \ll k_1 C_{H_2O}^2$ ) u jednačinama (4.7) i (4.8), dobijamo definitivan kinetički model:

$$r_5 = k_1 \left( \frac{P}{RT} \right)^2 \left( x_{H_2O}^2 - \frac{x_{H_2} x_{OH}^2}{Ke_5} \right) = k_5^* P^2 f r_5 \quad (4.9)$$

$$r_6 = \frac{k_1 k_3 k_4}{k_2} \left( \frac{P}{RT} \right)^2 \left( \frac{x_{H_2O}}{k_{-3} x_{H_2} + k_4 x_{OH}} \right) \left( x_{OH}^2 - \frac{x_{H_2} x_{O_2}}{Ke_6} \right) = k_6^* P^2 f r_6 \quad (4.10)$$

gde je

$$k_5^* = \frac{k_1}{(RT)^2}; k_6^* = \frac{k_1 k_3 k_4}{k_2 (RT)^2} \quad (4.11)$$

Ravnotežne konstante za reakcije (4.5) i (4.6) u funkciji temperature su dobijene fitovanjem eksperimentalnih podataka [13] kao:

$$Ke_5 = \frac{1}{P} 2.530 \times 10^7 \exp(-65520/T) \quad (4.12)$$

$$Ke_6 = 3.054 \times 10^2 \exp(5695/T) \quad (4.13)$$

#### 4.2.2 Formulacija modela

Pretpostavićemo da su membrane propustljive prema jednom od produkata disocijacije vode ( $H_2$  ili  $O_2$ ). U prethodnoj diskusiji o gorivim ćelijama su napomenuti materijali za produkciju takvih membrana. Pogonska sila za permeaciju se ostvaruje na osnovu razlike parcijalnih pritiska komponente sa obe strane membrane ( $P_{II}^m - P_I^m$ ). Pri tome u literaturi postoji raznolikost određenih eksponenata parcijalnih pritisaka na osnovu teorijskih i eksperimentalnih podataka [17], [25], [77], [90].

Bezdimenzione jednačine matematičkog modela za dvomembranski reaktor [110] sa klipnim tokom su

**Reakciona zona:**

$$\frac{dF_{H_2O}}{ds} = -2 Da fr_5 \quad (4.14)$$

$$\frac{dF_{H_2}}{ds} = Da \left( fr_5 + \frac{k_6^*}{k_5^*} fr_6 - S_{H_2} \right) \quad (4.15)$$

$$\frac{dF_{O_2}}{ds} = Da \left( \frac{k_6^*}{k_5^*} fr_6 - S_{O_2} \right) \quad (4.16)$$

$$\frac{dF_{OH}}{ds} = 2 Da \left( fr_5 - \frac{k_6^*}{k_5^*} fr_6 \right) \quad (4.17)$$

**Separacione zone:**

$$\frac{dQ_i}{ds} = \lambda Da S_i; \quad i = H_2, O_2; \quad \lambda = \begin{cases} 1 & \text{istostrujni} \\ -1 & \text{suprotnostrujni} \end{cases} \quad (4.18)$$

gde su separacioni doprinosi  $S_{H_2}$  i  $S_{O_2}$

$$S_i = \varphi_j \left[ x_i^{m_i} - \left( Pr_j \frac{Q_{M,j}}{Q_i + Q_{M,j}} \right)^{m_i} \right]; \quad \begin{matrix} i = H_2, j = 1 \\ i = O_2, j = 2 \end{matrix} \quad (4.19)$$

Bezdimenzioni parametri  $Da$  i  $\varphi_j$  su:

$$Da = \frac{V k_5^* Pu^2}{f_1^0}, \quad \varphi_j = \frac{A_j^* Pe_i Pu^{m_i-2}}{V k_5^* \delta_j}; \quad \begin{matrix} i = H_2, j = 1 \\ i = O_2, j = 2 \end{matrix} \quad (4.20)$$

Granični uslovi su:

**Reakciona zona:**

podrazumeva se da je napojna smešu u reakcionoj ravnoteži

$$s = 0; \quad F_i(0) = F_i^e; \quad i = H_2O, H_2, O_2, OH \quad (4.21)$$

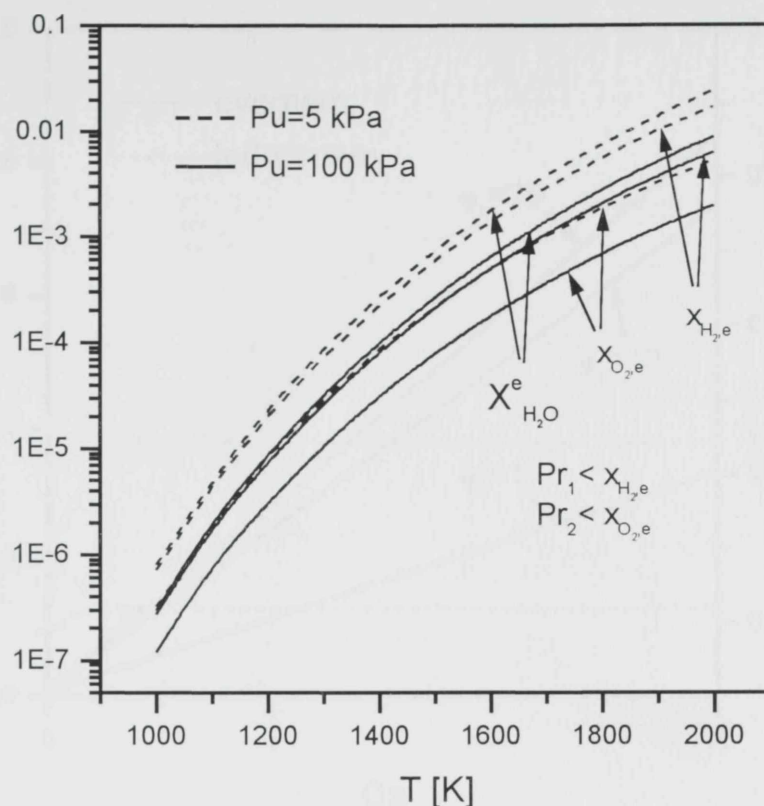
**Separacione zone:**

$$Q_i(s) = 0; \quad s = \begin{cases} 0 & \text{istostrujni} \\ 1 & \text{suprotnostrujni} \end{cases}; \quad i = H_2, O_2 \quad (4.22)$$

Model za jednomembranski reaktor se može izvesti iz prethodnih jednačina ako se specificira:

$$S_{O_2} = 0, \quad \text{za membranu permeabilnu za } H_2 \quad (4.23)$$

$$S_{H_2} = 0, \quad \text{za membranu permeabilnu za } O_2 \quad (4.24)$$



Slika 4.2: Ravnotežna konverzija vode  $X_{H_2O}^e$  i gornje granične vrednosti  $Pr_1$  i  $Pr_2$

### 4.3 Diskusija uticaja parametara

Analiza se bazira na reazultatima rešavanja prethodnih jednačina modela. Pri tome su usvojeni permeacioni eksponenti u jednačini (4.19) kao  $m_{H_2} = 0.5$  i  $m_{O_2} = 0.25$  na bazi literaturnih teorijskih i eksperimentalnih rezultata [17], [25], [48], [89], [123], [132].

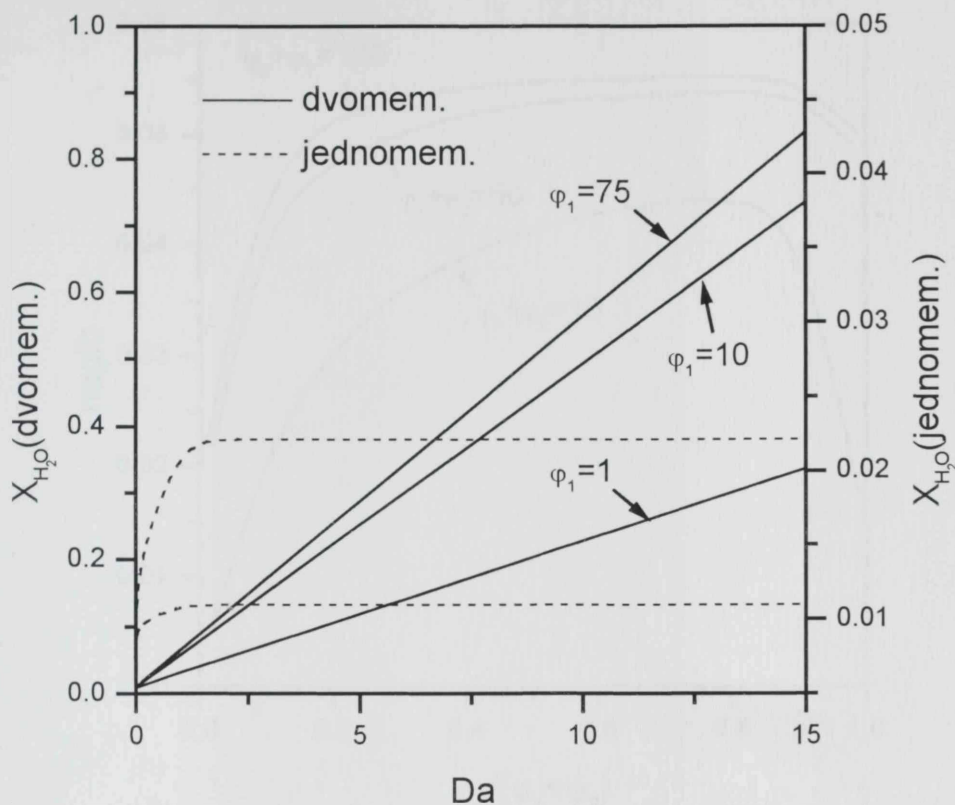
Kao i u prethodnoj izotermskoj analizi, dva slučaja od interesa su analizirana: Slučaj I - niska vrednost odnosa pritisaka  $Pr$  bez prisustva inerta, Slučaj II - prisutan inert u separacionim zonama.

#### 4.3.1 Slučaj I - odsustvo inerta

Ravnotežna konverzija  $H_2O$  i granične  $Pr$  vrednosti [109] su prikazani na slici 4.2: u opsegu temperatura od praktičnog interesa 1000 – 2000 K.

Kako je ravnotežna konverzija veoma niska, ekstremno niske  $Pr$  vrednosti su neophodne u cilju obezbeđivanja permeacije  $H_2$  i  $O_2$  što, pored visokih temperatura, otežava praktičnu implementaciju, pogotovo na nižim operativnim temperaturama. Kao što se može sa slike videti, problem postizanja visokog vakuuma u separacionoj zoni se može izbeći povećanjem pritiska u reakcionoj zoni (negativan uticaj porasta pritiska je kompenzovan





Slika 4.3: Upoređivanje jedno i dvomembranskog reaktora (bez prisustva inerta) ( $T = 2000\text{ K}$ ,  $Pr_1 = 0.5 Pr_{1,\max} = 3.158 \times 10^{-3}$ ,  $Pr_2 = 0.5 Pr_{2,\max} = 9.978 \times 10^{-4}$ )

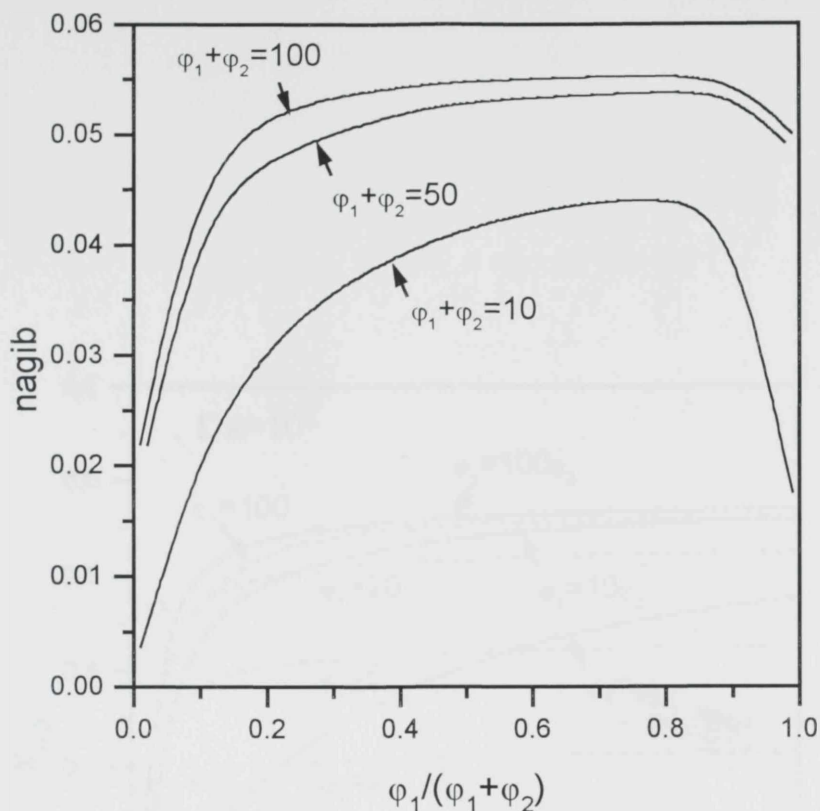
smanjenjem  $Pr$  odnosa).

Upoređivanje performansi jedno i dvomembranskog reaktora za temperaturu od  $2000\text{ K}$  i relativno visok  $Pr$  odnos od  $0.5 Pr_{\max}$  je dato na slici 4.3:

Usvojen je ukupan odnos brzina  $\varphi = \varphi_1 + \varphi_2 = 100$  i simulacija je izvršana za različite odnose  $\varphi_1/\varphi_2$  za dvomembranski reaktor. Za jednomembranski reaktor su prikazane ostvarene konverzije i za membranu propustljivu za  $H_2$  kao i za membranu propustljivu za  $O_2$ . Konverzija u dvomembranskom reaktoru je linearna funkcija  $Da$  vrednosti, tako da se potpuna konverzija može ostvariti za dovoljno visoku  $Da$  vrednost. Kao što se na bazi stehiometrije može predvideti, odnos  $\varphi_1/\varphi_2$  veći od jedan je efikasniji u smislu konverzije. Kao što se vidi, prednost dvomembranskog reaktora je očigledna. Štaviše, jednomembranski reaktor ne može ostvariti značajniju konverziju u posmatranaom temperaturnom opsegu. Tako je u radovima [79], [80], [81] navedeno da je ostvarena konverzija do 30%, ali uz temperaturu od  $2500\text{ K}$ , u eksperimentalnom solarnom jednomembranskom reaktoru sa poroznom membranom. Autor je naveo niz problema, koji su povezani sa termičkom otpornošću membrana.

U cilju ispitivanja uticaja ukupnog odnosa brzina  $\varphi_1 + \varphi_2$  kao i raspodele  $\varphi$  između dve membrane na ostvarenu konverziju, rezultati simulacije za različite  $\varphi_1, \varphi_2$  vrednosti





Slika 4.4: Nagibi pravih  $X_{H_2O} = f(Da)$  za dvomembranski reaktor u zavisnosti od distribucije odnosa brzina ( $T = 2000 \text{ K}$ ,  $Pr_1 = 0.5 \times Pr_{1,\max} = 3.158 \times 10^{-3}$ ,  $Pr_2 = 0.5 \times Pr_{2,\max} = 9.978 \times 10^{-4}$ )

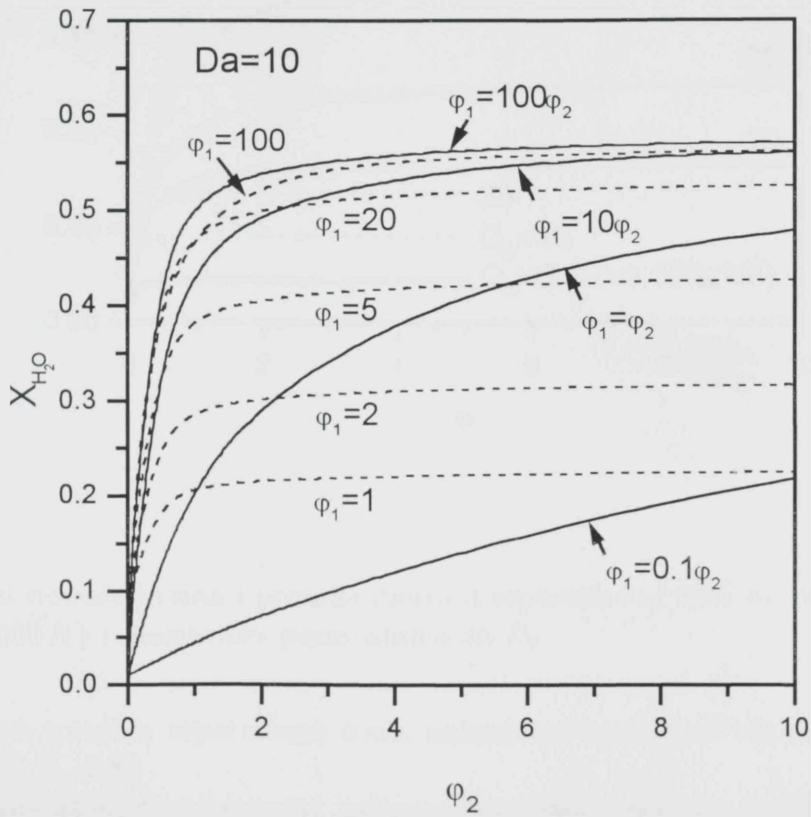
su prikazani na slici 4.4: u vidu nagiba pravih  $X_{H_2O} = f(Da)$  (slika 4.3:).

Zapaža se egzistencija optimalane vrednosti odnosa  $\varphi_1/\varphi_2$ , koja je značajno veća od jedan. Međutim, za fiksiranu vrednost  $Da$  postoje granične vrednosti  $\varphi_1$  i  $\varphi_2$ , iznad kojih se ne postiže značajnije povećanje konverzije (slika 4.5:)

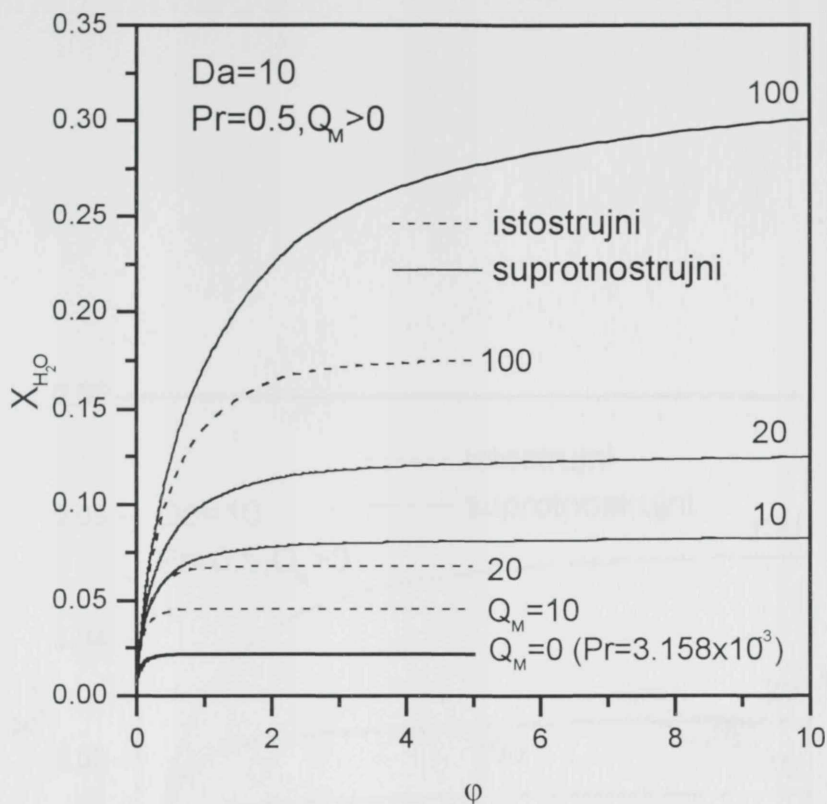
Ovaj trend je različit od linearne zavisnosti od  $\varphi$ , zapažene u poglavlju o maksimalno dostiživoj konverziji. To se može objasniti simultanim odvijanjem dve umesto samo jedne reakcije, tj. složenijom kinetikom procesa.

### 4.3.2 Slučaj II - inert u separacionoj zoni

Ovde treba napomenuti da se kao „inert” u separacionoj zoni može koristiti i vodena para, što pojednostavljuje separaciju produkata. Sa vodom u separacionoj zoni, prezentovani model bi trebalo proširiti reakcionim doprinosima u separacionoj zoni. Međutim, prisustvo reakcija (4.5) i (4.6) se može zanemariti, s obzirom na relativno nisku ravnotežnu konverziju i inhibiciju razlaganja vode permeacijom produkata, što je potvrđeno simulacijom.



Slika 4.5: Efekat odnosa brzina na konverziju u dvomembranskom reaktoru ( $T = 2000\text{ K}$ ,  $Pr_1 = 0.5 \times Pr_{1,\max} = 3.158 \times 10^{-3}$ ,  $Pr_2 = 0.5 \times Pr_{2,\max} = 9.978 \times 10^{-4}$ )



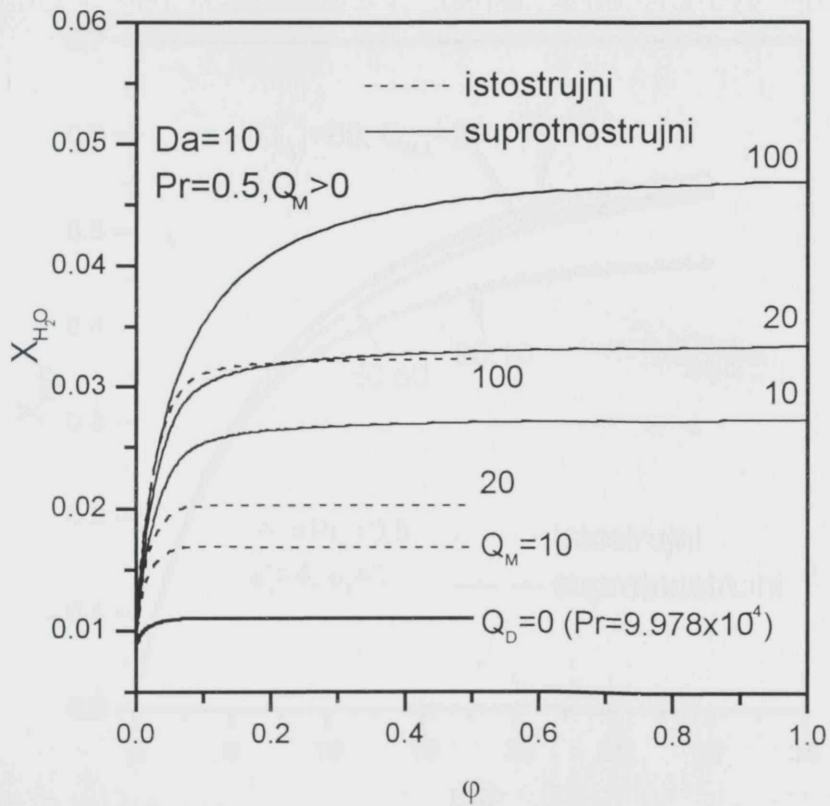
Slika 4.6: Efekat odnosa brzina i protoka inerta u separacionoj zoni za jednomembranski reaktor ( $T = 2000\text{ K}$ ) i membranu permeabilnu za  $H_2$

Kada se inert uvodi u separacione zone, nameće se analiza efekta suprotnostrujnog toka (slike 4.6.; 4.7.; 4.8.)

Značajna poboljšanja performansi jednomembranskih reaktora se ostvaruju suprotnostrujnim tokom, kao što se vidi na slikama 4.6.; 4.7.: Za razliku od jednomembranskog, kod dvomembranskog reaktora je doprinos suprotnostrujnog toka zanemarljiv. Sličan zaključak je izveden i za membranske reaktore gde su membrane propustljive prema svim komponentama reakcione smeše [105], [107].

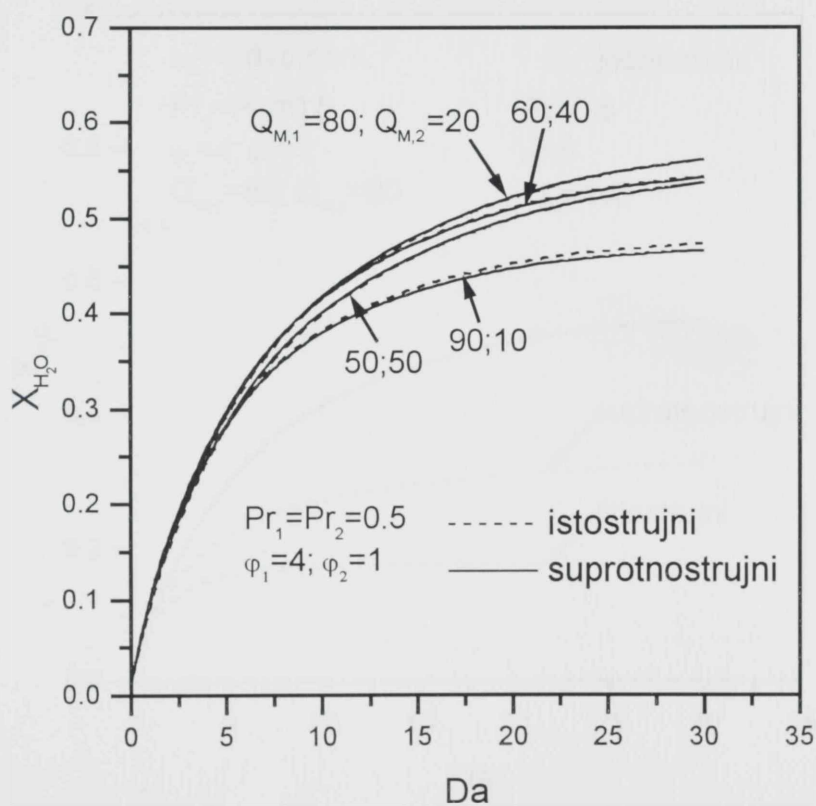
Sa slika 4.6.; 4.7: je očigledan i efekat izbora membrane (permeabilne za  $H_2$  ili  $O_2$ ). Kako je jednomembranski reaktor sa membranom permeabilnom za  $H_2$  efikasniji, upoređenje ovog reaktora sa dvomembranskim je prikazano na slikama 4.9: i 4.10: .Primećuje se značajna mogućnost dvomembranskog reaktora za povećanje konverzije.

Efekat distribucije raspodele ukupnog protoka inerta u separacionm zonama na graničnu (maksimalnu) konverziju vode je prikazano na slici 4.11: . Postoji optimalan odnos  $Q_{M,1}/Q_{M,2}$  pri čemu je njegova vrednost, kako se može očekivati, veća od jedan. Na istoj slici su prikazane granične vrednosti  $Da$  iznad kojih je konverzija veća od 99%. Treba primetiti da se optimalan odnos protoka inerta  $Q_{M,1}/Q_{M,2}$  ne poklapa sa optimalnom  $Da$  vrednošću.

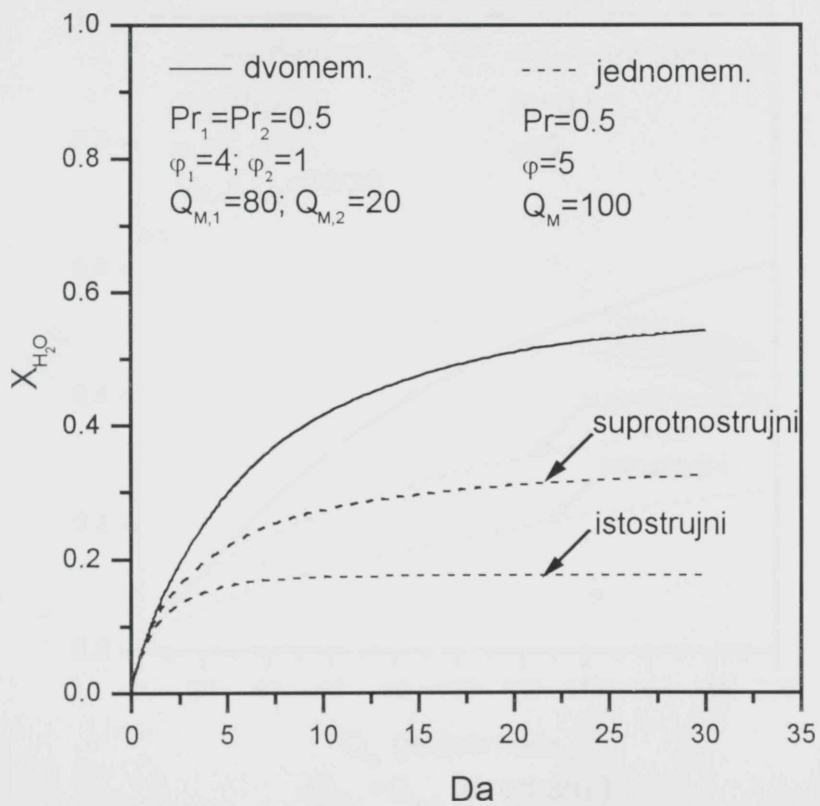


Slika 4.7: Efekat odnosa brzina i protoka inerta u separacionoj zoni za jednomembranski reaktor ( $T = 2000 \text{ K}$ ) i membranu permeabilnu za  $O_2$

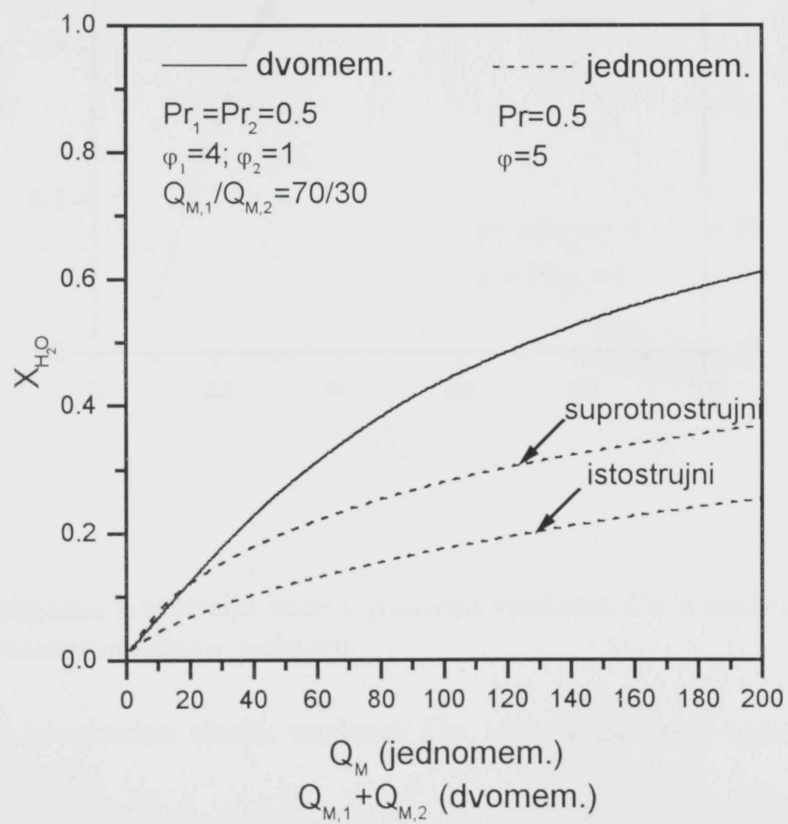




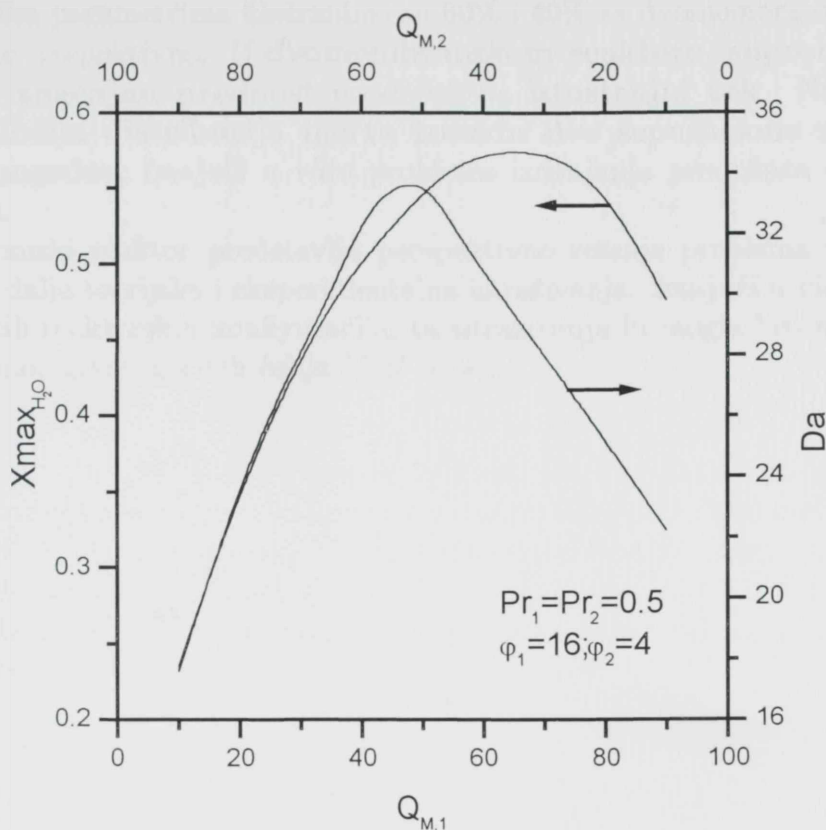
Slika 4.8: Poređenje istostrujnog i suprotnostrujnog toka u dvomembranskom reaktoru



Slika 4.9: Upoređivanje jedno i dvomembranskog reaktora (prisutan inert) za različite  $Da$  vrednosti



Slika 4.10: Upoređivanje jedno i dvomembranskog reaktora (prisutan inert) za različite protoke inerta  $Q_M$ ,  $Q_{M,1} + Q_{M,2}$



Slika 4.11: Maksimalna konverzija vode i granična vrednost  $Da$  u funkciji raspodele protoka inerta u dvomembranskom reaktoru

To znači da nije neophodna visoka vrednost  $Da$ , ako se izabere odgovarajuća vrednost odnosa protoka inerta.

#### 4.4 Zaključak

Ako se permeacija produkata postiže visokim vakuumom (Slučaj I) u separacionim zonama, dvomembranski reaktor može ostvariti potpunu konverziju vode uz dovoljno visoke vrednosti  $Da$  i  $\varphi$ . Međutim, visoke vrednosti  $Da$  podrazumevaju niske vrednosti protoka napoja u reakcionu zonu, odnosno nisku produktivnost procesa. Iz toga sledi neophodnost tehnoekonomske analize procesa. Što se tiče odnosa brzina, postoji optimalna distribucija ukupnog odnosa brzina ( $\varphi_1 + \varphi_2$ ) između dve membrane. Sa druge strane, jednomembranski reaktor ne može biti realna solucija problema, zbog veoma niske ostvarene konverzije, izuzev idealnog slučaja apsolutnog vakuuma u separacionoj zoni.

Za razliku od prethodnog slučaja, jednomembranski i dvomembranski reaktor u slučaju suprotnostrujnog toka inerta u separacionoj zoni (membrana permeabilna za  $H_2$ ) su uporedivi, s tim da dvomembranski reaktor ostvaruje veću konverziju. Na



primer, za bezdimenzijski protok inertnog gasa od 200, konverzije vode predskazane modelom (pri ostalim parametrima fiksiranim) su 60% i 40% za dvomembranski i jednomembranski reaktor, respektivno. U **dvomembranskom reaktoru, suprotnostrujni tok inerta nema značajnu prednost** u odnosu na **istostrujni tok**. Nadalje, može se odrediti **optimalna distribucija inerta između dve separacione zone**, pri čemu je kao **inert** pogodno, imajući u vidu probleme izdvajanja produkata ( $H_2$ ,  $O_2$ ), uzeti **vodenu paru**.

Dvomembranski reaktor predstavlja perspektivno rešenje problema termolize vode, koje zaslužuje dalja teorijska i eksperimentalna istraživanja. Imajući u vidu razvoj membrana i mogućih reaktorskih konfiguracija, ta istraživanja bi mogla biti u relaciji sa vrlo aktuelnom tehnologijom gorivih ćelija (*fuel cells*).

## 5

# ZAKLJUČAK

U magistarskom radu [105] je pokazano da dvomembranski reaktor omogućuje značajnije povećanje konverzije reaktanta u odnosu na ravnotežnu nego jednomembranska konfiguracija. U ovom radu je nastavljena uporedna analiza konverzije i separacione efikasnosti jedno i dvomembranske konfiguracije, bazirana na stacionarnom izotermnom matematičkom modelu reaktora u kojima se odvijaju povratne gasne reakcije tipa  $aA \rightleftharpoons bB + cC$ .

Ona je pokazala:

- Prednost dvomembranske konfiguracije u pogledu konverzije je utoliko značajnija ukoliko je veći stepen termodinamičkog ograničenja posmatrane reakcije, odnosno ukoliko je niža vrednost reakcione ravnotežne konstante
- Performanse dvomembranskog reaktora ne zavise značajno od hidrodinamike kada inert nije prisutan, napoj je čist reaktant i pri maloj vrednosti odnosa pritiska u separacionim i reakcionoj zoni.
- Prednost dvomembranskog reaktora, u smislu konverzije, je evidentna za sve posmatrane načine strujanja (idealno mešanje, klipni isto- i suprotnostrujni tok) kada je reaktant „najsporija” komponenta. Pri tome je prednost manje izražena za klipni tok.
- Kada je permselektivnost reaktanta veća od permselektivnosti jednog od produkta prednost jedne od posmatranih konfiguracija zavisi od odabranih bezdimenzionih parametara (procesnih uslova).
- Generalno, jednomembranski reaktor, i u slučaju potpune nepropustljivosti membrane za reaktant ( $A$ ), ne obezbeđuje potpunu konverziju reaktanta jer zahteva ili nerealno visok vakuum ili nerealno veliki protok inerta u separacionoj zoni radi postizanja maksimalne pogonske sile permeacije. Nasuprot tome, pri pretpostavci da su obe membrane nepropusne za reaktant, u dvomembranskom reaktoru se može ostvariti potpuna konverzija pri realnim operativnim uslovima, pod uslovom da je ostvarena vrednost *Damköhler*-ovog kriterijuma (odnos maksimalne brzine reakcije i protoka reaktanta na ulazu u reakcionu zonu) veća od neke granične. To se može objasniti nemogućnošću uspostavljanja difuzione ravnoteže u dvomembranskom reaktoru, zahvaljujući permeaciji oba produkta ( $B$  i  $C$ ).

- Može se formulirati računski postupak za definisanje radnog režima izotermnog dvomembranskog reaktora (brojni vrednosti karakterističnih parametara modela) koji obezbeđuje postizanje maksimalno moguće konverzije reaktanta.
- Pošto je u jednomembranskom reaktoru moguće ostvariti uslove bliske ravnotežnim, za njegovu analizu pri takvim uslovima, moguće je koristiti model koji podrazumeva hemijsku ravnotežu u reakcionoj zoni, čime se izbegava potreba za (po pravilu) deficitarnim kinetičkim podacima. Za dvomembranski reaktor ravnotežni model bi mogao biti dobra aproksimacija samo u slučaju prisustva inerta u separacionoj zoni, kada je moguće uspostavljanje režima bliskog ravnotežnom.
- Za jedno i dvomembransku konfiguraciju postoji maksimum separacionog indeksa reaktant-produkt separacije (pokazatelj separacione efikasnosti membranskog reaktora) kada je reaktant „najsporija” komponenta. Pri tome je dvomembranski reaktor efikasniji za niže vrednosti odnosa brzina (odnos maksimalne brzine permeacije za datu membranu i maksimalne brzine reakcije), a za visoke vrednosti odnosa brzina, najefikasnija separacija se ostvaruje kod jednomembranskog reaktora sa idealnim mešanjem.

U cilju analize neizotermnih efekata, koji su značajni kod izrazito endotermnih ili egzotermnih procesa, razvijen je model stacionarnog neizotermnog dvomembranskog reaktora sa klipnim tokom u kojme se odvija povratna gasna reakcija  $aA \rightleftharpoons bB + cC$ . Na osnovu rezultata računarske simulacije mogu se formulirati sledeći zaključci:

- Dvomembranski reaktor omogućuje povećanje konverzije reaktanta značajno iznad ravnotežne, kako za endotermne tako i za egzotermne povratne reakcije pod adijabatskim i neadijabatskim uslovima. U vezi sa tim, značajan stepen napredovanja endotermnih reakcija može se ostvariti na nižim, ekonomski prihvatljivijim, temperaturama.
- Što se tiče uticaja aktivacione energije  $E$  i toplote reakcije  $\Delta H$ , u oblasti visokih *Damköhler*-ovih brojeva (uslovi bliski ravnotežnim) efekat varijacije  $E$  je zanemarljiv u odnosu na efekat varijacije  $\Delta H$ .
- U slučaju membrana sa negativnim temperaturnim koeficijentom permeabilnosti komponenata, kod endotermnih reakcija postoji optimalna temperatura napoja (maksimum konverzije), dok se kod egzotermnih sa povećanjem temperature konverzija smanjuje.
- Konverzija reaktanta opada sa porastom indeksa generisanja toplote (odnos toplotnog efekta reakcije i toplotnog kapaciteta reaktanta) kako za endotermne tako i za egzotermne reakcije, izuzev nisko endotermnih reakcija u oblasti niskih vrednosti indeksa generisanja.
- Konverzionu efikasnost se može povećati razmenom toplote sa okolinom. Pri tome se može odrediti optimalna količina razmenjene toplote sa okolinom, kako za endotermne tako i za egzotermne reakcije, iznad koje je dalje povećanje zanemarljivo.



Proces, koji još nije industrijski realizovan, a veoma je značajan sa gledišta energetike i ekologije, je termoliza vode koju karakteriše ekstremno mala vrednost ravnotežne konstante i u oblasti visokih temperatura. Kao perspektivno rešenje za taj proces nameće se dvomembranski reaktor, pa je izvršena teorijska (računarska) analiza primenljivosti dvomembranske konfiguracije. Formulisan je, na bazi raspoloživih kinetičkih i termodinamičkih podataka o termolizi vode, stacionaran izotermni matematički model membranskog reaktora (jedno i dvomembranska konfiguracija). Iz rezultata računarske simulacije mogu se izvući sledeći zaključci:

- Ako se permeacija produkata postiže visokim vakuumom u separacionim zonama, dvomembranski reaktor može ostvariti potpunu konverziju vode uz dovoljno visoke vrednosti *Damköhler*-ovog kriterijuma i odnosa brzina. Međutim, visoke vrednosti *Damköhler*-ovog kriterijuma podrazumevaju niske vrednosti protoka napoja u reakcionu zonu, odnosno nisku produktivnost procesa, što nameće neophodnost odgovarajuće tehnokonomске analize.
- Što se tiče odnosa brzina, postoji optimalna distribucija ukupnog odnosa brzina između dve membrane.
- Jednomembranski reaktor, bez uvođenja inerta u separacionu zonu, ne može biti realna solucija problema, zbog veoma niske ostvarene konverzije, izuzimajući idealan slučaj apsolutnog vakuuma u separacionoj zoni.
- U slučaju suprotnostrujnog toka inerta u separacionoj zoni, jednomembranski reaktor sa membranom permeabilnom za  $H_2$  takođe ostvaruje značajne konverzije ali su one niže od onih koje omogućuje dvomembranska konfiguracija. Na primer, za bezdimenzioni protok inertnog gasa od 200, konverzije vode predskazane modelom (pri ostalim parametrima fiksiranim) su 60% i 40% za dvomembranski i jednomembranski reaktor, respektivno.
- Suprotnostrujnim tokom ne postiže se značajnije poboljšanje performansi dvomembranskog reaktora u odnosu na istostrujni tok.
- Postoji optimalna distribucija inerta između dve separacione zone (maksimum konverzije), pri čemu je kao inert pogodno, imajući u vidu probleme izdvajanja produkata ( $H_2$ ,  $O_2$ ), uzeti vodenu paru.
- Dvomembranski reaktor predstavlja perspektivno rešenje problema termolize vode, koje zaslužuje dalja teorijska i eksperimentalna istraživanja. Imajući u vidu razvoj membrana i mogućih reaktorskih konfiguracija, ta istraživanja bi mogla biti u relaciji sa vrlo aktuelnom tehnologijom gorivih ćelija (*fuel cells*).



# 6

## Korišćene oznake

- $a$  - nepoznati parametar (odnos molskih udela produkata u reakcionoj zoni)  
 $a, b, c$  - stehiometrijski koeficijenti reakcije  
 $A, B, C$  - učesnici hemijske reakcije  
 $A_i$  - učesnici hemijske reakcije  
 $A_j, A_j^*$  - aktuelna, ukupna površina membrane [ $m^2$ ]  
 $A_{pj}^*$  - ukupna površina razmene toplote između separacione zone  $j$  i okoline [ $m^2$ ]  
 $A_u^*$  - ukupna površina razmene toplote između reakcione zone i okoline [ $m^2$ ]  
 $C_i$  - koncentracija komponente  $i$  [ $mol\ m^{-3}$ ]  
 $Cp_i'$  - toplotni kapacitet komponente [ $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$ ]  
 $Cp_i$  - bezdimenzioni odnos toplotnih kapaciteta komponente  $i$  ( $Cp_i'/Cp_1'$ )  
 $D$  - inert  
 $Da$  - Damköhler-ov broj (definisani jednačinama (2.7), (4.20))  
 $f_i$  - molski protok komponente  $i$  u reakcionoj zoni [ $mol\ s^{-1}$ ]  
 $f_i^0$  - molski protok komponente  $i$  na ulazu reakcione zone (izotermski slučaj) [ $mol\ s^{-1}$ ]  
 $f_i^f$  - molski protok komponente  $i$  na ulazu reakcione zone (nizotermski slučaj) [ $mol\ s^{-1}$ ]  
 $fr$  - bezdimenzioni izraz za brzinu reakcije  
 $F_i$  - bezdimenzioni molski protok komponente  $i$  u reakcionoj zoni  
 $F_i^0$  - bezdimenzioni molski protok komponente  $i$  na ulazu reakcione zone  
 $k$  - konstante brzine reakcije  
 $K$  - konstanta ravnoteže reakcije [ $(mol\ m^{-3})^{\sum \nu_i}$ ]  
 $Ke$  - bezdimenziona konstanta ravnoteže reakcije  
 $Kx$  - aktuelni molski odnos [ $(mol\ m^{-3})^{\sum \nu_i}$ ]  
 $Lp_j$  - ukupan molski protok u separacionoj zoni  $j$  [ $mol\ s^{-1}$ ]  
 $Lu$  - ukupan molski protok u reakcionoj zoni [ $mol\ s^{-1}$ ]  
 $Lu^0$  - ukupan molski protok na ulazu reakcione zone [ $mol\ s^{-1}$ ]  
 $m, m_i$  - broj membrana, eksponent parcijalnih pritisaka u izrazima za permeaciju komponente  
 $n$  - broj komponenata  
 $P$  - pritisak [ $Pa$ ]  
 $P_I, P_{II}$  - parcijalni pritisci sa raznih strana membrane  
 $P_{ji}$  - permeabilnost komponente  $i$  za membranu  $j$  [ $mol\ m^{-1}\ s^{-1}\ Pa^{-1}$ ]  
 $Pe_j$  - maksimalna permeabilnost membrane  $j$  za datu smešu [ $mol\ m^{-1}\ s^{-1}\ Pa^{-1}$ ]

- $Pp_j$  - ukupan pritisak u separacionoj zoni  $j$  [Pa]  
 $Pr_j$  - odnos pritisaka u separacionim i reakcionoj zoni  
 $Pu$  - ukupan pritisak u separacionoj zoni [Pa]  
 $q_{ji}$  - molski protok komponente  $i$  u separacionoj zoni  $j$  [ $mol\ s^{-1}$ ]  
 $q_{ji}^0$  - molski protok komponente  $i$  na ulazu separacione zone  $j$  (izotermiski slučaj)  
 [ $mol\ s^{-1}$ ]  
 $q_{ji}^f$  - molski protok komponente  $i$  na ulazu separacione zone  $j$  (neizotermiski slučaj)  
 [ $mol\ s^{-1}$ ]  
 $Q_{ji}$  - bezdimenzioni molski protok komponente  $i$  u separacionoj zoni  $j$   
 $Q_{ji}^0$  - bezdimenzioni molski protok komponente  $i$  na ulazu separacione zone  $j$   
 $r$  - brzina hemijske reakcije [ $mol\ s^{-1}\ m^{-3}$ ]  
 $R$  - univerzalna gasna konstanta  $8.315\ [J\ mol^{-1}\ K^{-1}]$ , reakcioni doprinos  
 $T$  - temperatura [K]  
 $T^0$  - referentna temperatura [K]  
 $T_j^I, T_j^{II}$  - odnosi permselektivnosti  
 $Tp_j'$  - temperatura u separacionoj zoni  $j$  [K]  
 $Tp_j$  - bezdimenziona temperatura u separacionoj zoni  $j$  ( $Tp_j'/T^0$ )  
 $Tp_{ej}'$  - temperatura okoline separacione zone  $j$  [K]  
 $Tp_{ej}$  - bezdimenziona okoline separacione zone  $j$  ( $Tp_{ej}'/T^0$ )  
 $Tu'$  - temperatura u reakcionoj zoni [K]  
 $Tu$  - bezdimenziona temperatura u reakcionoj zoni ( $Tu'/T^0$ )  
 $Tu_e'$  - temperatura okoline reakcione zone [K]  
 $Tu_e$  - bezdimenziona temperatura okoline reakcione zone ( $Tu_e'/T^0$ )  
 $s$  - bezdimenziona površina referentne membrane  
 $S$  - separacioni doprinos  
 $U_j$  - koeficijent prenosa toplote kroz membranu  $j$  [ $J\ s^{-1}\ m^{-2}\ K^{-1}$ ]  
 $U_{ej}^p$  - koeficijent prenosa toplote između separacione zone  $j$  i okoline [ $J\ s^{-1}\ m^{-2}\ K^{-1}$ ]  
 $U_e^u$  - bezdimenzioni indeks prenosa toplote između reakcione zone i okoline [ $J\ s^{-1}\ m^{-2}\ K^{-1}$ ]  
 $V$  - zapremina reakcione zone [ $m^3$ ]  
 $x_i$  - molski udeo komponente  $i$  u reakcionoj zoni  
 $x_i^0$  - molski udeo komponente  $i$  na ulazu reakcione zone  
 $X$  - konverzija reaktanta  
 $X_e$  - ravnorežna konverzija reaktanta  
 $X_R$  - konverzioni odnos (ostvarena konverzija/ravnorežna konverzija)  
 $y_{ji}$  - molski udeo komponente  $i$  u separacionoj zoni  $j$   
 $Y_{ij}$  - segregacioni faktori

### Indeksi i eksponenti

- $0$  - uslovi na ulazu zona (izotermiski slučaj), referentne vrednosti  
 $A, B, C, D$  - komponente  
 $e$  - ravnotežni uslovi, uslovi okoline  
 $f$  - uslovi u napoju (neizotermiski slučaj)  
 $i$  - komponenta  
 $j$  - membrana  
 $p$  - separaciona zona  
 $u$  - reakciona zona

**Grčka slova** $\alpha_{ji}$  - permselektivnost $\beta$  - bezdimenzioni indeks generisanja toplote $\delta_j$  - debljina membrane [ $m$ ] $\gamma$  - temperaturna korekcija permeabilnosti $\Delta$  - bezdimenzioni kriterijum konverzije efikasnosti $\nu_i$  - stehiometrijski koeficijenti komponente  $i$  $\varphi_j$  - odnos brzina za membranu  $j$  (definisana jednačinama (2.8), (4.20)) $\Phi$  - odnos ukupnih molskih protoka u reakcionoj zoni i na ulazu reakcione zone $\Phi'_j$  - odnos ukupnih molskih protoka u separacionoj zoni  $j$  i na ulazu reakcione zone $\Psi_j$  - bezdimenzioni indeks prenosa toplote kroz membranu  $j$  $\Psi_{ej}^p$  - bezdimenzioni indeks prenosa toplote između separacione zone  $j$  i okoline $\Psi_e^u$  - bezdimenzioni indeks prenosa toplote između reakcione zone i okoline



# Literatura

- [1] Abdel-Aal H.K, I.A. Hussin, Parametric study for water electrolysis: Part I-Hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy*, 18 (1993) 485
- [2] Adris A.M., B.B., Pruden, On the reported attempts to radically improve the performance of the steam methane reforming reactor, *Can. J. Chem. Eng.*, 74 (1996) 177
- [3] Armor J.N., Catalysis with permselective inorganic membranes, *Appl. Catal.*, 49 (1989) 1
- [4] Badwal S.P.S., Solid oxide electrolyte fuel cell review, *Ceram. Inter.*, 22 (1996) 257
- [5] Balachandran U., J.T. Dusek, P.S. Maiya, B.Ma, R.L. Mieville, Ceramic membrane reactor for converting methane to syngas, *Catal. Today* 36 (1997) 265
- [6] Beghi G.E., A decade of research on thermochemical hydrogen at the joint research center, ISPRA, *Int. J. Hydrogen Energy*, 12 (1986) 761
- [7] Bellows R.J., E.P. Marucchi-Soos, D.T. Buckley, Analysis of reaction kinetics for carbon monoxide and carbon dioxide on polycrystalline platinum relative to fuel cell operation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35 (1996) 1235
- [8] Bernardi D.W., Water-Balance calculations for solid-polymer-electrolyte fuel cells, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 3344
- [9] Bernardi D.W, M.W. Verbrugge, Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte, *AIChE J.*, 37 (1991) 1151
- [10] Bettmann D., W. Drenckhahn, K.Reiter, Small cogeneration plants-from reciprocating engines to fuel cells, *Siemens Power J.*, 2 (1993) 2
- [11] Bilgen E., Use of solar energy for direct and two-step water decomposition cycles, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2 (1977) 251
- [12] Bilgen E., Solar hydrogen production by direct water decomposition process: A preliminary engineering assessment, *Int. J. Hydrogen Energy*, 9 (1984) 53
- [13] Bolz R.E., G.L. Tuve, Handbook of tables for applied engineering science, The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, (1970)



- [14] Borodzinski J.J, A. Lasia, Study of hydrogen evaluation on selected PtFe-bonded porous electrodes, *Int. J. Hydrogen Energy*, 118 (1993) 985
- [15] Ćirić G.M., R.P. Omorjan, M.N. Tekić, R.N. Paunović, Conversion enhancement of equilibrium- limited reactions in a two-membrane reactor, *Sep. Sci. Technol.*, 32 (1997) 1513
- [16] Cini P., M.P. Harold, Experimental study of the tubular multiphase catalyst, *AIChE J.*, 37 (1991) 997
- [17] Cales B., J.F. Baumard, Oxygen semipermeability and electronic conductivity in calcia-stabilized zirconia, *J. Mat. Sci.*, 17 (1982) 3243
- [18] Cales B., J.F. Baumard, Mixed conduction and defect structure of  $ZrO_2$ - $CeO_2$ - $Y_2O_3$  solid solutions, *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984) 2407
- [19] Cook R.L., R.C. MacDuff, A.F. Sammells, Perovskite solid electrolysis for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 3309
- [20] Costamagna P., E. Arato, P.L. Antonucci, V. Antonucci, Partial oxidation of  $CH_4$  in solid oxide fuel cells: Simulation model of the electrochemical reactor and experimental validation, *Chem. Eng. Sci.*, 51 (1996) 3013
- [21] Costamagna P., The benefit of solid oxide fuel cells with integrated air pre-heater, *J. Power Sources*, 69 (1997) 1
- [22] Divisek J., L.G.J. de Haart, P. Holtappels, T. Lennartz, W. Mallener, The kinetics of electrochemical reactions on high temperature fuel cell electrodes, *J. Power Sources*, 49 (1994) 257
- [23] Divisek J., B. Steffen, H. Schmitz, Theoretical analysis and evaluation of the operating data of a bipolar water electrolyser, *Int. J. Hydrogen Energy.*, 19 (1994) 579
- [24] Dixon A.G, W.R. Moser, Y.H. Ma, Waste reduction and recovery using  $O_2$ -permeable membrane reactors, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 3015
- [25] Dou S., C.R. Masson, Mechanism of oxygen permeation through lime-stabilized zirconia, *J. Electrochem. Soc.*, 132 (1985) 1843
- [26] Drenckhahn W., A. Lezuo, K. Reiter, Technical and Economic aspects using fuel cells in combined heat and power (CHP) cogeneration plants, VGB Conf. Esen 20 Sept. 1990, VGB Kraftwerkstechnik, German, 4 (1990) 71
- [27] Drenckhahn W., H. Greiner., E. Ivers-Tiffee, Mterials for solid-oxide high temperature fuel cells, *Siemens Power J.*, 4 (1994) 36
- [28] Drenckhahn W., A. Lezuo, Fuel cells for decentralized cogeneration plants, *Power Gen Europe96*, Budapest, 26-28 June (1996)

- [29] Du J., A.S. Nowick, Structural transition and proton conduction in nonstoichiometric  $A_3B'B_2''$  perovskite-type oxides, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 (1995) 3033
- [30] Edlund D.J., W.P. Pledger, Catalytic platinum-based membrane reactor for removal of  $H_2S$  from natural gas streams, *J. Membrane Sci.*, 94 (1994) 111
- [31] Eng. D., M. Stoukides, Catalytic and electrocatalytic methane oxidation with solid oxide membranes, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 33 (1991) 375
- [32] Ettouney H.M., B. Masair, W.S. Bouhamra, R. Hughes, High temperature CO shift conversion (HTSC) using catalytic membrane reactor, *Trans IChemE*, 74 (1996) 649
- [33] Fan C., D.L. Piron, M. Meilleur, L.P. Marin, Hydrogen evaluation in alkaline solutions on electrolytic nickel-cobalt and nickel-iron deposited with different bath compositions and current densities, *Can. J. Chem. Eng.*, 71 (1993) 570
- [34] Fletcher A.E., Moen L.R, Hydrogen and oxygen from water, *Science*, 197 (1977) 1050
- [35] Gardner F.J., Thermodynamic processes in solid oxide and other fuel cells, *IMechE*, 211 (1997) 367
- [36] Gavalas G.R., C.E. Megiris, S.W. Nam, Deposition of  $H_2$ -permselective  $SiO_2$  films, *Chem. Eng. Sci.*, 44 (1989) 1829
- [37] Gellings P.J., H.J.A. Koopmans, A.J. Burggraaf, Electrocatalytic phenomena in gas phase reactions in solid electrolyte electrochemical cells, *Appl. Catal.*, 39 (1988) 1
- [38] Gobina E., K. Hou, R. Hughes, Ethane dehydrogenation in a catalytic membrane reactor coupled with a reactive sweep gas, *Chem. Eng. Sci.*, 50 (1995) 2311
- [39] Gokhale Y.V., R.D. Noble, J.L. Falconer, Analysis of a membrane enclosed catalytic reactor for butane dehydrogenation, *J. Membrane Sci.*, 77 (1993) 197
- [40] Gokhale Y.V., R.D. Noble, J.L. Falconer, Effect of reactant loss and membrane selectivity on a dehydrogenation reaction in a membrane-enclosed catalytic reactor, *J. Membrane Sci.*, 105 (1995) 63
- [41] Griaznov V.M., Hydrogen permeable palladium membrane catalysts, *Platinum Metals. Rev.*, 30 (1986) 68
- [42] Hamakawa S., T. Haykawa, A.P.E. York, T. Tsunoda, Y.S. Yoon, K. Suzuki, M. Shimizu, K. Takehira, Selective Oxidation of propene using an electrochemical membrane reactor with  $CeO_2$ -based solid electrolyte, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 143
- [43] Hamakawa S., T. Haykawa, K. Suzuki, R. Shiozaki, K. Takehira, Electrochemical oxidation of methane to synthesis gas using an oxide ionic conductor, *Denki Kagaku*, 65 (1997) 1049
- [44] He W., Integration technique of modeling fuel cell systems, TUDelft, Netherlands (1995)



- [45] Heras J.M., L. Viscido, The behavior of water on metal surfaces, *Catal.Rev. -Sci. Eng.* 30 (1988) 218
- [46] Herman Ch., P. Quicker, R. Dittmeyer, Mathematical simulation of catalytic dehydrogenation of ethylbenzene to styrene in a composite palladium membrane reactor, *J. Membrane. Sci.*, 136 (1997) 161
- [47] Hollander J.M., M. Simmons, Annual review of energy, vol.1, (1976), Paloalto, California
- [48] Hsieh H.P, Inorganic Membrane Reactors, *Catal.Rev-Sci.Eng.*, 33 (1&2) (1990) 1
- [49] Huang K., M. Feng, J.B. Goodenough, Sol-gel synthesis of a new oxide-ion conductor Sr- and Mg-doped LaGaO<sub>3</sub> perovskite, *J.Am.Ceram.Soc.*, 79 (1996) 1100
- [50] Ihara S., Feasibility of hydrogen production by direct water splitting at high temperature, *Int. J. Hydrogen Energy*, 3 (1978) 287
- [51] Ihara S., On the study of hydrogen production from water using solar thermal energy, *Int. J. Hydrogen Energy*, 5 (1980) 527
- [52] Inoue T., N. Seki, K. Eguchi, H. Arai, Low-temperature operation of solid electrolyte oxygen sensors using perovskite-type oxide electrodes and cathodic reaction kinetics, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 2523
- [53] Ishihara T., K. Sato, Y. Takita, Electrophoretic deposition of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub> electrolyte films in solid oxide fuel cells, *J.Am.Ceram.Soc.*, 79 (1996) 913
- [54] Itoh N., A membrane reactor using palladium, *AIChE J.*, 33 (1987) 1576
- [55] Itoh N., R. Govind, Combined oxidation and dehydrogenation in a palladium membrane reactor, *Ind.Eng.Chem.Res.* 28 (1989) 1554
- [56] Itoh N., Simulation of bifunctional palladium membrane reactor, *J. Chem. Eng. Japan*, 23 (1990) 81
- [57] Itoh N., Y. Shindo, K. Haraya, Ideal flow models for palladium membrane reactors, *J. Chem. Eng. Japan*, 23 (1990) 420
- [58] Itoh N., Maximum conversion of dehydrogenation in palladium membrane reactors, *J. Chem. Eng. Japan.*, 24 (1991) 664
- [59] Itoh N., Development of a one side uniform model for palladium membrane reactors, *J. Chem. Eng. Japan*, 25 (1992) 336
- [60] Itoh N., M.A. Sanches, W.C. Xu, K. Haraya, M. Hongo, Application of a membrane reactor system to thermal decomposition of CO<sub>2</sub>, *J.Membrane Sci.*, 77 (1993) 245
- [61] Itoh N., W.C. Xu, K. Haraya, Radial mixing diffusion of hydrogen in a packed-bed type of palladium membrane reactor, *Ind.Eng. Chem.Res.*, 33 (1994) 197

- [62] Itoh N., T.H. Wu, K. Haraya, Two- and three-dimensional analysis of diffusion through a dense membrane supported on a porous material, *J. Membrane Sci.*, 99 (1995) 175
- [63] Itoh N, Limiting conversion of dehydrogenation in palladium membrane reactors, *Catal. Today*, 25 (1995) 351
- [64] Itoh N., K. Kato., T. Tsuji , M. Hongo, Preparation of a tubular anodic aluminium oxide membrane, *J. Membrane Sci.*, 117 (1996) 189
- [65] Itoh N., T.H. Wu, An adiabatic type of palladium membrane reactor for coupling endothermic and exothermic reactions, *J. Membrane. Sci.*, 124 (1997) 213
- [66] Iwahara H., H. Uchida, N. Umeda, High temperature fuel and steam electrolysis cells using proton conductive solid electrolysis, *J. Power Sources*, 7 (1982) 293
- [67] Iwahara H., H. Uchida, K. Morimoto, High temperature solid electrolyte fuel cells using perovskite- type oxide based  $\text{BaCeO}_3$ , *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 462
- [68] Jawad K.A., P. Hasler, E.J. Newson, D.W.T. Rippin, Irreversible poisoning of Pd-Ag membranes, *Int. J. Hydrogen Energy*, 19 (1994) 877
- [69] Jawad K.A., E.J. Newson, D.W.T. Rippin, Deactivation and regeneration of Pd-Ag membranes for dehydrogenation reactions, *J. Membrane Sci.*, 89 (1994) 171
- [70] Jawad K.A., E.J. Newson, D.W.T. Rippin, Exceeding equilibrium conversion with a catalytic membrane reactor for the dehydrogenation of methylcyclohexane, *Chem. Eng. Sci.*, 49 (1994) 2129
- [71] Jawad K.A., D.W.T. Rippin, Effect of reaction and permeation rates on the performance of a catalytic membrane reactor for methylcyclohexane dehydrogenation, *Sep. Sci. Technol.*, 29 (1994) 2475
- [72] Jawad K.A., D.W.T. Rippin, Comparing mono- and bimetallic noble-metal catalysts in a catalytic membrane reactor for methylcyclohexane dehydrogenation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 (1995)722
- [73] Kameyama T., M. Dokiya, M. Fujishige, H. Yokokawa, K. Fukuda, Possibility for effective production of hydrogen from hydrogen sulfide by means of a porous vycor glass membrane, *Ind.Eng.Chem.Fundam.*, 20 (1981) 97
- [74] Kato T., A. Momma, S. Nagata, Y. Kasuga, Residual stress analysis of cylindrical solid oxide fuel cells, *J. Ceram. Soc. Japan*, 105 (1997) 1057
- [75] Kenjo T., Y. Horiuchi, S. Osawa, Determination of the rate constants of oxygen reduction in high- temperature air electrodes on solid oxide electrolytes, *J. Electrochem.Soc.*, 137 (1990) 2423
- [76] Khalidi A., B. Lafage, P. Taxil, G. Gave, M.J. Clifton, P. Cezak, Electrolyte and water transfer through the porous electrodes of an immobilized-alkali hydrogen-oxygen fuel cell, *Int. J. Hydrogen Energy*, 21 (1996) 25



- [77] Kingery W. D., J. Paris, M.E. Doty, D.C. Hill, Oxygen ion mobility in cubic  $Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$ , *J. Am. Ceram. Soc.*, 42 (1959) 393
- [78] Kikuchi E., S. Uemura, N. Sato, H. Inoue, H. Ando, T. M., Membrane reactor using microporous glass-supported film of palladium. Application to the water shift reaction, *Chem. Lett.*, 489 (1989)
- [79] Kogan A., Hydrogen production by solar thermal water splitting, The 26th Israel Conf. on Mech. Eng., Haifa, (1996)
- [80] Kogan A., Direct solar thermal splitting of water and on site separation of the products. I. Theoretical evaluation of hydrogen yield, *Int. J. Hydrogen Energy*, 22, (1997) 481
- [81] Kogan A., Direct solar thermal splitting of water and on site separation of the products. II. Experimental feasibility study, *Int. J. Hydrogen Energy*, 23 (1998) 89
- [82] Koukou M.K., N. Papayannakos, N.C. Markatos, Dispersion effects on membrane reactor performance, *AIChE J.*, 42 (1996) 9
- [83] Koukou M.K., G. Chaloulou, N. Papayannakos, N.C. Markatos, Mathematical modeling of the performance of non-isothermal membrane reactors, *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 40 (1997) 2407
- [84] Lasia A., Studies of the hydrogen evolution reaction on the active electrodes, *Current Topics in Electrochemistry*, 2 (1993) 239
- [85] Lapicque F., J. Lede, J. Vilermaux, Réacteurs de trempe dans les procédés chimiques à haute température. Application à la thermolyse de l'eau, *Can. J. Chem. Eng.*, 63 (1985) 470
- [86] Lede J., F. Lapicque, J. Vilermaux, B. Cales, A. Ounalli, J.F. Baumard, A.M. Anthony, Production of hydrogen by direct thermal decomposition of water: Preliminary investigations, *Int. J. Hydrogen Energy*, 7 (1982) 939
- [87] Lede J., J. Vilermaux, R. Ouzane, M.A. Hossain, R. Ouahes, Production of hydrogen by simple impingement of a turbulent jet of steam upon a high temperature zirconia surface, *Int. J. Hydrogen Energy*, 12 (1987) 3
- [88] Li K., I. Chua, W.J. Ng, W.K. Teo, Removal of dissolved hydrogen in ultrapure water production using a membrane reactor, *Chem. Eng. Sci.*, 50 (1995) 3547
- [89] Lin Y.S., L.G.J. de Haart, K.J. de Vries, A.J. Burggraaf, A kinetic study of the electrochemical vapor deposition of solid oxide electrolyte films on porous substrates, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 3960
- [90] Lin Y.S., W. Wang, J. Han, Oxygen permeation through thin mixed-conducting solid oxide membranes, *AIChE J.*, 40 (1994) 786
- [91] Lin Y.S., W. Wang, Analysis of oxidative coupling of methane in dense oxide membrane reactors, *J. Membrane Sci.*, 103 (1995) 219

- [92] Linkous C.A., Development of solid polymer electrolytes for water electrolysis at intermediate temperatures, *Int. J. Hydrogen Energy*, 8 (1993) 641
- [93] Lu Y., A.G. Dixon, W.R. Moser, Y.H. Ma, Analysis and optimization of cross-flow reactors for oxidative coupling of methane, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (1997) 559
- [94] Michaels J.N., C.G. Vayenas, Kinetics of vapor-phase electrochemical oxidative dehydrogenation of ethylbenzene, *J. Catal.* 85 (1984) 477
- [95] Minh N.Q, Ceramic fuel cells, *J. Am.Ceram.Soc.*, 76 (1993) 563
- [96] Moghadam F.K., D.A. Stevensen, Oxygen diffusion and solubility studies in Ag and Pt using AC impedance spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.*, 133 (1986) 1329
- [97] Mohan K., R.Govind, Analysis of a cocurrent membrane reactor, *AIChE J.*,32 (1986) 2083
- [98] Mohan K., R.Govind, Analysis of equilibrium shift in isothermal reactors with a permselective wall, *AIChE J.*, 34 (1988) 1493
- [99] Mohan K., R.Govind, Effect of temperature on equilibrium shift in reactors with permselective wall, *Ind.Eng.Chem.Res.* 27 (1988) 2064
- [100] Nguyen B.C., T.A. Lin, D. M. Mason, Electrocatalytic reactivity of hydrocarbons on a zirconia electrolyte surface, *J. Electrochem. Soc.*,133 (1986) 1807
- [101] Nguyen B.C., L.M. Rincon-Rubio, D.M. Mason, Mechanism of the electrolytic reduction of oxygen in a tubular oxide electrolyte flow reactor, *J.Electrochem. Soc.*, 133 (1986) 1860
- [102] Nolte R., K. Ledejeff, M. Bauer, R. Mulhaupt, Partially sulfonated poly (arylene ether sulfone) - A versatile proton conducting membrane material for modern energy conversion technologies, *J. Membrane Sci.*, 83 (1993) 211
- [103] Ohya H., H. Nakajima, N. Togami, M. Aihara, Y. Negishi, Separation of hydrogen from thermochemical processes using zirconia-silica composite membrane, *J. Membrane Sci.*, 97 (1994) 91
- [104] Okubo T., K. H. Haruta, K. Kukasabe, S. Morooka, Equilibrium shift of dehydrogenation at short space-time with hollow fiber ceramic membrane, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 (1991) 614
- [105] Omorjan P.R., Modelovanje membranskih reaktora za povratnu reakciju u gasnoj fazi-Magistarski rad, Tehnološki fakultet-Novı Sad, (1994)
- [106] Omorjan P.R., G.M. Ćirić, M.N. Tekić, A simple analytical analysis of the performance of a two- membrane reactor, *J.Membrane Sci.*, 118 (1996) 17
- [107] Omorjan P.R., G.M. Ćirić, M.N. Tekić, R.N. Paunović, Applicability of two-membrane reactors for reversible gas phase reaction. Effect of flow patterns and inerts, *J.Membrane.Sci.*, 128 (1997) 213



- [108] Omorjan P.R., M.N. Tekić, R.N. Paunović, Non-isothermal two-membrane reactors for reversible gas phase reactions, *J. Membrane. Sci.*, 138, (1998) 57-66
- [109] Omorjan P.R., R.N. Paunović, M.N. Tekić, A discussion of maximal extent of an isothermal reversible gas phase reaction in cocurrent single- and double-membrane reactors, (predato za publikovanje)
- [110] Omorjan P.R., R.N. Paunović, M.N. Tekić, Applicability of a double-membrane reactor for thermal decomposition of water: A computer analysis, (predato za publikovanje)
- [111] Otsuka K., S. Yokoyama, A. Morikawa, Steam reforming of hydrocarbons and water gas shift reaction through a wall of stabilized zirconia used as a hydrogen separator, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57 (1984) 3286
- [112] Papathanassopoulos K., H. Wenzl, T. Schober, Heavy-water ( $D_2O$ ) take-up-induced lattice expansion in the high temperature proton conductor  $Ba_3Ca_{1.18}Nb_{1.82}O_{9-\delta}$ , *J.Am.Ceram.Soc.*, 80 (1997) 3278
- [113] Pei S., M.S., Kleefich, T.P. Kobylinski, J. Faber, C.A. Udovich, V. Zhang-McCoy, B. Dabrowski, U. Balachandran, R.L. Mieville, B. Poeppel, Failure mechanisms of ceramic membrane reactors in partial oxidation of methane to synthesis gas, *Catal. Lett.* 30 (1995) 201
- [114] Petrov K., K. Xiao, E.R. Gonzales, S. Srinivasan, A. J. Appleby, O.J. Murphy, *Int J. Hydrogen Energy*, 18 (1993) 907
- [115] Phillipps M.B., N.M. Sammes, The structure and conductivity of  $LaMn_{1-z}Cr_zO_3$  and  $(La, A)_{1-y}Mn_{1-z}Cr_zO_3$  ( $A=Sr, Ca$ ) as air cathodes in solid oxide fuel cells, *J. Mat. Sci.*, 31 (1996) 1689
- [116] Prater K.B, The renaissance of the solid polymer fuel cell, *J. Power Sources*, 29 (1990) 239
- [117] Prater K.B, Solid polymer fuel cell developments at Ballard, *J. Power Sources*, 37 (1992) 181
- [118] Prater K.B., Polymer electrolyte fuel cells; a review of recent developments, *J. Membrane Sci.*, 51 (1994) 129
- [119] Ratkje S.K., M. Ottoy, R. Halseid, M. Stromgard, Thermoelectric power relevant for the solid- polymer fuel cell, *J. Membrane Sci.*, 107 (1995) 219
- [120] Rezac M. R., W.J. Koros, S.J. Miler, Membrane-assisted dehydrogenation of n-butane. Influence of membrane properties on system performance, *J. Membrane Sci.*, 93 (1994) 193
- [121] Santos A., J. Coronas, M. Menendez, J. Santamaria, Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas in a ceramic membrane reactor, *Catal.Lett.* 30 (1995) 189

- [122] Saracco G., G.F. Versteeg, W.P.M van Swaaij, Current hurdles to the success of high-temperature membrane reactors, *J.Membrane.Sci.*, 95 (1994) 105
- [123] Saracco G., V. Specchia, Catalytic inorganic membrane reactors: Present experience and future opportunities, *Catal.Rev.-Sci.Eng.*, 36 (1994) 305
- [124] Sarantes C., M. Stoukides, Solid-electrolyte-aided study of hydrogen oxidation on nickel, *J. Catal.*, 93 (1985) 417
- [125] Scherer G.G, Membrel-water electrolysis cells with a fluorinated cation exchange membrane, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) 3072
- [126] Scherer G.G., Polymer membranes for fuel cells, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 94 (1990) 1008
- [127] Schiller G., R. Henne, V. Brock, Vacuum plasma spraying of high-performance electrodes for alkaline water electrolysis, *J. Thermal Spray Techn.*, 4 (1995) 185
- [128] Schouler E.J., M. Kleitz, Electrocatalysis and inductive effects at the gas, Pt/stabilized zirconia interface, *J. Electrochem.Soc.*, 134 (1987) 1045
- [129] Scott K., Membrane reactors for electrochemical synthesis processes, *J. Membrane Sci.*, 90 (1994) 161
- [130] Sheintuch M., R.M. Dessau, Observations Modeling and optimization of yield, selectivity and activity during dehydrogenation of isobutane and propane in a Pd membrane reactor, *Chem.Eng. Sci.*, 51(1996), 535
- [131] Shinnar R., Thermochemical hydrogen generation, *Science*, 188 (1975) 1036
- [132] Shu J., B.P. Grandjen, A. van Neste, S. Kaliguine, Catalytic palladium-based membrane reactors: A Review, *Can. J. Chem. Eng.*, 69 (1991) 1036
- [133] Shu J., B.P. Grandjen, S. Kaliguine, Methane steam reforming in asymmetric Pd and Pd-Ag/porous SS membrane reactors, *Appl. Catalysis A:General*, 119 (1994) 305
- [134] Shukla A.K., P.A. Christiansen, A. Hamnett, M.P. Hogart, A vapor-feed direct-methanol fuel cell with proton-exchange membrane electrolyte, *J. Power Sources*, 55 (1995) 87
- [135] Sloot H.J., G.F. Versteeg, W.P.M. van Swaaij, A non-permselective membrane reactor for chemical processes normally requiring strict stoichiometric feed rates of reactant, *Chem. Eng. Sci.*, 45 (1990) 2415
- [136] Springer T.E., M.S. Wilson, S. Gottesfeld, Modeling and experimental diagnostics in polymer electrolyte fuel cells, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 3514
- [137] Steinberg M., H.C. Cheng, Modern and prospective technologies for hydrogen production from fossil fuels, *Int. J. Hydrogen Energy*, 14 (1989) 797



- [138] Stoukides M., Application of solid electrolytes in heterogeneous catalysis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27 (1988) 1745
- [139] Sun Y.M, S.J. Khang, Catalytic membrane for simultaneous chemical reaction and separation applied to a dehydrogenation reaction, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 1136
- [140] Sun Y.M, S.J. Khang, A catalytic membrane reactor: Its performance in comparison with other types of reactors, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29 (1990) 232
- [141] Takeda Y., R. Kanno, M. Noda, Y. Tomida, Y. Yamamoto, Cathodic polarization phenomena of perovskite oxide electrodes with stabilized zirconia, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 2656
- [142] Tekić N.M., R.N. Paunović, G.M. Cirić, Applicability of two membranes for improving performance of a membrane reactor, *J. Membrane Sci.*, 96 (1994) 213
- [143] Teraoka Y., H.M. Zhang, S. Furukawa, N. Yamazoe, Oxygen permeation through perovskite-type oxides, *Chem. Lett.*, (1985) 1743
- [144] Teraoka Y., H.M. Zhang, N. Yamazoe, Oxygen-sorptive properties of defect perovskite-type  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ , *Catal. Lett.* (1985) 1367
- [145] Teraoka Y., N. Takashi, N. Yamazoe, Effect of cation substitution on the oxygen semipermeability of perovskite-type oxides, *Chem. Lett.*, (1988) 503
- [146] Tompsett A.G., N.M. Sammes, Ceria-Yttria-Stabilized zirconia composite ceramic systems for applications as low-temperature electrolytes, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 (1997) 3181
- [147] Tsohis T.T., Champagnie A.M., The enhancement of reaction yield through the use of high temperature membrane reactor, *Sep. Sci. Technol.* 28 (1993) 397
- [148] Uemiya S., N. Sato, H. Ando, E. Kikuchi, The water shift reaction by palladium membrane reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 (1991) 585
- [149] Veldsink J.W, G.F. Versteeg, W.P.M. van Swaaij, A catalytically active membrane reactor for fast, highly exothermic, heterogenous gas reactions. A pilot plant study, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 (1995) 763
- [150] Verbrugge, M.W., Analysis of promising perfluorosulfonic acid membranes for fuel-cell electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 3770
- [151] Violante V., A. Basile, E. Drioli, Composite catalytic membrane reactor analysis for the water gas shift reaction in the tritium fusion fuel cycle, *Fusion Eng. Des.*, 30 (1995) 217
- [152] Wang W., Y.S. Lin, Analysis of oxidative coupling of methane in dense oxide membrane reactors, *J. Membrane Sci.*, 103 (1995) 219

- [153] Wentorf R.H., R.E. Nanneman, Thermochemical hydrogen generation, *Science*, 185 (1974) 4148
- [154] Weidenkaft A., P. Nuesch, A.Wokaun, A. Reller, Mechanistic studies of the water-splitting reaction for producing solar hydrogen, *Solid State Ionics*, 101 (1997) 915
- [155] Wilkinson D.P., H.H. Voss, K. Prater, Water management and stack design in solid polymer fuel cells, *J.Power.Sources.*, 49 (1994) 117
- [156] Wrighton M.S., A.B. Ellis, P.T., Wolczanski, D.L. Morse, H.B. Abrahamson, D.S. Ginley, Strontium titanate photoelectrodes. Efficient photoassisted electrolysis of water at zero applied potential, *J. Am. Chem. Soc.*, (1976) 2774
- [157] Wu J.C.S., P. K. T. Liu, Mathematical analysis on catalytic dehydrogenation of ethylbenzene using ceramic membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31 (1992) 322
- [158] Yamazoe N., Y. Teraoka, T. Seiyama, TPD and XPS study on thermal behavior of adsorbed oxygen in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ , *Chem. Lett.*, (1981) 1767
- [159] Yoshida T., T. Hoshina, I. Mukaizawa, S. Sakurada, Properties of partially stabilized zirconia fuel cell, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 2604
- [160] Yuan S., U.B. Pal, K.C. Chou, Modeling and scaleup of galvanic deoxidation of molten metals using solid electrolyte cells, *J.Am.Ceram.Soc.*, 79 (1996) 641
- [161] Zaspalis V.T., K. Keizer, A. J. Burggraaf, Intermediate product yield enhancement with a catalytic inorganic membrane - I. Analytical model for the case of isothermal and differential operation, *Chem. Eng. Sci.*, 48 (1993) 2705
- [162] Zhu Y., R.G. Minet, T.T. Tsotsis, Isobutane dehydrogenation reaction in a packed bed catalytic membrane reactor, *Catal. Lett.*, 18 (1993) 49
- [163] Ziaka Z.D., R.G. Minet, T.T. Tsotsis, A high temperature catalytic membrane reactor for propane dehydrogenation, *J. Membrane Sci.*, 77 (1993) 221

