Kemijski inštitut
Ljubljana
Slovenija

National
Institute of Chemistry
Slovenia

Zbirka rešenih nalog

KEMIJSKO REAKCIJSKO INŽENIRSTVO

2. del

Albin Pintar

Ljubljana 2012

Naloga # 84

Raztopino, ki vsebuje komponenti A in B (c_{A0}=0.10 mol/L, c_{B0}=0.01 mol/L), vodimo v pretočni mešalni reaktor z volumnom V=1.0 L. Volumska napajalna hitrost znaša Φ_{v0}=1.0 L/min. V reaktorju poteka kemijska reakcija, katere stehiometrijo ne poznamo. Na izpustu raztopine iz reaktorja so bile izmerjene naslednje koncentracije: $c_{A,izst}$=0.02 mol/L, $c_{B,izst}$=0.03 mol/L, $c_{C,izst}$=0.04 mol/L. Določite hitrost reakcije glede na vsako od komponent.

Rešitev:

$$\varepsilon_A = 0$$

$$\left(-r_A\right) = \frac{c_{A0} - c_{A,izst}}{\tau} = \frac{c_{A0} - c_{A,izst}}{V/\Phi_{v0}} = \frac{\left(0.10 - 0.02\right)\text{mol/L} \times 1.0\,\text{L}}{1.0\,\text{L} \times \text{min}} = 0.08\,\frac{\text{mol}}{\text{L min}}$$

$$\left(-r_B\right) = \frac{c_{B0} - c_{B,izst}}{\tau} = \frac{c_{B0} - c_{B,izst}}{V/\Phi_{v0}} = \frac{\left(0.01 - 0.03\right)\text{mol/L} \times 1.0\,\text{L}}{1.0\,\text{L} \times \text{min}} = -0.02\,\frac{\text{mol}}{\text{L min}}$$

$$\left(-r_C\right) = \frac{c_{C0} - c_{C,izst}}{\tau} = \frac{c_{C0} - c_{C,izst}}{V/\Phi_{v0}} = \frac{\left(0 - 0.04\right)\text{mol/L} \times 1.0\,\text{L}}{1.0\,\text{L} \times \text{min}} = -0.04\,\frac{\text{mol}}{\text{L min}}$$

Komponenta A med reakcijo zgineva, medtem ko se komponenti B in C tvorita.

Naloga # 85

Čisti plinski reaktant A s koncentracijo c_{A0}=100 mmol/L doziramo s konstantno hitrostjo v pretočni mešalni reaktor, ki ima volumen V=0.1 L. V reaktorju reaktant A dimerizira ($2A \rightarrow R$). Poskuse smo izvajali pri različnih volumskih napajalnih hitrostih in izmerili naslednje podatke:

Φ_{v0}, L/h	$c_{A,izst}$, mmol/L	x_A, /	$(-r_A)$, mmol/(L h)
30.0	85.7	0.25	7500
9.0	66.6	0.50	4500
3.6	50.0	0.667	2400
1.5	33.3	0.80	1200

Določite red reakcije in vrednost konstante reakcijske hitrosti!

Rešitev:

$\varepsilon_A \neq 0$

$$\varepsilon_A = \frac{1-2}{2} = -\frac{1}{2}$$

$$\frac{c_A}{c_{A0}} = \frac{1-x_A}{1+\varepsilon_A x_A}$$

$$x_A = \frac{1-c_A/c_{A0}}{1-c_A/2c_{A0}}$$

$$(-r_A) = \frac{c_{A0}\, x_A}{\tau} = \frac{c_{A0}\, x_A\, \Phi_{v0}}{V}$$

$$(-r_A) = k c_A^n$$

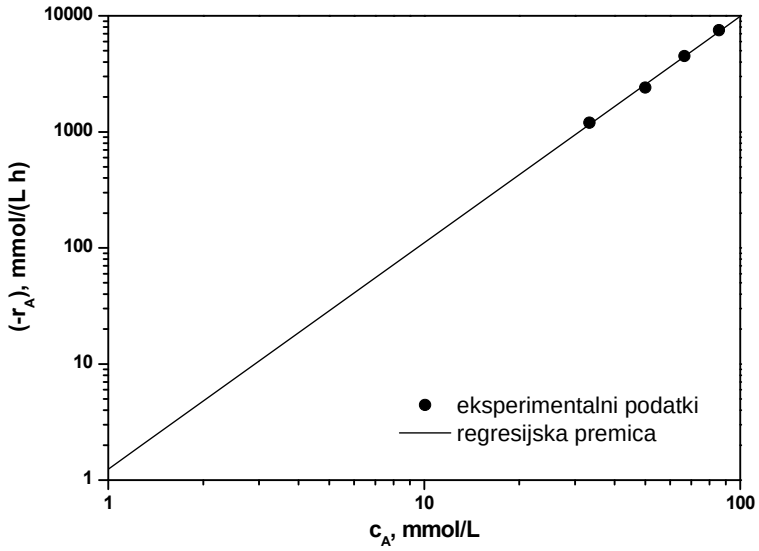
$$\log(-r_A) = \log k + n \log c_A$$

Vrednosti k in n odčitamo iz diagrama $\log(-r_A)$ *vs.* $\log c_A$.

Sledi:

$$k = 1.24 \frac{L}{mmol\, h}$$

$n = 1.95 \approx 2$



Odtod:

$$\left(-\mathrm{r_A}\right)=\left(1.24\,\frac{\mathrm{L}}{\mathrm{mmol\,h}}\right)\mathrm{c_A^2} \qquad \left[\frac{\mathrm{mmol}}{\mathrm{L\,h}}\right]$$

Naloga # 86

V mešalnem pretočnem reaktorju z volumnom V=120 L poteka naslednja elementarna reakcija:

$$A_{(l)} + B_{(l)} \leftrightarrow R_{(l)} + S_{(l)} \qquad k_1 = 7\frac{L}{mol\,min} \qquad k_2 = 3\frac{L}{mol\,min}$$

V reaktor vodimo volumsko enaka vtoka reaktantov; prvi vsebuje 2.8 mol/L reaktanta A, drugi pa 1.6 mol/L reaktanta B. Predpostavimo, da se gostota v sistemu ne spreminja ($\varepsilon = 0$). Kakšna mora biti volumska hitrost vsakega od vtokov, da dosežemo 75 %-no konverzijo limitnega reaktanta?

Rešitev:

c_{A0}=1.4 mol/L
c_{B0}=0.8 mol/L
$c_{R0}=c_{S0}$=0

Komponenta B je limitni reaktant.

$$c_B = c_{B0}(1 - x_B) = 0.8\,mol/L \times (1 - 0.75) = 0.2\,mol/L$$

$$c_A = (1.4 - 0.6)\,mol/L = 0.8\,mol/L$$

$c_R=c_S$=0.6 mol/L

$$(-r_A) = (-r_B) = k_1 c_A c_B - k_2 c_R c_S = 7\frac{L}{mol\,min} \times 0.8\frac{mol}{L} \times 0.2\frac{mol}{L} - 3\frac{L}{mol\,min} \times \left(0.6\frac{mol}{L}\right)^2 =$$

$$= 0.04\frac{mol}{L\,min}$$

$$\varepsilon = 0$$

$$\tau = \frac{V}{\Phi_{v0}} = \frac{c_{A0} - c_A}{(-r_A)} = \frac{c_{B0} - c_B}{(-r_B)}$$

$$\Phi_{v0} = \Phi_{v0,A} + \Phi_{v0,B} = \frac{V(-r_A)}{c_{A0} - c_A} = \frac{V(-r_B)}{c_{B0} - c_B} = \frac{120\,L \times 0.04\,mol/(L\,min)}{0.6\,mol/L} = 8\,L/min$$

$$\Phi_{v0,A} = \Phi_{v0,B} = 4\,L/min$$

Naloga # 87

V šaržnem reaktorju z volumnom V=300 L se nahaja vodna raztopina soli s koncentracijo 100 g/L. Ob času t=0 pričnemo v reaktor dovajati čisto vodo, katere dotok znaša 100 L/h.

a) Kakšna bo koncentracija soli v času t=1 h?
b) Kakšna bo koncentracija soli v času t=1 h, če iz reaktorja istočasno odvajamo raztopino, tako da je volumen v reaktorju konstanten?

Rešitev:

akumulacija = vtok – iztok

$$\frac{d(c_A V)}{dt} = c_A \frac{dV}{dt} + V \frac{dc_A}{dt} = \Phi_{V0} c_{A0} - \Phi_{v,iz} c_{A,iz}$$

a) $\Phi_{v,iz} = 0$

$$c_A \frac{dV}{dt} + V \frac{dc_A}{dt} = \Phi_{V0} c_{A0}$$

$$\frac{dV}{dt} = \Phi_{v0}$$

$$\int_{V_0}^{V} dV = \Phi_{v0} \int_0^t dt$$

$$V = V_0 + \Phi_{v0} t$$

$$c_A \Phi_{v0} = -(V_0 + \Phi_{v0} t) \frac{dc_A}{dt}$$

$$-\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{dt} = \Phi_{v0} \int_0^t \frac{dt}{V_0 + \Phi_{v0} t}$$

$$\ln \frac{c_{A0}}{c_A} = \ln \frac{V_0 + \Phi_{v0} t}{V_0}$$

$$c_A = c_{A0} \frac{V_0}{V_0 + \Phi_{v0} t} = 100\,\mathrm{g/L} \times \frac{300\,\mathrm{L}}{300\,\mathrm{L} + 100\,\mathrm{L/h} \times 1\,\mathrm{h}} = 75\,\mathrm{g/L}$$

b) $\Phi_{v,iz} = \Phi_{V0} \Rightarrow \frac{dV}{dt} = 0$, V=konst.

$$c_A \frac{dV}{dt} + V \frac{dc_A}{dt} = \Phi_{V0} c_{A0} - \Phi_{v,iz} c_{A,iz}$$

$$V \frac{dc_A}{dt} = -\Phi_{v,iz} c_A$$

$$-\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} = \frac{\Phi_{v,iz}}{V} \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{c_A}{c_{A0}} = -\frac{\Phi_{v,iz}}{V} t$$

$$c_A = c_{A0}\, e^{-\frac{\Phi_{v,iz}}{V} t} = 100\ \mathrm{g/L} \times e^{-\frac{100\ \mathrm{L/h} \times 1\ \mathrm{h}}{300\ \mathrm{L}}} = 71.7\ \mathrm{g/L}$$

Naloga # 88

V idealnem cevnem reaktorju, ki obratuje pri T=215^o C in P=5 bar (c_{A0}=0.0625 mol/L), poteka reakcija $A_{(g)} \rightarrow 3R_{(g)}$. Hitrostna enačba glasi:

$$\left(-r_A\right) = 0.01 c_A^{1/2} \qquad \left[\frac{\text{mol}}{\text{L s}}\right]$$

Določite prostorski čas τ za 80 %-no pretvorbo reaktanta A, če v reaktor vodimo mešanico reaktanta A in inertne komponente v razmerju 1:1.

Rešitev:

$$\varepsilon_A = \frac{4-2}{2} = 1$$

$$\tau = c_{A0}\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{\left(-r_A\right)} = c_{A0}\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{kc_{A0}^{1/2}\left(\frac{1-x_A}{1+\varepsilon_A x_A}\right)^{1/2}} = \frac{c_{A0}^{1/2}}{k}\int_0^{0.8}\left(\frac{1+x_A}{1-x_A}\right)^{1/2} dx_A$$

Numerično integriranje (Simpsonova metoda):

x_A, /	$\left(\frac{1+x_A}{1-x_A}\right)^{1/2}$, /
0	1
0.2	1.227
0.4	1.528
0.6	2
0.8	3

$$\int_0^{0.8}\left(\frac{1+x_A}{1-x_A}\right)^{1/2} dx_A = \left[\frac{1\times 1 + 4\times 1.227 + 2\times 1.528 + 4\times 2 + 1\times 3}{12}\right]\times 0.8 = 1.331$$

Analitična rešitev: $\int_0^{0.8}\left(\frac{1+x_A}{1-x_A}\right)^{1/2} dx_A = \int\frac{1+x_A}{\sqrt{1-x_A^2}}dx_A = \left(\arcsin x_A - \sqrt{1-x_A^2}\right)\Big|_0^{0.8} = 1.328$

Sledi: $\tau = \frac{\left(0.0625\,\text{mol/L}\right)^{1/2}}{0.01\,\text{mol}^{1/2}/(\text{L}^{1/2}\,\text{s})}\times 1.33 = 33.2\,\text{s}$

Opomba: $\int\frac{dx}{\sqrt{a^2-x^2}} = \arcsin\frac{x}{a}$ $\qquad$ $\int\frac{xdx}{\sqrt{a^2-x^2}} = -\sqrt{a^2-x^2}$

Naloga # 89

V idealni cevni reaktor z volumnom V=0.5 L vodimo napajalno raztopino, v kateri je reaktant A s koncentracijo c_{A0}=10 mol/L. Volumska napajalna hitrost znaša Φ_{v0}=1 L/min. Hitrost zginevanja reaktanta A podaja naslednja hitrostna enačba:

$$\left(-r_A\right)=2c_A \qquad \left[\frac{\text{mol}}{\text{L min}}\right]$$

a) Izpeljite izraz, ki podaja izstopno koncentracijo reaktanta A v odvisnosti od dolžine reaktorja.
b) Kolikšna je koncentracija nezreagiranega reaktanta A?

Rešitev:

a) $$\tau = c_{A0}\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{\left(-r_A\right)}=\frac{1}{\Phi_{vo}}\int_0^{V}dV=\frac{A}{\Phi_{vo}}\int_0^{L}dl$$

$$-\int_{c_{A0}}^{c_A}\frac{dc_A}{kc_A}=\frac{A}{\Phi_{v0}}\int_0^{L}dl=\frac{A}{\Phi_{v0}}L$$

$$\ln\frac{c_A}{c_{A0}}=-k\frac{A}{\Phi_{v0}}L$$

$$c_A=c_{A0}\times e^{-k\frac{A}{\Phi_{v0}}L}$$

b) $$c_A=c_{A0}\times e^{-k\frac{A}{\Phi_{v0}}L}=10\,\text{mol/L}\times e^{-\frac{2\,\text{min}^{-1}\times 0.5\,\text{L}}{1\text{L/min}}}=3.68\,\text{mol/L}$$

Naloga # 90

V idealnem cevnem reaktorju z volumnom V=0.1 L poteka naslednja reakcija:

$$A_{(l)} + B_{(l)} \rightarrow P_{(l)} \qquad (-r_A) = \left(500 \frac{L}{mol\,min}\right) c_A c_B$$

Volumska napajalna hitrost znaša Φ_{v0}=0.05 L/min, vstopni koncentraciji reaktantov A in B sta c_{A0}=c_{B0}=0.01 mol/L.

a) Kolikšno konverzijo dosežemo v cevnem reaktorju?
b) Izračunajte volumen pretočnega mešalnega reaktorja, ki bi zagotavljal enako stopnjo snovne pretvorbe reaktantov.
c) Kolikšno konverzijo dosežemo v pretočnem mešalnem reaktorju z volumnom V=0.1 L?

Rešitev:

a) $(-r_A) = kc_A^2$

$$\varepsilon = 0 \Rightarrow \tau = \frac{V}{\Phi_{vo}} = -\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{(-r_A)} = \frac{1}{k}\left(\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}}\right)$$

$$\tau = \frac{V}{\Phi_{vo}} = \frac{1}{k}\left(\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}}\right) \qquad \tau = \frac{0.1\,L}{0.05\,L/min} = 2\,min$$

$$c_A = \frac{1}{\frac{1}{c_{A0}} + k\tau} = \frac{1}{\frac{1}{0.01\,mol/L} + 500\frac{L}{mol\,min} \times 2\,min} = 0.00091\,mol/L$$

$$x_A = \frac{c_{A0} - c_A}{c_{A0}} = \frac{0.01 - 0.00091}{0.01} = 0.909$$

b) Akumulacija = vtok – iztok –reakcija

$$0 = \Phi_{v0} c_{A0} - \Phi_{v0} c_A - kc_A^2 V$$

$$V = \frac{\Phi_{v0}(c_{A0} - c_A)}{kc_A^2} = \frac{\Phi_{v0} c_{A0} x_A}{kc_{A0}^2 (1 - x_A)^2} = \frac{\Phi_{v0} x_A}{kc_{A0}(1 - x_A)^2} =$$

$$= \frac{0.05\,L/min \times 0.909}{500\,L/(mol\,min) \times 0.01 mol/min \times (1 - 0.909)^2} = 1.10\,L$$

c) Akumulacija = vtok – iztok –reakcija

$$0 = \Phi_{v0} c_{A0} - \Phi_{v0} c_A - k c_A^2 V$$

$$0.05 \times 0.01 - 0.05 \times c_A - 500 \times c_A^2 \times 0.1 = 0$$

$$50 c_A^2 + 0.05 c_A - 0.0005 = 0$$

Rešitev kvadratne enačbe: $c_A = 0.0027 \text{ mol/L}$

$$x_A = \frac{c_{A0} - c_A}{c_{A0}} = \frac{0.01 - 0.0027}{0.01} = 0.73$$

Naloga # 91

V idealnem cevnem reaktorju s čepastim tokom vodimo reakcijo v kapljevinasti fazi $(\varepsilon = 0)$. Hitrost zginevanja reaktanta A podaja naslednja hitrostna enačba (n=0):

$$\left(-r_A\right) = k \qquad \left[\frac{\text{mol}}{\text{L min}}\right]$$

a) Izpeljite izraz, ki podaja izstopno koncentracijo reaktanta A v odvisnosti od dolžine reaktorja.

Rešitev:

$$\text{a)}\ \tau = c_{A0}\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{\left(-r_A\right)} = \frac{1}{\Phi_{vo}}\int_0^{V} dV = \frac{A}{\Phi_{vo}}\int_0^{l} dl$$

$$-\int_{c_{A0}}^{c_A}\frac{dc_A}{k} = \frac{A}{\Phi_{v0}}\int_0^{l} dl = \frac{A}{\Phi_{v0}}l$$

$$c_{A0} - c_A = k\frac{A}{\Phi_{v0}}l$$

$$c_A = c_{A0} - k\frac{A}{\Phi_{v0}}l$$

Naloga # 92

Homogena reakcija razpada fosfina $4PH_3(g) \rightarrow P_4(g) + 6H_2(g)$ poteka pri T=649^o C in celokupnem tlaku P=460 kPa. Reakcija je prvega reda z naslednjo hitrostno enačbo: $\left(-r_{PH_3}\right) = \left(10\ h^{-1}\right) c_{PH_3}$. Kakšen mora biti volumen idealnega cevnega reaktorja, da bo pri molski napajalni hitrosti F_{A0}=40 mol/h PH_3 zagotavljal 80 %-no konverzijo fosfina?

Rešitev:

$$\varepsilon_A = \frac{7-4}{4} = \frac{3}{4} = 0.75$$

$$c_A = c_{A0} \frac{1 - x_A}{1 + \varepsilon_A x_A}$$

$$V = F_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{\left(-r_A\right)} = F_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{kc_A} = \frac{F_{A0}}{kc_{A0}} \int_0^{x_A} \frac{1 + \varepsilon_A x_A}{1 - x_A} dx_A$$

$$V = \frac{F_{A0}}{kc_{A0}} \left[\left(1 + \varepsilon_A\right) \ln \frac{1}{1 - x_A} - \varepsilon_A x_A \right]$$

$$c_{A0} = \frac{P}{RT} = \frac{460000\ N/m^2}{8.3144 Nm/(mol\ K) \times 922\ K \times 10^3 L/m^3} = 0.06\ mol/L$$

$$V = \frac{40\ mol/h}{10\ h^{-1} \times 0.06\ mol/L} \left[\left(1 + 0.75\right) \ln \frac{1}{1 - 0.8} - 0.75 \times 0.8 \right] = 147.8\ L \approx 148\ L$$

Naloga # 93

Predpostavljamo, da je reakcija v plinski fazi med komponentami A, B (reaktanta) in R (produkt) elementarna reverzibilna reakcija prvega reda: $A + B \xleftrightarrow{k1/k2} R$. To predpostavko bomo preverili s poskusi v izotermnem cevnem reaktorju s čepastim tokom.

a) Izpeljite splošno zvezo med prostorskim časom τ in konverzijo x_A. Predpostavite, da napajalni tok vsebuje komponente A, B, R in inertne snovi.
b) Kakšen je zapis te zveze, če napajalni tok vsebuje samo ekvimolarni množini reaktantov A in B? Kako bi grafično testirali kinetične podatke?

Rešitev:

a)

$$(-r_A) = k_1 c_A c_B - k_2 c_R = k_1 \frac{n_A}{V}\frac{n_B}{V} - k_2 \frac{n_R}{V}$$

$$(-r_A) = k_1 \frac{n_{A0} - n_{A0}x_A}{V_0(1+\varepsilon_A x_A)}\frac{n_{B0} - n_{A0}x_A}{V_0(1+\varepsilon_A x_A)} - k_2 \frac{n_{R0} + n_{A0}x_A}{V_0(1+\varepsilon_A x_A)}$$

$$M = \frac{c_{B0}}{c_{A0}},\ M' = \frac{c_{R0}}{c_{A0}}$$

Sledi: $$(-r_A) = k_1 c_{A0}^2 \frac{(1-x_A)(M-x_A)}{(1+\varepsilon_A x_A)^2} - k_2 c_{A0}\frac{M'+x_A}{1+\varepsilon_A x_A}$$

$$\tau = c_{A0}\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{(-r_A)} = \int_0^{x_A}\frac{(1+\varepsilon_A x_A)^2 dx_A}{k_1 c_{A0}(1-x_A)(M-x_A) - k_2(M'+x_A)(1+\varepsilon_A x_A)}$$

b) $c_{A0} = c_{B0}, c_{R0} = 0 \Rightarrow M = 1, M' = 0$:

$$\varepsilon_A = \frac{1-2}{2} = -0.5$$

$$\tau = \int_0^{x_A}\frac{(1-0.5x_A)^2 dx_A}{k_1 c_{A0}(1-x_A)^2 - k_2 x_A(1-0.5x_A)}$$

Gornji izraz bi s kinetičnimi podatki grafično testirali tako, da bi na abscisno os nanašali vrednosti $\tau \left(= \frac{V}{\Phi_{v0}}\right)$, na ordinatno os pa $\int_0^{x_A}\frac{(1-0.5x_A)^2 dx_A}{k_1 c_{A0}(1-x_A)^2 - k_2 x_A(1-0.5x_A)}$. Linearna zveza med točkami v diagramu bi potrdila predpostavljeno kinetično shemo.

Naloga # 94

V idealni cevni reaktor vodimo plinsko mešanico, ki vsebuje reaktant A s koncentracijo c_{A0}=100 mol/L, reaktant B s koncentracijo c_{B0}=200 mol/L in inertno komponento s koncentracijo c_{I0}=100 mol/L. V reaktorju poteka v plinski fazi naslednja irreverzibilna reakcija: $A + 3B \rightarrow 6R$. Koncentracija reaktanta A na izstopu iz reaktorja znaša 40 mol/L. Izračunajte izstopno koncentracijo reaktanta B in konverziji x_A in x_B.

Rešitev:

Reaktant B je limitni reaktant.

Izračun ekspanzijskega koeficienta:

Vstop:	100 mol/L A	200 mol/L B	100 mol/L I	0 mol/l R
Izstop:	33.33 mol/L A	0 mol/L B	100 mol/L I	400 mol/L R

$$\varepsilon = \frac{(400+100+0+33.33)-(0+100+200+100)}{(0+100+200+100)} = \frac{1}{3}$$

$$c_A = c_{A0}\frac{1-x_A}{1+\varepsilon x_A}$$

$$x_A = \frac{c_{A0}-c_A}{c_{A0}+\varepsilon c_A} = \frac{100-40}{100+\frac{1}{3}40} = 0.529$$

$$x_B = \frac{b\, c_{A0}\, x_A}{a\, c_{B0}} = \frac{3\times 100\times 0.529}{1\times 200} = 0.794$$

$$c_B = c_{B0}\frac{1-x_B}{1+\varepsilon x_B} = 200\,\text{mol/L}\times\frac{1-0.794}{1+\frac{1}{3}0.794} = 32.58\,\text{mol/L}$$

Naloga # 95

V mešalnem pretočnem reaktorju z volumnom V=6 L poteka naslednja elementarna reakcija:

$$A_{(l)} + 2B_{(l)} \xleftrightarrow{k_1 / k_2} R_{(l)}$$

$$(-r_A) = \frac{1}{2}(-r_B) = \left(12.5 \frac{L^2}{mol^2\,min}\right) c_A c_B^2 - \left(1.5\,min^{-1}\right) c_R \qquad \left[\frac{mol}{L\,min}\right]$$

V reaktor vodimo volumsko enaka vtoka reaktantov; prvi vsebuje 2.8 mol/L reaktanta A, drugi pa 1.6 mol/L reaktanta B. Predpostavimo, da se gostota v sistemu ne spreminja ($\varepsilon = 0$). Kakšna mora biti volumska hitrost vsakega od vtokov, da dosežemo 75 %-no konverzijo limitnega reaktanta?

Rešitev:

c_{A0}=1.4 mol/L
c_{B0}=0.8 mol/L
$c_{R0}=c_{S0}$=0

Komponenta B je limitni reaktant.

$$c_B = c_{B0}(1 - x_B) = 0.8\,mol/L \times (1 - 0.75) = 0.2\,mol/L$$

$$c_A = (1.4 - \frac{0.75 \times 0.8}{2})\,mol/L = 1.1\,mol/L$$

$c_R=c_S$=0.3 mol/L

$$(-r_B) = 2\left[\left(12.5 \frac{L^2}{mol^2\,min}\right) c_A c_B^2 - \left(1.5\,min^{-1}\right) c_R\right] =$$

$$= 25 \frac{L^2}{mol^2\,min} \times 1.1 \frac{mol}{L} \times \left(0.2 \frac{mol}{L}\right)^2 - 3\,min^{-1} \times 0.3 \frac{mol}{L} = 0.2 \frac{mol}{L\,min}$$

$$\varepsilon = 0$$

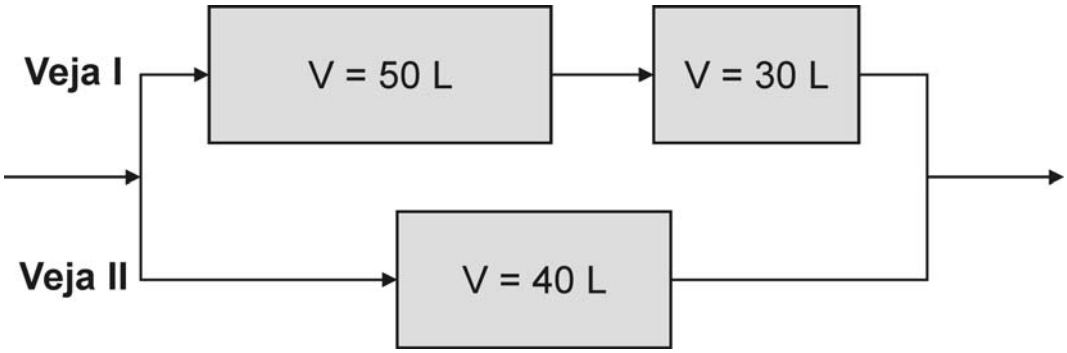
$$\tau = \frac{V}{\Phi_{v0}} = \frac{c_{B0} - c_B}{(-r_B)}$$

$$\Phi_{v0} = \Phi_{v0,A} + \Phi_{v0,B} = \frac{V(-r_B)}{c_{B0} - c_B} = \frac{6\,L \times 0.2\,mol/(L\,min)}{0.6\,mol/L} = 2\,L/min$$

$$\Phi_{v0,A} = \Phi_{v0,B} = 1\,L/min$$

Naloga # 96

V procesni shemi, prikazani spodaj, imamo vezane tri cevne reaktorje s čepastim tokom. V prvi paralelni veji sta zaporedno vezana cevna reaktorja z volumnom 50 in 30 litrov, medtem ko se v drugi paralelni veji nahaja cevni reaktor z volumnom 40 litrov. Molska napajalna hitrost v reaktorski sistem znaša F_{A0}=90 mol/min. Kolikšen del napajalnega toka moramo voditi skozi vsako vejo, tako da bo na izhodu iz le-teh dosežena enaka snovna pretvorba reaktantov?



Rešitev:

Zaporedna vezava reaktorjev v 1. veji, odtod: $V_I = (50 + 30)\,\mathrm{L} = 80\,\mathrm{L}$

Da bo na izhodu iz posamezne od vej dosežena enaka snovna pretvorba reaktantov, velja:

$$\left(\frac{V}{F}\right)_I = \left(\frac{V}{F}\right)_{II}$$

$$\frac{F_I}{F_{II}} = \frac{V_I}{V_{II}} = \frac{80}{40} = 2$$

$$F_I = \frac{2}{3} F_{A0} = \frac{2}{3} \times 90\,\mathrm{mol/h} = 60\,\mathrm{mol/h}$$

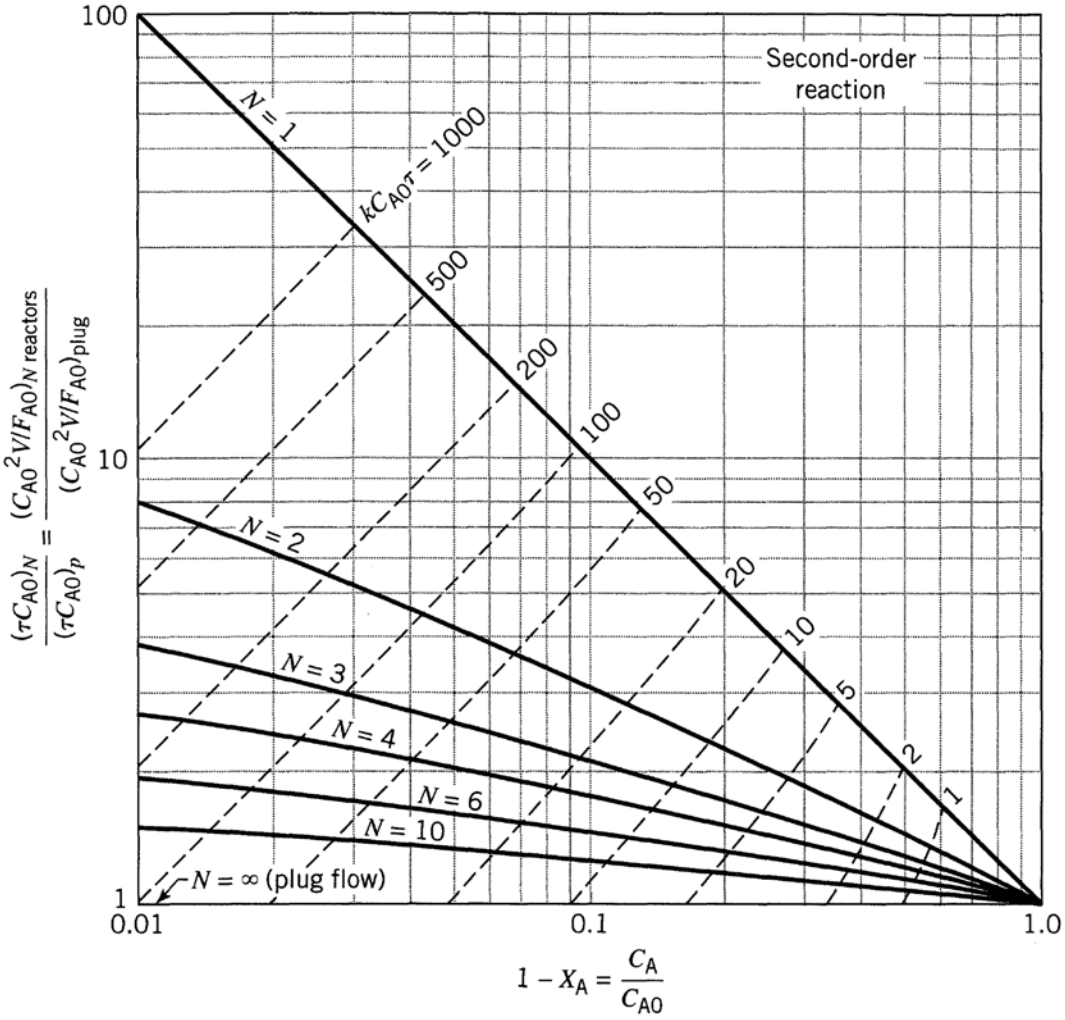
$$F_{II} = F_{A0} - F_I = (90 - 60)\,\mathrm{mol/h} = 30\,\mathrm{mol/h}$$

Naloga # 97

Snovno pretvorbo reaktanta A (reakcija je drugega reda) izvajamo v pretočnem mešalnem reaktorju, pri čemer dosežena konverzija znaša x_A=0.90. K obstoječemu reaktorju nameravamo dodati še en pretočni mešalni reaktor enakih dimenzij.

a) Kolikšno konverzijo reaktanta A lahko pričakujemo v seriji dveh mešalnih pretočnih reaktorjev?
b) Kolikokrat se poveča produktivnost procesa, če v seriji dveh mešalnih pretočnih reaktorjev ohranimo konverzijo x_A=0.90?

Za reševanje naloge uporabite spodnji diagram:



Rešitev:

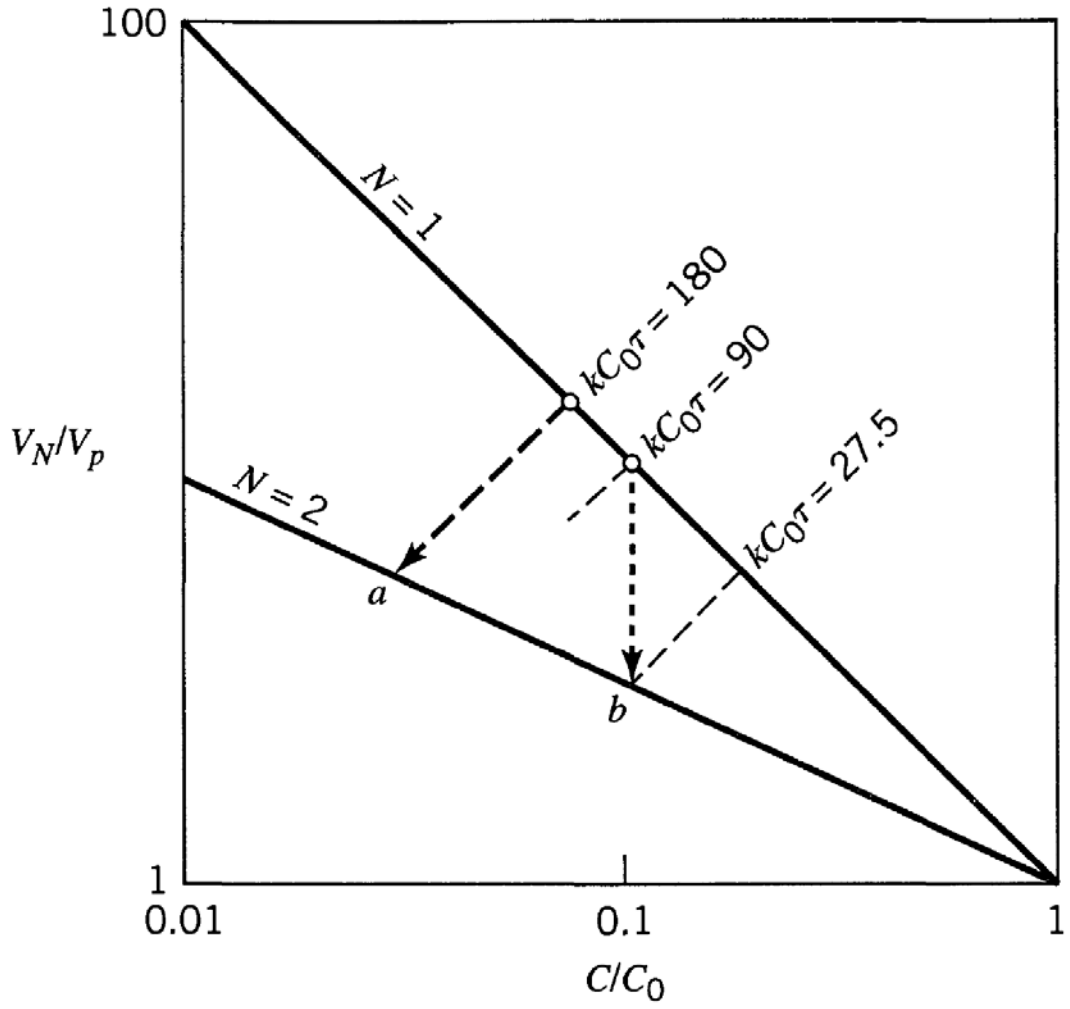
a) Iz diagrama lahko odčitamo, da za x_A=0.90, ki jo dosežemo v prvem reaktorju, vrednost produkta $kc_{A0}\tau$ znaša 90. V seriji dveh pretočnih reaktorjev enakih dimenzij se prostorski čas podvoji, tako da je $kc_{A0}\tau$=180. Iz istega diagrama (glejte krivuljo za N=2) lahko odčitamo, da konverzija x_A znaša 0.974.

b) Iz diagrama lahko odčitamo, da za dva pretočna mešalna reaktorja v seriji pri x_A=0.90 vrednost produkta znaša $kc_{A0}\tau$=27.5. Velja:

$$\frac{(kc_{A0}\tau)_{N=2}}{(kc_{A0}\tau)_{N=1}} = \frac{\tau_{N=2}}{\tau_{N=1}} = \frac{(V/\Phi_{v0})_{N=2}}{(V/\Phi_{v0})_{N=1}} = \frac{27.5}{90}$$

$$V_{N=2} = 2 \times V_{N=1} \rightarrow \frac{\Phi_{v0,N=2}}{\Phi_{v0,N=1}} = 2 \times \frac{90}{27.5} = 6.6$$

S serijo dveh pretočnih mešalnih reaktorjev enakih dimenzij lahko produktivnost procesa ob konstantni konverziji reaktanta A (x_A=0.90) povečamo za faktor 6.6.



Naloga # 98

Reakcijo $A_{(g)} \rightarrow bB_{(g)}$, katere hitrostna enačba glasi: $(-r_A) = (0.5\,\mathrm{min}^{-1})c_A$, izvajamo bodisi v idealnem pretočnem mešalnem reaktorju bodisi v idealnem pretočnem cevnem reaktorju. Vstopna koncentracija reaktanta A v napajalnem toku znaša c_{A0}=2 mol/L, volumska napajalna hitrost je enaka Φ_{v0}=4 L/min.

Izračunajte volumen reaktorjev za 90 %-no konverzijo reaktanta A, če je: a) b=2; b) b=1; c) b=1/2.

Rešitev:

$$c_A = c_{A0}\frac{1-x_A}{1+\varepsilon_A x_A}$$

a) b=2: $\varepsilon_A = \frac{2-1}{1} = 1 \Rightarrow c_A = c_{A0}\frac{1-x_A}{1+x_A}, (-r_A) = kc_{A0}\frac{1-x_A}{1+x_A}$

Pretočni mešalni reaktor:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{x_A}{(-r_A)} \Rightarrow V = \frac{\Phi_{v0}c_{A0}x_A(1+x_A)}{kc_{A0}(1-x_A)} = \frac{4\,\mathrm{L/min}\times 0.90\times 1.90}{0.5\,\mathrm{min}^{-1}\times 0.10} = 136.8\,\mathrm{L}$$

Pretočni cevni reaktor:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \int_0^{x_A}\frac{dx_A}{(-r_A)} \Rightarrow V = \frac{\Phi_{v0}c_{A0}}{kc_{A0}}\int_0^{x_A}\frac{1+x_A}{1-x_A}dx_A$$

$$V = \frac{\Phi_{v0}}{k}\left[-\ln(1-x_A) - x_A - \ln(1-x_A)\right] = -\frac{\Phi_{v0}}{k}\left[2\ln(1-x_A) + x_A\right]$$

$$V = -\frac{4\,\mathrm{L/min}}{0.5\,\mathrm{min}^{-1}}\left[2\ln 0.10 + 0.90\right] = 29.6\,\mathrm{L}$$

Opomba: $\int\frac{xdx}{ax+b} = \frac{x}{a} - \frac{b}{a^2}\ln(ax+b)$ (a=-1, b=1)

b) b=1: $\varepsilon_A = \frac{1-1}{1} = 0 \Rightarrow c_A = c_{A0}(1-x_A), (-r_A) = kc_{A0}(1-x_A)$

Pretočni mešalni reaktor:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{x_A}{(-r_A)} \Rightarrow V = \frac{\Phi_{v0}c_{A0}x_A}{kc_{A0}(1-x_A)} = \frac{4\,\mathrm{L/min}\times 0.90}{0.5\,\mathrm{min}^{-1}\times 0.10} = 72\,\mathrm{L}$$

Pretočni cevni reaktor:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)} \Rightarrow V = \frac{\Phi_{v0} c_{A0}}{k c_{A0}} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{1-x_A} = -\frac{\Phi_{v0}}{k} \ln(1-x_A) = -\frac{4\,\mathrm{L/min}}{0.5\,\mathrm{min^{-1}}} \ln 0.10 = 18.4\,\mathrm{L}$$

c) b=1/2: $\varepsilon_A = \frac{1/2-1}{1} = -\frac{1}{2} \Rightarrow c_A = c_{A0} \frac{(1-x_A)}{(1-1/2 x_A)}, (-r_A) = k c_{A0} \frac{(1-x_A)}{(1-1/2 x_A)}$

Pretočni mešalni reaktor:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{x_A}{(-r_A)} \Rightarrow V = \frac{\Phi_{v0} c_{A0} x_A (1-1/2\, x_A)}{k c_{A0} (1-x_A)} = \frac{4\,\mathrm{L/min} \times 0.90 \times 0.55}{0.5\,\mathrm{min^{-1}} \times 0.10} = 39.6\,\mathrm{L}$$

Pretočni cevni reaktor:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)} \Rightarrow V = \frac{\Phi_{v0} c_{A0}}{k c_{A0}} \int_0^{x_A} \frac{1-1/2\, x_A}{1-x_A} dx_A$$

$$V = \frac{\Phi_{v0}}{k} \left[-\ln(1-x_A) + \frac{1}{2} x_A + \frac{1}{2} \ln(1-x_A) \right] = \frac{\Phi_{v0}}{2k} \left[x_A - \ln(1-x_A) \right]$$

$$V = -\frac{4\,\mathrm{L/min}}{2 \times 0.5\,\mathrm{min^{-1}}} \left[0.90 - \ln 0.10 \right] = 12.8\,\mathrm{L}$$

Naloga # 99

V idealnem cevnem reaktorju s čepastim tokom (V=0.5 L) izvajamo reakcijo v kapljevinasti fazi, katere hitrostna enačba glasi:

$$\left(-r_A\right) = 45\frac{c_A}{1.5 + c_A} \qquad \left[\frac{g}{L\,h}\right]$$

Koncentracija reaktanta A v napajalnem toku znaša c_{A0}=20 g/L. Kakšna mora biti volumska hitrost napajalnega toka, ki bo omogočala 98 %-no snovno pretvorbo reaktanta A?

Rešitev:

$$\tau = \frac{V}{\Phi_{v0}} = -\int_{c_{A0}}^{c_{A,izst}} \frac{dc_A}{\left(-r_A\right)} = -\frac{1}{45}\int_{c_{A0}}^{c_{A,izst}} \frac{1.5 + c_A}{c_A}\,dc_A$$

$$-45\frac{V}{\Phi_{v0}} = 1.5\int_{c_{A0}}^{c_{A,izst}} \frac{dc_A}{c_A} + \int_{c_{A0}}^{c_{A,izst}} dc_A = 1.5\ln\frac{c_{A,izst}}{c_{A0}} + \left(c_{A,izst} - c_{A0}\right)$$

$$\Phi_{v0} = \frac{-45\times V}{1.5\ln\frac{c_{A,izst}}{c_{A0}} + \left(c_{A,izst} - c_{A0}\right)} = \frac{-45\,h^{-1}\times 0.5\,L}{1.5\,g/L\times\ln\frac{(1-0.98)\times 20}{20} + \left(0.02\times 20 - 20\right)g/L}$$

$$\Phi_{v0} = 0.883\,L/h$$

Naloga # 100

V pretočnem mešalnem reaktorju, v katerem poteka reakcija prvega reda $A \rightarrow P$, želimo proizvajati F_P=100 mol/h produkta P. V reaktor vodimo nasičeno vodno raztopino, v kateri koncentracija reaktanta A znaša c_{A0}=0.1 mol/L. Hitrostna enačba glasi: $(-r_A) = \left(0.2\,h^{-1}\right) c_A$. Stroški za reaktant pri podani koncentraciji znašajo S_A=0.5 EUR/mol A, stroški za obratovanje reaktorskega sistema pa S_R=0.01 EUR/(L h). Izračunajte optimalne vrednosti volumna reaktorja, konverzije x_A in molske napajalne hitrosti F_{A0}.

Rešitev:

$V = \text{konst.} \Rightarrow \varepsilon_A = 0$

Pretočni mešalni reaktor: $\tau = \dfrac{V}{\Phi_{v0}} = \dfrac{c_{A0} x_A}{(-r_A)} \Rightarrow V = \dfrac{\Phi_{v0} c_{A0} x_A}{k c_{A0}(1 - x_A)} = \dfrac{F_{A0} x_A}{k c_{A0}(1 - x_A)}$

$F_P = F_{A0} x_A$

Izračun celotnih stroškov na uro:

$$\begin{bmatrix}\text{Celotni stroški}\\ \text{na uro}\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}\text{Stroški na uro}\\ \text{za reaktor}\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}\text{Stroški na uro}\\ \text{za reaktant A}\end{bmatrix}$$

$S_C = S_R \times V + S_A \times F_{A0} = S_R \times V + S_A \times \Phi_{v0} \times c_{A0}$

$S_C = S_R \times \dfrac{F_{A0} x_A}{k c_{A0}(1 - x_A)} + \Phi_{v0} \times c_{A0} \times S_A = S_R \times \dfrac{F_P}{k c_{A0}(1 - x_A)} + S_A \times \dfrac{F_P}{x_A}$

$S_C = 0.01 \dfrac{\text{EUR}}{\text{L} \times \text{h}} \times \dfrac{100\ \text{mol/h}}{0.2\,\text{h}^{-1} \times 0.1\ \text{mol/L} \times (1 - x_A)} + 0.5 \dfrac{\text{EUR}}{\text{mol}} \times \dfrac{100\ \text{mol/h}}{x_A}$

$S_C = \dfrac{50}{1 - x_A} + \dfrac{50}{x_A} \qquad \left[\dfrac{\text{EUR}}{\text{h}}\right]$

Optimum: $\dfrac{dS_C}{dx_A} = 0 = \dfrac{50}{(1 - x_A)^2} - \dfrac{50}{x_A^2}$ Odtod: $x_A = 0.50$

Optimalne vrednosti: $x_A = 0.50$

$F_{A0} = \dfrac{F_P}{x_A} = \dfrac{100\ \text{mol/h}}{0.50} = 200\ \text{mol/h}$

$V = \dfrac{F_{A0} x_A}{k c_{A0}(1 - x_A)} = \dfrac{200\ \text{mol/h} \times 0.50}{0.2\,\text{h}^{-1} \times 0.1\ \text{mol/L} \times 0.50} = 10000\ \text{L} = 10\ \text{m}^3$

Naloga # 101

Dokažite, da je celotni volumen dveh zaporednih, pretočnih mešalnih reaktorjev, v katerih poteka reakcija prvega reda, najmanjši, če sta enaka. Predpostavite, da se volumen med reakcijo ne spreminja.

Rešitev: $V = \text{konst.} \Rightarrow \tau = \frac{c_{A0} - c_A}{(-r_A)}$

$$\tau_1 = \frac{c_0 - c_1}{kc_1} \qquad \tau_2 = \frac{c_1 - c_2}{kc_2}$$

$$\tau = \tau_1 + \tau_2 = \frac{c_0 - c_1}{kc_1} + \frac{c_2 - c_1}{kc_2}$$

$$k\tau = \frac{c_0 - c_1}{c_1} + \frac{c_2 - c_1}{c_2} = \frac{c_1^2 - c_1c_2 + c_0c_2 - c_1c_2}{c_1c_2} = \frac{c_1^2 - 2c_1c_2 + c_0c_2}{c_1c_2}$$

$$\frac{d(k\tau)}{dc_1} = \frac{(2c_1 - 2c_2)c_1c_2 - c_2\left(c_1^2 - 2c_1c_2 + c_0c_2\right)}{(c_1c_2)^2} = 0$$

$$2c_1^2c_2 - 2c_1c_2^2 - c_2c_1^2 + 2c_1c_2^2 - c_2^2c_0 = 0$$

$$c_1^2c_2 = c_2^2c_0$$

$$c_1 = \sqrt{c_0c_2}$$

$$\left.\begin{aligned} k\tau_1 &= \sqrt{\frac{c_0}{c_2} - 1} \\ k\tau 2 &= \sqrt{\frac{c_0}{c_2} - 1} \end{aligned}\right\} \Rightarrow \tau_1 = \tau_2$$

Naloga # 102

Izkazalo se je, da pri izvajanju reakcije prvega reda samo v enem pretočnem mešalnem reaktorju zaradi njegovega premajhnega volumna ne dosežemo zadostne snovne pretvorbe reaktantov. Zato bomo k obstoječemu reaktorju dodali še en pretočni mešalni reaktor manjših dimenzij, tako da bomo proces vodili v seriji dveh zaporednih, mešalnih pretočnih reaktorjev. Kateri od reaktorjev mora biti v seriji prvi? Predpostavite, da je ekspanzijski koeficient ε_A enak nič.

Rešitev: $\mathrm{V} = \text{konst.} \Rightarrow \tau = \dfrac{c_{A0} - c_A}{\left(-r_A\right)}$

$$\tau_1 = \frac{c_{A0} - c_{A1}}{k c_{A1}}$$

$$k\tau_1 = \frac{c_{A0}}{c_{A1}} - 1$$

$$\frac{c_{A0}}{c_{A1}} = 1 + k\tau_1 \quad \text{(prvi reaktor)}$$

$$\frac{c_{A1}}{c_{A2}} = 1 + k\tau_2 \quad \text{(drugi reaktor)}$$

$$\frac{c_{A2}}{c_{A0}} = \frac{c_{A1}}{c_{A0}}\frac{c_{A2}}{c_{A1}} = \frac{1}{\left(1 + k\tau_1\right)\left(1 + k\tau_2\right)}$$

Odtod sledi, da način vezave pretočnih mešalnih reaktorjev v procesni shemi v primeru reakcije prvega reda ne vpliva na stopnjo snovne pretvorbe reaktantov.

Naloga # 103

Irreverzibilno reakcijo prvega reda $A_{(l)} \rightarrow B_{(l)}$, $(-r_A) = \left(0.5\,\mathrm{min}^{-1}\right) c_A$, izvajamo v seriji N mešalnih, zaporedno vezanih pretočnih reaktorjev enakega volumna. Vstopna koncentracija je enaka c_{A0}=2 mol/L, medtem ko volumska napajalna hitrost znaša Φ_{v0}=4 L/min. Celokupna konverzija reaktanta A je enaka x_A=0.90. Izračunajte prostorski čas τ in volumen reaktorjev za N=1, N=2, N=3, N=4, N=8 in N=16. Primerjajte izračunane volumne reaktorjev z volumnom cevnega reaktorja s čepastim tokom.

Rešitev: x_A=0.90, odtod c_{AN}=0.20 mol/L

$$\frac{c_{A0}}{c_{AN}} = \left(1 + k\tau_i\right)^N$$

$$\tau_N = N\tau_i = \frac{N}{k}\left[\left(\frac{c_{A0}}{c_{AN}}\right)^{1/N} - 1\right]$$

N=1: $$\tau_1 = \frac{1}{0.5\,\mathrm{min}^{-1}}\left[\left(\frac{2}{0.20}\right)^{1/1} - 1\right] = \frac{9}{0.5}\,\mathrm{min} = 18\,\mathrm{min}$$

$$V = \tau_1 \Phi_{v0} = 18\,\mathrm{min} \times 4\,\mathrm{L/min} = 72\,\mathrm{L}$$

N=2: $$\tau_2 = \frac{2}{0.5\,\mathrm{min}^{-1}}\left[\left(\frac{2}{0.20}\right)^{1/2} - 1\right] = \frac{2 \times 2.16}{0.5}\,\mathrm{min} = 8.65\,\mathrm{min}$$

$$V = \tau_2 \Phi_{v0} = 8.65\,\mathrm{min} \times 4\,\mathrm{L/min} = 34.6\,\mathrm{L}$$

N=3: $$\tau_3 = \frac{3}{0.5\,\mathrm{min}^{-1}}\left[\left(\frac{2}{0.20}\right)^{1/3} - 1\right] = \frac{3 \times 1.15}{0.5}\,\mathrm{min} = 6.93\,\mathrm{min}$$

$$V = \tau_3 \Phi_{v0} = 6.93\,\mathrm{min} \times 4\,\mathrm{L/min} = 27.7\,\mathrm{L}$$

N=4: $$\tau_4 = \frac{4}{0.5\,\mathrm{min}^{-1}}\left[\left(\frac{2}{0.20}\right)^{1/4} - 1\right] = \frac{4 \times 0.778}{0.5}\,\mathrm{min} = 6.23\,\mathrm{min}$$

$$V = \tau_4 \Phi_{v0} = 6.23\,\mathrm{min} \times 4\,\mathrm{L/min} = 24.9\,\mathrm{L}$$

N=8: $\tau_8 = \frac{8}{0.5\,\mathrm{min}^{-1}}\left[\left(\frac{2}{0.20}\right)^{1/8} - 1\right] = \frac{8 \times 0.334}{0.5}\,\mathrm{min} = 5.34\,\mathrm{min}$

$V = \tau_8 \Phi_{v0} = 5.34\,\mathrm{min} \times 4\mathrm{L}/\mathrm{min} = 21.4\,\mathrm{L}$

N=16: $\tau_{16} = \frac{16}{0.5\,\mathrm{min}^{-1}}\left[\left(\frac{2}{0.20}\right)^{1/16} - 1\right] = \frac{16 \times 0.155}{0.5}\,\mathrm{min} = 4.96\,\mathrm{min}$

$V = \tau_{16} \Phi_{v0} = 4.96\,\mathrm{min} \times 4\mathrm{L}/\mathrm{min} = 19.8\,\mathrm{L}$

Cevni reaktor (PFR): $c_A = c_{A0} e^{-k\tau}$

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{c_{A0}}{c_A} = \frac{1}{0.5\,\mathrm{min}^{-1}} \ln \frac{2}{0.2} = 4.61\,\mathrm{min}$$

$$V_{PFR} = \tau \Phi_{v0} = 4.61\,\mathrm{min} \times 4\mathrm{L}/\mathrm{min} = 18.4\,\mathrm{L}$$

Naloga # 104

V seriji pretočnih mešalnih reaktorjev z volumni V_1=2 L, V_2=3 L in V_3=6 L izvajamo reakcijo v kapljevinasti fazi, katere hitrostna enačba glasi:

$$\left(-r_A\right)=\frac{10\,c_A}{2+c_A} \qquad \left[\frac{\text{mol}}{\text{L h}}\right]$$

Volumska napajalna hitrost je enaka Φ_{v0}=6 L/h, vstopna koncentracija reaktanta A je enaka c_{A0}=10 mol/L. Določite izstopno koncentracijo $c_{A,iz}$ z uporabo grafične (Jones-ove) metode.

Rešitev:

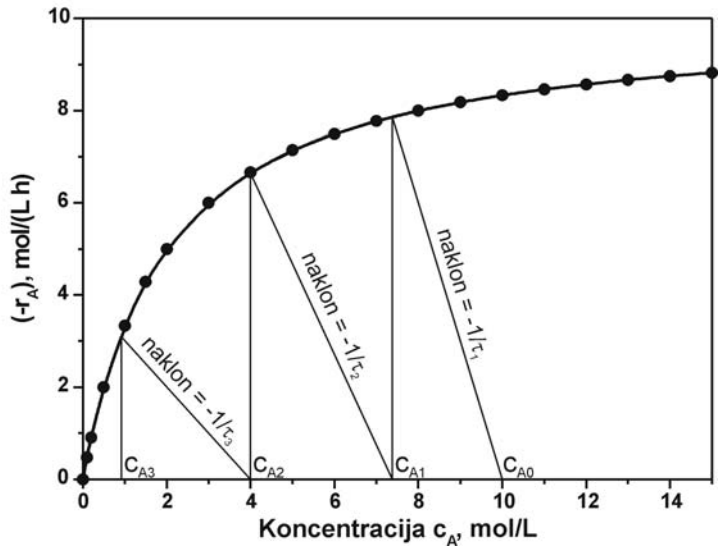
$$-\frac{1}{\tau_i}=\frac{(-r)_i}{c_i-c_{i-1}}$$

$$\tau_1=\frac{V_1}{\Phi_{v0}}\Rightarrow -\frac{1}{\tau_1}=-\frac{\Phi_{v0}}{V_1}=-\frac{6\,\text{L/h}}{2\,\text{L}}=-3\,\text{h}^{-1}$$

$$-\frac{1}{\tau_2}=-\frac{\Phi_{v0}}{V_2}=-\frac{6\,\text{L/h}}{3\,\text{L}}=-2\,\text{h}^{-1}$$

$$-\frac{1}{\tau_3}=-\frac{\Phi_{v0}}{V_3}=-\frac{6\,\text{L/h}}{6\,\text{L}}=-1\,\text{h}^{-1}$$

Skonstruiramo diagram $(-r_A)$ *vs.* c_A:



S pomočjo premic, katerih nakloni znašajo $-1/\tau_1$, $-1/\tau_2$ oziroma $-1/\tau_3$, določimo koncentracije na izstopu iz vsakega v seriji pretočnih mešalnih reaktorjev z volumni V_1, V_2 in V_3. Le-te znašajo: c_{A1}=7.4 mol/L, c_{A2}=4.0 mol/L, c_{A3}=0.9 mol/L. Koncentracija nezreagiranega reaktanta A v izstopnem toku iz serije pretočnih mešalnih reaktorjev je enaka c_{A3}.

Naloga # 105

V idealnem cevnem reaktorju izvajamo reakcijo $A \rightarrow P$, katere hitrostna enačba glasi: $(-r_A) = kc_A^2$. Konverzija reaktanta A znaša x_A=0.95. K reaktorju želimo dodati še en, dimenzijsko enak cevni reaktor. Kako se spremeni volumska napajalna hitrost v primeru: a) vzporedne vezave; b) zaporedne vezave, da ostane konverzija reaktanta konstantna (tj. 0.95)?

Rešitev:

$$\tau = \frac{V}{\Phi_{v0}} = c_{A0} \int_0^{0.95} \frac{dx_A}{(-r_A)}$$

$$\tau = \frac{V}{F_{A0}} = \int_0^{0.95} \frac{dx_A}{(-r_A)} \qquad (1)$$

a) vzporedna vezava

Vrednost določenega integrala $\int_0^{0.95} \frac{dx_A}{(-r_A)}$ ostane po vzporedni vezavi drugega cevnega reaktorja v procesno shemo enaka. Ker se skupni volumen podvoji, $V_{skupni} = V_1 + V_2 = 2 \times V_1$, enačba (1) narekuje, da moramo dvakrat povečati volumsko oziroma molsko napajalno hitrost.

b) zaporedna vezava

Vrednost določenega integrala $\int_0^{0.95} \frac{dx_A}{(-r_A)}$ ostane po zaporedni vezavi drugega cevnega reaktorja v procesno shemo enaka. Ker se skupni volumen podvoji, $V_{skupni} = V_1 + V_2 = 2 \times V_1$, enačba (1) narekuje, da moramo dvakrat povečati volumsko oziroma molsko napajalno hitrost.

Naloga # 106

V pretočnem mešalnem reaktorju izvajamo reakcijo $A \rightarrow P$, katere hitrostna enačba glasi: $(-r_A) = kc_A^2$. Konverzija reaktanta A znaša x_A=0.95. K reaktorju želimo dodati še en, dimenzijsko enak pretočni mešalni reaktor. Kako se spremeni volumska napajalna hitrost v primeru: a) vzporedne vezave; b) zaporedne vezave, da ostane konverzija reaktanta konstantna (tj. 0.95)?

Rešitev:

$$\tau = \frac{V}{\Phi_{v0}} = c_{A0}\frac{x_{A,iz} - x_{A0}}{(-r_A)} = c_{A0}\frac{x_A}{(-r_A)}$$

a) vzporedna vezava

$$\tau = \frac{V}{\Phi_{v0}} = c_{A0}\frac{x_A}{(-r_A)} = \text{konst.}$$

$$V_{skupni} = V_1 + V_2 = 2 \times V_1 \Rightarrow \Phi_{v0,\ vzp.\ vezava} = 2 \times \Phi_{v0}$$

b) zaporedna vezava

$$c_{A2} = 0.05 c_{A0} \qquad c_{A1} = x \cdot c_{A0}$$

$$\tau_{ZV} = \frac{V_{zap.\ vezava}}{\Phi_{zap.\ vezava}} = \frac{2 \times V_1}{\Phi_{zap.\ vezava}} = \frac{c_{A0} - c_{A1}}{kc_{A1}^2} = \frac{c_{A1} - c_{A2}}{kc_{A2}^2}$$

$$\frac{c_{A0} - x \cdot c_{A0}}{x^2 \cdot c_{A0}^2} = \frac{x \cdot c_{A0} - 0.05 \cdot c_{A0}}{0.05^2 \cdot c_{A0}^2}$$

$$\frac{1 - x}{x^2} = \frac{x - 0.05}{0.05^2}$$

$$x^3 - 0.05x^2 + 0.0025x - 0.0025 = 0$$

Rešitev gornje enačbe poiščemo numerično (npr. z metodo bisekcije).

Sledi: $x = 0.148 \Rightarrow x_{A1} = 1 - 0.148 = 0.852$

$$\tau_{ZV} = \frac{V_{zap.\ vezava}}{\Phi_{zap.\ vezava}} = \frac{2 \times V_1}{\Phi_{zap.\ vezava}} = \frac{c_{A0} - c_{A1}}{kc_{A1}^2} = \frac{c_{A0}(1 - 0.148)}{kc_{A0}^2 0.148^2}$$

$$kc_{A0}\tau_{ZV} = 38.9$$

Samo en reaktor: $$\tau = \frac{V_l}{\Phi_{v0}} = \frac{c_{A0} - c_{A2}}{kc_{A2}^2} = \frac{c_{A0}(1-0.05)}{kc_{A0}^2 0.05^2}$$

$$kc_{A0}\tau = 380$$

$$\frac{kc_{A0}\tau_{ZV}}{kc_{A0}\tau} = \frac{\tau_{ZV}}{\tau} = \frac{(V/\Phi_v)_{zap.\ vezava}}{(V_l/\Phi_{v0})} = \frac{38.9}{380}$$

$$\frac{\Phi_{v,zap.\ vezava}}{\Phi_{v0}} = \frac{380}{38.9}\frac{2V_l}{V_l} = 19.5$$

Naloga # 107

V pretočnem cevnem reaktorju s čepastim tokom izvajamo elementarno irreverzibilno reakcijo drugega reda $A + B \rightarrow R + S$. Vstopni koncentraciji reaktantov A in B znašata $c_{A0}=c_{B0}=1$ mol/L. Konverzija reaktanta A znaša $x_A=0.96$. S tem reaktorjem želimo zaporedno povezati mešalni pretočni reaktor z 10-krat večjim volumnom. Kateri od reaktorjev naj bo vezan prvi v procesni shemi, da bo produktivnost čimvišja?

Rešitev:

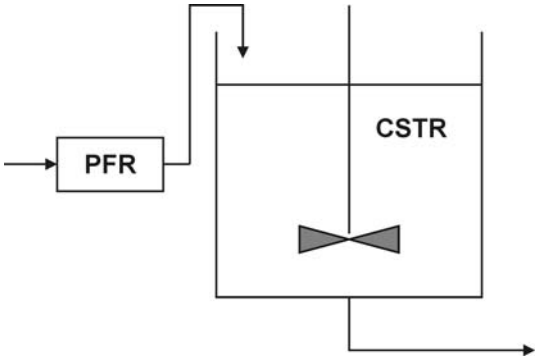
a) Samo cevni reaktor:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \int_0^{0.96} \frac{dx_A}{(-r_A)} = \int_0^{0.96} \frac{dx_A}{kc_{A0}^2(1-x_A)^2} = \frac{1}{kc_{A0}^2} \int_0^{0.96} \frac{dx_A}{(1-x_A)^2} = \frac{1}{kc_{A0}^2}\left(\frac{1}{1-x_A}\right)\Bigg|_0^{0.96}$$

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{1}{kc_{A0}^2}\left(\frac{1}{1-0.96}-1\right) = \frac{24}{kc_{A0}^2}$$

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{24}{kc_{A0}^2}$$

b) Serija dveh reaktorjev - cevni reaktor je prvi v seriji:



PFR:

$$\frac{V_1}{F_{A0}} = \int_0^{x_{A1}} \frac{dx_A}{(-r_A)} = \int_0^{x_{A1}} \frac{dx_A}{kc_{A0}^2(1-x_A)^2} = \frac{1}{kc_{A0}^2}\left(\frac{1}{1-x_A}\right)\Bigg|_0^{x_{A1}} = \frac{1}{kc_{A0}^2}\left(\frac{1}{1-x_{A1}}-1\right) = \frac{1}{kc_{A0}^2}\frac{x_{A1}}{1-x_{A1}}$$

CSTR:

$$\frac{V_2}{F_{A0}} = \frac{10\times V_1}{F_{A0}} = \frac{x_{A2}-x_{A1}}{(-r_A)\big|_{x_{A2}}} = \frac{x_{A2}-x_{A1}}{kc_{A0}^2(1-x_{A2})^2} = \frac{0.96-x_{A1}}{kc_{A0}^2(1-0.96)^2}$$

$$\frac{10}{kc_{A0}^2}\frac{x_{A1}}{1-x_{A1}}=\frac{0.96-x_{A1}}{kc_{A0}^2(1-0.96)^2}$$

$$\frac{10\,x_{A1}}{1-x_{A1}}=\frac{0.96-x_{A1}}{0.0016}$$

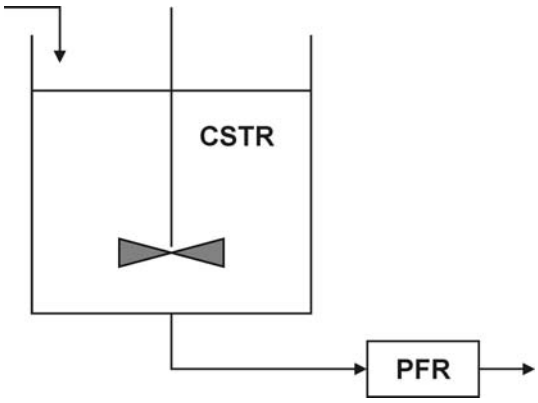
$$0.016\,x_{A1}=(0.96-x_{A1})(1-x_{A1})=0.96-0.96x_{A1}-x_{A1}+x_{A1}^2$$

$x_{A1}^2-1.976x_{A1}+0.96=0$ Rešitev kvadratne enačbe: $x_{A1}=0.861$

$$\frac{\left(\frac{V}{F_{A0}}\right)_a}{\left(\frac{V}{F_{A0}}\right)_b}=\frac{F_{A0,b}}{F_{A0,a}}=\frac{\frac{24}{kc_{A0}^2}}{\frac{0.861}{kc_{A0}^2(1-0.861)}}=\frac{24}{0.861}\times(1-0.861)=3.87\cong 3.9$$

V primeru b) vstopno napajalno hitrost povečamo za 3.9-krat glede na primer a).

c) Serija dveh reaktorjev - pretočni mešalni reaktor je prvi v seriji:



CSTR:

$$\frac{V_1}{F_{A0}}=\frac{10\times V_2}{F_{A0}}=\frac{x_{A1}-0}{(-r_A)\big|_{x_{A1}}}=\frac{x_{A1}}{kc_{A0}^2(1-x_{A1})^2}$$

PFR:

$$\frac{V_2}{F_{A0}}=\int_{x_{A1}}^{0.96}\frac{dx_A}{kc_{A0}^2(1-x_A)^2}=\frac{1}{kc_{A0}^2}\left(\frac{1}{1-x_A}\right)\Big|_{x_{A1}}^{0.96}=\frac{1}{kc_{A0}^2}\left[\frac{1}{0.04}-\frac{1}{1-x_{A1}}\right]=$$

$$=\frac{1}{kc_{A0}^2}\frac{1-x_{A1}-0.04}{0.04\times(1-x_{A1})}=\frac{1}{kc_{A0}^2}\frac{0.96-x_{A1}}{0.04\times(1-x_{A1})}$$

$$\frac{10}{kc_{A0}^2}\frac{0.96-x_{A1}}{0.04\times(1-x_{A1})}=\frac{x_{A1}}{kc_{A0}^2(1-x_{A1})^2}$$

$x_{A1}^2-1.964x_{A1}+0.96=0$ Rešitev kvadratne enačbe: $x_{A1}=0.916$

$$\frac{\left(\frac{V}{F_{A0}}\right)_a}{\left(\frac{V}{F_{A0}}\right)_c}=\frac{F_{A0,c}}{10\times F_{A0,a}}=\frac{\frac{24}{kc_{A0}^2}}{\frac{0.916}{kc_{A0}^2(1-0.916)^2}}=\frac{24}{0.916}\times(1-0.916)^2=0.185$$

$F_{A0,c}=10\times0.185\times F_{A0,a}=1.85\times F_{A0}$

V primeru c) vstopno napajalno hitrost povečamo za 1.85-krat glede na primer a).

Naloga # 108

Pri vodenju ravnotežne reakcije $2A_{(l)} \leftrightarrow B_{(l)}$ v pretočnem mešalnem reaktorju z idealnim mešanjem (c_{A0}=1.5 mol/L, c_{B0}=0.5 mol/L) so bili izmerjeni naslednji podatki:

τ, h	c_A/c_{A0}, /	k, L/(mol h)
0	1.0	
0.11	0.9	0.768
0.29	0.8	0.746
0.58	0.7	0.744
1.07	0.6	0.753
2.04	0.5	0.749
∞	0.2	

Določite hitrostno enačbo reakcije!

Rešitev:

Predpostavimo, da gre za elementarno reakcijo. Odtod:

$$\left(-r_A\right) = k\left(c_A^2 - c_B / K\right) = k\left(c_A^2 - \frac{c_{A0} + 2c_{B0} - c_A}{2K}\right)$$

$$K = \frac{c_{A0} + 2c_{B0} - c_{Ae}}{2c_{Ae}^2} = \frac{(1.5 + 2 \times 0.5 - 0.3)\,\text{mol/L}}{2 \times (0.3)^2\,(\text{mol/L})^2} = 12.22\ \text{L/mol}$$

$$\tau = \frac{c_{A0} - c_A}{\left(-r_A\right)} = \frac{c_{A0} - c_A}{k\left(c_A^2 - \frac{c_{A0} + 2c_{B0} - c_A}{2K}\right)}$$

$$k = \frac{c_{A0} - c_A}{\tau\left(c_A^2 - \frac{c_{A0} + 2c_{B0} - c_A}{2K}\right)} = \frac{c_{A0} - c_A}{\tau\left(c_A^2 - \frac{2.5 - c_A}{24.44}\right)}$$

Vrednosti konstant reakcijske hitrosti k so za različne pare eksperimentalnih točk podane v gornji tabeli. Ker so izračunane vrednosti k dokaj enake, lahko sklepamo, da je predpostavljena hitrostna enačba pravilna.

Naloga # 109

V pretočnem mešalnem reaktorju z volumnom V=5.0 L izvajamo reakcijo $A_{(l)} \rightarrow 2R_{(l)}$. Vstopna koncentracija reaktanta A znaša c_{A0}=1.0 mol/L. Pri poskusih so bili pridobljeni podatki, podani v spodnji tabeli:

T, ^{o} C	Φ_{v0}, cm^3/s	c_R, mol/L	τ, s	k_1, s^{-1}	k_2, L/(mol s)
13	2	1.8	2500	0.0036	0.036
13	15	1.5	333	0.0090	0.036
84	15	1.8	333		0.270

Določite hitrostno enačbo reakcije!

Rešitev:

$$c_A = c_{A0} - \frac{c_R}{2}$$

$$\tau = \frac{V}{\Phi_{v0}} = \frac{c_{A0} - c_A}{(-r_A)} = \frac{c_{A0} - c_A}{k c_A^n}$$

$$k = \frac{c_{A0} - c_A}{\tau c_A^n} = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

a) Predpostavimo, da je n=1.

Na osnovi vrednosti konstant reakcijske hitrosti k_1 (glejte tabelo) lahko zaključimo, da ta predpostavka ne drži.

b) Predpostavimo, da je n=2.

Na osnovi vrednosti konstant reakcijske hitrosti k_2, izračunanih pri T=13^o C (glejte tabelo), lahko zaključimo, da je predpostavka pravilna.

Izračun vrednosti konstante reakcijske hitrosti k_2 pri T=84^o C:

$$k_2 = \frac{(1 - 0.1)\,\text{mol/L}}{333\,\text{s} \times (0.1\,\text{mol/L})^2} = 0.270\,\text{L/(mol s)}$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}$$

$$\ln 0.036 = \ln k_0 - \frac{E_a}{R \times 286.15\,\text{K}}$$

$$\ln 0.270 = \ln k_0 - \frac{E_a}{R \times 357.15\,K}$$

Sledi: $k_0 = 908\,L/(mol\,s)$, $E_a = 24114\,J/mol$

Oblika hitrostne enačbe glasi: $(-r_A) = 908\,e^{-\frac{24114}{RT}}\,c_A^2$

Naloga # 110

V pretočnem mešalnem reaktorju izvajamo reakcijo $2A_{(g)} \leftrightarrow B_{(g)} + C_{(g)}$. V reaktor, ki obratuje pri T=600 K in P=40 bar, uvajamo čisti reaktant A. Izmerjeni podatki so podani v spodnji tabeli:

V/F_{A0}, (L s)/mol	x_A, /	k', mol/(L s)
0.017	0.05	3.26
0.065	0.15	3.20
0.139	0.25	3.20
0.260	0.35	3.52
0.633	0.50	3.20
1.21	0.60	3.19
2.61	0.70	3.19
7.80	0.80	3.20
19.62	0.85	3.19

Ravnotežna konverija znaša $x_{Ae} = 0.90$.

Določite hitrostno enačbo reakcije!

Rešitev:

Predpostavimo, da gre za elementarno reakcijo. Odtod:

$$(-r_A) = k\left(c_A^2 - c_B c_C / K\right) = k\left(c_A^2 - \frac{(c_{A0} - c_A)^2}{K}\right)$$

$$K = \frac{(c_{A0} - c_{Ae})^2}{c_{Ae}^2} = \frac{(c_{A0} - 0.1\,c_{A0})^2}{0.01\,c_{A0}^2} = 81$$

$$c_A = c_{A0}(1 - x_A)$$

$$(-r_A) = k\left(c_A^2 - \frac{(c_{A0} - c_A)^2}{K}\right) = k c_{A0}^2\left[(1 - x_A)^2 - \frac{x_A^2}{81}\right]$$

$$\Phi_{v0} c_{A0} - \Phi_{v0} c_A = (-r_A)V$$

$$\Phi_{v0}(c_{A0} - c_A) = \Phi_{v0} c_{A0} x_A = k c_{A0}^2\left[(1 - x_A)^2 - \frac{x_A^2}{81}\right]V$$

$$F_{A0} x_A = k c_{A0}^2\left[(1 - x_A)^2 - \frac{x_A^2}{81}\right]V$$

$$kc_{A0}^2 = k' = \frac{F_{A0} x_A}{V\left[(1 - x_A)^2 - \frac{x_A^2}{81}\right]}$$

Izračunane vrednosti k' so podane v gornji tabeli. Ker se vrednosti k' precej dobro ujemajo, lahko sklepamo, da je oblika predpostavljene hitrostne enačbe pravilna.

Naloga # 111

Reakcijo $A \rightarrow rB$, katere red je enak n=0, izvajamo v sistemu s konstantnim volumnom. V reaktorju je prisotnih 20 % inertnih snovi. V času dveh minut celotni tlak naraste od 1.0 na 1.3 bar. Kakšno volumsko spremembo lahko pričakujemo v času t=4 min, če zadevno reakcijo izvajamo v reaktorskem sistemu s konstantnim tlakom P=3 bar, v reaktorju pa je prisotnih 40 % inertnih snovi?

Rešitev:

Reaktorski sistem s konstantnim volumnom:

$$-\frac{1}{V}\frac{dn_A}{dt} = k$$

$$n_t = n_A + n_B + n_I = n_A + r(n_{A0} - n_A) + 0.25n_{A0} = (r + 0.25)n_{A0} - (r-1)n_A$$

$$P = \frac{RT}{V}\left[(r + 0.25)n_{A0} - (r-1)n_A\right]$$

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{RT}{V}(r-1)\frac{dn_A}{dt} = -RT(r-1)k$$

$$P - P_0 = kRT(r-1)(t - t_0)$$

$$1.3 - 1.0 = kRT(r-1) \times 2$$

$$kRT(r-1) = 0.15$$

Reaktorski sistem s konstantnim tlakom:

$$n_t = n_A + r(n_{A0} - n_A) + \frac{2}{3}n_{A0} = (r + 2/3)n_{A0} - (r-1)n_A$$

$$V = \frac{n_t RT}{P}$$

$$dV = -\frac{RT}{P}(r-1)dn_A$$

$$-\frac{1}{V}\frac{dn_A}{dt} = \frac{P}{RT(r-1)V}\frac{dV}{dt} = k = \frac{0.15}{RT(r-1)}$$

$$\ln\frac{V}{V_0} = \frac{0.15(t - t_0)}{P} = \frac{0.15 \times 4}{3} = 0.2 \Rightarrow \frac{V}{V_0} = 1.221$$

Naloga # 112

Razgradnjo fosfina $4PH_3 \rightarrow P_4 + 6H_2$ vodimo v plinski fazi pri T=650^o C. Reakcija je prvega reda. Vrednost konstante reakcijske hitrosti znaša k=0.0031 s^{-1}. V reaktorju s konstantnim volumnom začetni tlak znaša P_0=1.0 bar. Določite zvezo, ki podaja tlak v odvisnosti od časa.

Rešitev:

$$n_t = n_A + 1.75(n_{A0} - n_A) = 1.75n_{A0} - 0.75n_A$$

$$\frac{P}{P_0} = \frac{n_t}{n_{t0}} = 1.75 - 0.75\frac{n_A}{n_{A0}}$$

$$\frac{d(P/P_0)}{dt} = -0.75\frac{d(n_A/n_{A0})}{dt} = 0.75k(n_A/n_{A0}) = k(1.75 - P/P_0)$$

$$kt = \int_1^{P/P_0} \frac{d(P/P_0)}{1.75 - P/P_0} = \ln\frac{0.75}{1.75 - P/P_0}$$

$$P/P_0 = 1.75 - 0.75e^{-kt} = 1.75 - 0.75e^{-0.0031t}$$

Naloga # 113

Število atomov radija, ki razpadejo v eni sekundi na enoto mase, znaša $Q=3.7\cdot10^{10}$ atomov na sekundo na gram Ra. Določite razpolovni čas $t_{1/2}$ razpada radijevih atomov. Reakcija je prvega reda, Avogadrovo število je enako $6.023\cdot10^{23}$, atomska masa radija znaša 226 g/mol.

Rešitev:

$$-\frac{\mathrm{dn}}{\mathrm{dt}}=\mathrm{kn}$$

$$\mathrm{k}=-\frac{1}{\mathrm{n}}\frac{\mathrm{dn}}{\mathrm{dt}}=\frac{3.7\cdot10^{10}\,\mathrm{at}\times226\mathrm{g}\times\mathrm{mol}}{\mathrm{g}\times\mathrm{s}\times\mathrm{mol}\times6.023\cdot10^{23}\,\mathrm{at}}=1.388\cdot10^{-11}\,\mathrm{s}^{-1}$$

$$\mathrm{t}_{1/2}=\frac{\ln 2}{\mathrm{k}}=4.994\cdot10^{10}\mathrm{s}\approx1583\,\mathrm{let}$$

Naloga # 114

Vodna raztopina vsebuje 5 g/L etialcetata in 0.1 mol/L NaOH. Vrednosti konstante reakcijske hitrosti znašata: k(0^o C)=23.5 L/(mol min); k(20^o C)=92.4 L/(mol min). Izračunajte čas, v katerem pri T=40^o C dosežemo 95 %-no pretvorbo etilacetata. Predpostavite, da je reakcija saponifikacije drugega reda.

Rešitev:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}$$

$$\ln 23.5 = \ln k_0 - \frac{E_a}{R \times 273.15\,K}$$

$$\ln 92.4 = \ln k_0 - \frac{E_a}{R \times 293.15\,K}$$

Sledi: $k_0 = 1.22 \cdot 10^{10}\ L/(mol\,min)$, $E_a = 45576\ J/mol$

k(40^o C)=304.9 L/(mol min)

$$c_{A0} = \frac{5\,g/L}{88.11\,g/mol} = 0.0567\,mol/L$$

$$c_B = c_{B0} - (c_{A0} - c_A) = 0.1 - 0.0567 + c_A = 0.0433 + c_A$$

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A c_B = kc_A(0.0433 + c_A)$$

Pri $x_A = 0.95$: $c_A = 0.05 \times 0.0567\,mol/L = 0.002835\,mol/L$

$$t = \frac{1}{k}\int_{0.002835}^{0.0567} \frac{dc_A}{c_A(0.0433 + c_A)} = \frac{1}{304.9\,L/(mol\,min)}\int_{0.00284}^{0.0567} \frac{dc_A}{c_A(0.0433 + c_A)} =$$

$$= \frac{1}{304.9\,L/(mol\,min) \times 0.0433\,mol/L}\left[\ln\frac{0.0567}{0.002835} + \ln\frac{0.0433 + 0.00284}{0.0433 + 0.0567}\right] = 0.1683\,min$$

Naloga # 115

Sinteza heksamina iz amoniaka in formaldehida, $4NH_3 + 6HCHO \rightarrow (CH_2)_6 + 6H_2O$, je bila preučevana pri T=36^o C v pretočnem mešalnem reaktorju z volumnom V=490 mL. Hitrostna enačba glasi:

$$(-r_A) = 0.0649 c_{NH_3} c_{HCHO}^2 \qquad \left[\frac{\text{mol}}{\text{L s}}\right]$$

Volumska vtoka vsakega od reaktantov sta znašala 1.5 mL/s, $c_{NH_3,0} = 4.02\,\text{mol/L}$, $c_{HCHO} = 6.32\,\text{mol/L}$. Izračunajte koncentraciji rekatantov v izpustu iz reaktorja.

Rešitev: A ... NH_3 B ... HCHO

$$\frac{c_{A0} - c_A}{4} = \frac{c_{B0} - c_B}{6}$$

$$c_B = c_{B0} - \frac{6}{4}(c_{A0} - c_A) = 6.32 - 1.5 \times 4.02 + 1.5 c_A = 0.29 + 1.5 c_A$$

$$\tau = \frac{V}{\Phi_{v1} + \Phi_{v2}} = \frac{490\,\text{mL}}{(1.5+1.5)\,\text{mL/s}} = 163.3\,\text{s}$$

$$\tau = \frac{c_{A0} - c_A}{(-r_A)} = \frac{4.06 - c_A}{0.0649 c_A (0.29 + 1.5 c_A)^2}$$

$$4.02 = c_A + 0.0649 c_A (0.29 + 1.5 c_A)^2 \times 163.3$$

Rešitev poiščemo numerično (npr. z metodo bisekcije).

Sledi: c_A=0.412 mol/L. Odtod: $c_B = (0.29 + 1.5 \times 0.412)\,\text{mol/L} = 0.908\,\text{mol/L}$

Naloga # 116

Alkiliranje toluena in acetilena izvajamo v seriji štirih, zaporedno vezanih pretočnih mešalnih reaktorjev z enakim volumnom. Prostorski čas v vsakem od reaktorjev znaša $\tau_i = 10\,\text{min}$. Reakcija je prvega reda in poteka v kapljevinasti fazi. Pri temperaturi T=5^o C in tlaku P=3.5 bar dosežemo 95 %-no konverzijo reaktantov. Izračunajte vrednost konstante reakcijske hitrosti.

Rešitev:

$$\frac{c_4}{c_0} = 0.05 = \frac{1}{(1+k\tau)^4} = \frac{1}{(1+10k)^4}$$

Odtod: $k = \dfrac{\sqrt[4]{\dfrac{1}{0.05}} - 1}{10\,\text{min}} = 0.1115\,\text{min}^{-1}$

Naloga # 117

Hitrostna enačba reakcije, ki jo izvajamo v kapljevinasti fazi v seriji dveh, zaporedno vezanih pretočnih mešalnih reaktorjev, glasi:

$$(-r_A) = \frac{0.6 c_A}{\left(1 + 0.1\sqrt{c_A}\right)^2} \qquad \tau_1 = \tau_2 = 1\,\text{h}$$

Vstopna koncentracija reaktanta A v napajalnem toku znaša 2 mol/L. Določite koncentracijo reaktanta A na izstopu iz vsakega reaktorja.

Rešitev:

$$\tau_1 = \frac{c_{A0} - c_{A1}}{(-r_A)} = \frac{c_{A0} - c_{A1}}{\dfrac{0.6 c_{A1}}{\left(1 + 0.1\sqrt{c_{A1}}\right)^2}} \Rightarrow c_{A0} = c_{A1}\left[1 + \frac{0.6}{\left(1 + 0.1\sqrt{c_{A1}}\right)^2}\right] = 2$$

$$\tau_2 = \frac{c_{A1} - c_{A2}}{(-r_A)} = \frac{c_{A1} - c_{A2}}{\dfrac{0.6 c_{A2}}{\left(1 + 0.1\sqrt{c_{A2}}\right)^2}} \Rightarrow c_{A1} = c_{A2}\left[1 + \frac{0.6}{\left(1 + 0.1\sqrt{c_{A2}}\right)^2}\right]$$

Rešitev poiščemo s poskušanjem ali numerično (npr. z metodo bisekcije).

Sledi: c_{A1}=1.35 mol/L

c_{A2}=0.90 mol/L

Naloga # 118

V procesno shemo vežemo zaporedno pretočni cevni reaktor (PFR) in pretočni mešalni reaktor (CSTR). Volumen slednjega je desetkrat večji od volumna PFR reaktorja. Vstopna koncentracija reaktanta A v napajalnem toku znaša c_{A0}=1 mol/L, hitrostna enačba glasi: $(-r_A) = (2.4\,\mathrm{L/(mol\,min)})c_A^2$. Izračunajte prostorski čas τ v vsakem od reaktorjev, ko je: a) PFR reaktor vezan kot prvi v procesno shemo; b) ko je CSTR reaktor kot prvi vezan v procesno shemo. Koncentracija reaktanta A na izstopu iz reaktorskega sistema v obeh primerih znaša c_{A2}=0.04 mol/L.

Rešitev:

a) $$\tau_{PFR} = -\int_{c_{A0}}^{c_{A1}} \frac{dc_A}{(-r_A)} = -\int_{c_{A0}}^{c_{A1}} \frac{dc_A}{kc_A^2} = \frac{1}{k}\left(\frac{1}{c_{A1}} - \frac{1}{c_{A0}}\right) \Rightarrow c_{A1} = \frac{c_{A0}}{1 + kc_{A0}\tau_{PFR}}$$

$$\tau_{CSTR} = \frac{c_{A1} - c_{A2}}{kc_{A2}^2} \Rightarrow c_{A1} = c_{A2} + k\tau_{CSTR}c_{A2}^2 = 0.04 + 2.4 \times 10\tau_{PFR} \times 0.04^2 = 0.04 + 0.0384\tau_{PFR}$$

$$(0.04 + 0.0384\tau_{PFR})(1 + 2.4\tau_{PFR}) = 1$$

$$0.04 + 2.4 \times 0.04\tau_{PFR} + 0.0384\tau_{PFR} + 2.4 \times 0.0384\tau_{PFR}^2 = 1$$

$$0.09216\tau_{PFR}^2 + 0.1344\tau_{PFR} - 0.96 = 0$$

Sledi: $\tau_{PFR} = 2.58\,\mathrm{min} \Rightarrow \tau_{CSTR} = 25.8\,\mathrm{min}$

b) $$\tau_{CSTR} = \frac{c_{A0} - c_{A1}}{kc_{A1}^2} \Rightarrow c_{A0} = 1 = c_{A1} + k\tau_{CSTR}c_{A1}^2 = c_{A1} + 2.4 \times 10\tau_{PFR} \times c_{A1}^2$$

$$c_{A2} = \frac{c_{A1}}{1 + kc_{A1}\tau_{PFR}} = \frac{c_{A1}}{1 + 2.4c_{A1}\tau_{PFR}} = 0.04$$

$$c_{A1} = 0.04 + 0.096c_{A1}\tau_{PFR} \Rightarrow \tau_{PFR} = \frac{c_{A1} - 0.04}{0.096c_{A1}}$$

$$1 = c_{A1} + 24c_{A1}^2\frac{c_{A1} - 0.04}{0.096c_{A1}} = c_{A1} + 250c_{A1}(c_{A1} - 0.04) = c_{A1} + 250c_{A1}^2 - 10c_{A1}$$

$$250c_{A1}^2 - 9c_{A1} - 1 = 0$$

Sledi: $c_{A1} = 0.084\,\mathrm{mol/L}, \tau_{PFR} = 5.46\,\mathrm{min}, \tau_{CSTR} = 54.6\,\mathrm{min}$

Naloga # 119

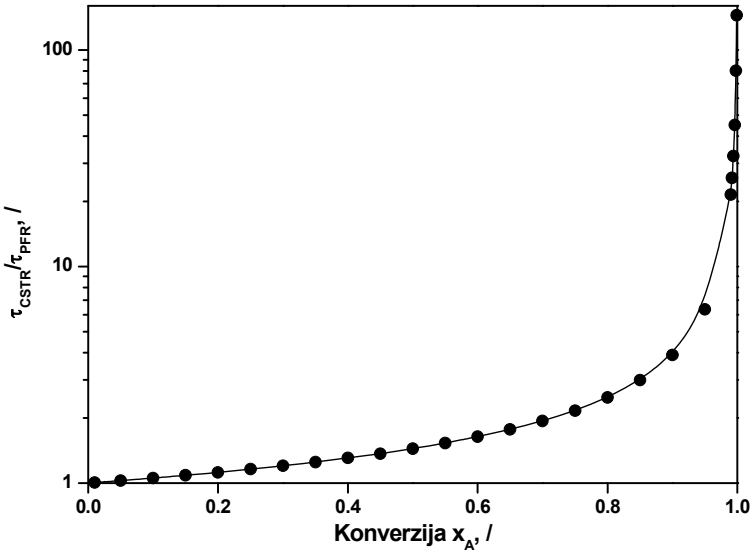
Za območje konverzij x_A=0-0.99 izračunajte razmerje volumnov pretočnega mešalnega in pretočnega cevnega reaktorja za primer, ko v njih izvajamo reakcijo prvega reda. Volumska napajalna hitrost je enaka v obeh reaktorskih sistemih.

Rešitev:

CSTR: $\tau_{CSTR} = \frac{c_{A0} - c_A}{(-r_A)} = \frac{c_{A0} - c_A}{k c_A} = \frac{1}{k}\left(\frac{c_{A0}}{c_A} - 1\right)$

PFR: $\frac{c_A}{c_{A0}} = e^{-k\tau_{PFR}} \Rightarrow \tau_{PFR} = \frac{1}{k} \ln \frac{c_{A0}}{c_A}$

$$\frac{V_{CSTR}}{V_{PFR}} = \frac{\tau_{CSTR}}{\tau_{PFR}} = \frac{\frac{c_{A0}}{c_A} - 1}{\ln \frac{c_{A0}}{c_A}} = \frac{\frac{1}{1 - x_A} - 1}{\ln \frac{1}{1 - x_A}}$$



Naloga # 120

V pretočni mešalni reaktor z volumnom V=1.5 L vodimo dva plinska tokova, katerih volumski hitrosti znašata Φ_{v1}=1 L/min in Φ_{v2}=3 L/min. Prvi tok vsebuje čisti reaktant A s koncentracijo c_{A0}=0.01 mol/L, drugi tok vsebuje čisti reaktant B s koncentracijo c_{B0}=0.02 mol/L. Volumska hitrost plinskega toka ob izpustu iz reaktorja, ki vsebuje 0.0005 mol/L reaktanta A in 0.001 mol/L produkta C, znaša $\Phi_{v,iz}$=6 L/min. Izračunajte hitrost zginevanja reaktanta A in hitrost tvorbe produkta C.

Rešitev:

$$\Phi_{v1} c_{A0} = \Phi_{v,iz} c_A + V\left(-r_A\right)$$

$$\left(-r_A\right) = \frac{\Phi_{v1} c_{A0} - \Phi_{v,iz} c_A}{V} = \frac{1\,\mathrm{L/min} \times 0.01\,\mathrm{mol/L} - 6\,\mathrm{L/min} \times 0.0005\,\mathrm{mol/L}}{1.5\,\mathrm{L}} = 0.0047\,\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L\,min}}$$

$$\Phi_{v1} c_{C0} = \Phi_{v2} c_{C0} = 0 = \Phi_{v,iz} c_C + V\left(r_C\right)$$

$$\left(r_C\right) = \frac{-\Phi_{v,iz} c_C}{V} = \frac{-6\,\mathrm{L/min} \times 0.001\,\mathrm{mol/L}}{1.5\,\mathrm{L}} = -0.004\,\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L\,min}}$$

Naloga # 121

Hidrolizo acetanhidrida izvajamo v seriji štirih zaporednih, pretočnih mešalnih reaktorjev z enakim volumnom. Kot podaja tabela, vsak od reaktorjev obratuje pri različni temperaturi:

Reaktor	1	2	3	4
T, ^{o} C	10	15	25	40
k, min^{-1}	0.0567	0.0806	0.1580	0.380

Vstopna koncentracija acetanhidrida je enaka c_0=1.5 mol/L, volumska napajalna hitrost znaša Φ_{v0}=25 L/min. Želimo doseči 95 %-no konverzijo reaktanta. a) Izračunajte volumen posameznega reaktorja. b) Če bi vsi reaktorji z volumnom iz primera a) obratovali pri T=15^{o} C, koliko bi jih morali povezati v serijo?

Rešitev:

a) $\frac{c_0}{c_4} = 20 = (1+k_1\tau)(1+k_2\tau)(1+k_3\tau)(1+k_4\tau)$

$$\frac{c_0}{c_4} = 20 = (1+0.0567\tau)(1+0.0806\tau)(1+0.1580\tau)(1+0.380\tau)$$

Rešitev poiščemo numerično (npr. z metodo bisekcije).

Sledi: $\tau = 7.65\,\text{min} \Rightarrow V_i = \tau \times \Phi_{v0} = 7.65\,\text{min} \times 25\,\text{L/min} = 191.2\,\text{L}$

b) $\frac{c_0}{c_N} = 20 = (1+k_2\tau)^N = \left(1 + k_2 \frac{V_i}{\Phi_{v0}}\right)^N = \left(1 + 0.0806\,\text{min}^{-1} \times \frac{191.2\,\text{L}}{25\,\text{L/min}}\right)^N$

Sledi: N=6.24

Naloga # 122

V seriji dveh zaporedno vezanih CSTR reaktorjev izvajamo reakcijo esterifikacije, to je produkcijo etilacetata iz etanola in ocetne kisline. Napajalna raztopina vsebuje 6.7 mol/L etanola in 10.5 mol/L ocetne kisline. Zadrževalna časa v reaktorjih znašata τ_1=53 min in τ_2=27 min. Konstanti reakcijske hitrosti v vsakem od reaktorjev sta enaki k_1=0.000476 L/(mol min) in k_2=0.000163 L/(mol min). Izračunajte koncentracijo etanola v izpustu iz vsakega od reaktorjev.

Rešitev:

$$\tau_1 = \frac{c_{A0} - c_{A1}}{(-r_A)} = \frac{c_{A0} - c_{A1}}{k_1 c_{A1} c_{B1}} = \frac{c_{A0} - c_{A1}}{k_1 c_{A1}(c_{B0} - c_{A0} + c_{A1})}$$

$$c_{A0} = c_{A1} + \tau_1 k_1 c_{A1}(c_{B0} - c_{A0} + c_{A1}) \Rightarrow 6.7 = c_{A1} + 53 \times 0.000476 \times c_{A1} \times (3.8 + c_{A1})$$

$$\tau_2 = \frac{c_{A1} - c_{A2}}{(-r_A)} = \frac{c_{A1} - c_{A2}}{k_2 c_{A2} c_{B2}} = \frac{c_{A1} - c_{A2}}{k_2 c_{A2}(c_{B0} - c_{A0} + c_{A2})}$$

$$c_{A1} = c_{A2} + \tau_2 k_2 c_{A2}(c_{B0} - c_{A0} + c_{A2}) \Rightarrow c_{A1} = c_{A2} + 27 \times 0.000163 \times c_{A2} \times (3.8 + c_{A2})$$

Sledi: $c_{A1} = 5.462\ \text{mol/L}, c_{A2} = 5.260\ \text{mol/L}$

Naloga # 123

Reakcijo, katere hitrostna enačba glasi: $(-r) = kc^2$, izvajamo v seriji štirih zaporedno vezanih pretočnih mešalnih reaktorjev. Za vse reaktorje brezdimenzijsko hitrostno število znaša $kc_0\tau=1.2$. Določite relativne koncentracije reaktanta na izstopu iz vsakega reaktorja.

Rešitev:

$$c_{N-1} = c_N + k\tau c_N^2$$

$$f_{N-1} = f_N + kc_0\tau f_N^2 = f_N + 1.2 f_N^2 \qquad f_N = \frac{c_N}{c_0} = 1 - x$$

Rešitev kvadratne enačbe: $f_N = \dfrac{-1+\sqrt{1+4.8 f_{N-1}}}{2.4}$

Za serijo štirih CSTR reaktorjev dobimo:

$$f_0 = 1$$

$$f_1 = 0.4167 \times \left(-1+\sqrt{1+4.8}\right) = 0.5868$$

$$f_2 = 0.4167 \times \left(-1+\sqrt{1+4.8\times 0.5868}\right) = 0.3974$$

$$f_3 = 0.4167 \times \left(-1+\sqrt{1+4.8\times 0.3974}\right) = 0.2938$$

$$f_4 = 0.4167 \times \left(-1+\sqrt{1+4.8\times 0.2938}\right) = 0.2302$$

Naloga # 124

Reakcijo med stirenom (A) in butadienom (B) izvajamo v seriji zaporedno vezanih pretočnih mešalnih reaktorjev. Vsak od njih ima volumen V_i=26.5 m^3. Vstopni koncentraciji reaktantov znašata c_{A0}=0.795 mol/L in c_{B0}=3.55 mol/L. Volumska napajalna hitrost je enaka Φ_{v0}=20 m^3/h. Hitrostna enačba glasi:

$$\left(-r_A\right) = 0.036 c_A c_B \qquad \left[\frac{\text{mol}}{\text{L h}}\right]$$

Določite število CSTR reaktorjev v seriji, potrebnih za 90 %-no konverzijo limitnega reaktanta.

Rešitev: $c_{AN} = 0.1 \times 0.795\ \text{mol/L} = 0.0795\ \text{mol/L}$

$$\left(-r_A\right) = 0.036 c_A c_B = 0.036 c_A \left(3.55 - 0.795 + c_A\right) = 0.036 c_A \left(2.755 + c_A\right)$$

$$\tau = \frac{V}{\Phi_{v0}} = \frac{26.5\ \text{m}^3}{20\ \text{m}^3/\text{h}} = 1.325\ \text{h}$$

Snovna bilanca v prvem reaktorju:

$$c_{A0} = c_{A1} + k\tau c_{A1} c_{B1} \Rightarrow 0.795 = c_{A1} + 0.036 \times 1.325 \times c_{A1} \times \left(2.755 + c_{A1}\right) = 1.1314 c_{A1} + 0.0477 c_{A1}^2$$

$$c_{A1} = \frac{-1.1314 + \sqrt{1.2801 + 0.1908 c_{A0}}}{0.0954}$$

$$c_N = \frac{-1.1314 + \sqrt{1.2801 + 0.1908 c_{A,N-1}}}{0.0954}$$

n	c_A, mol/L	n	c_A, mol/L	n	c_A, mol/L
0	0.7950				
1	0.6832	11	0.1733	21	0.0495
2	0.5893	12	0.1523	22	0.0438
3	0.5101	13	0.1340	23	0.0388
4	0.4427	14	0.1180	24	0.0344
5	0.3852	15	0.1040	25	0.0305
6	0.3359	16	0.0918		
7	0.2934	17	0.0810		
8	0.2567	18	0.0715		
9	0.2249	19	0.0632		
	0.1973	20	0.0559		

Iz tabele je razvidno, da za 90 %-no konverzijo limitnega reaktanta (stirena) potrebujemo serijo 18 zaporedno vezanih pretočnih mešalnih reaktorjev.

Naloga # 125

Elementarno reakcijo $2A \leftrightarrow C + D$ izvajamo v pretočnem mešalnem reaktorju. Vstopna koncentracija reaktanta A je c_{A0}=1.5 mol/L, volumska napajalna hitrost znaša Φ_{v0}=100 L/h. Vrednost konstante reakcijske hitrost za reakcijo v desno je k_1=10 L/(mol h), vrednost ravnotežne konstante znaša K=16. Izstopna konverzija iz reaktorja mora znašati 80 % ravnotežne konverzije. a) Izračunajte volumen reaktorja. b) Koliko CSTR reaktorjev v seriji potrebujemo, če je volumen vsakega od njih enak eni desetini volumna reaktorja, izračunanega v primeru a) ?

Rešitev:

$$c_C = c_D = 0.5(1.5 - c_A)$$

$$(-r_A) = -\frac{dc_A}{dt} = k_1\left[c_A^2 - \frac{c_C c_D}{K}\right] = k_1\left[c_A^2 - \frac{0.25(1.5 - c_A)^2}{K}\right] = 10\left[c_A^2 - \frac{(1.5 - c_A)^2}{64}\right]$$

V ravnotežju: $(1.5 - c_{Ae})^2 = 64 c_{Ae}^2 \Rightarrow c_{Ae} = 0.1667\ \text{mol/L}$

$$c_{A,iz} = (1.5 - 0.8(1.5 - 0.1667))\ \text{mol/L} = 0.4333\ \text{mol/L}$$

$$\text{a)}\ \tau = \frac{c_{A0} - c_{A,iz}}{(-r_A)} = \frac{c_{A0} - c_{A,iz}}{10\left[c_{A,iz}^2 - \frac{(1.5 - c_{A,iz})^2}{64}\right]} = \frac{1.5 - 0.4333}{10\left[0.4333^2 - \frac{(1.5 - 0.4333)^2}{64}\right]} = 0.6276\ \text{h}$$

$$V = \tau \times \Phi_{v0} = 0.6276\ \text{h} \times 100\ \text{L/h} = 62.8\ \text{L}$$

b) $\tau = 0.06276$ h

$$c_{A,N-1} = c_{AN} + 0.06276 \times 10 \times \left[c_{AN}^2 - \frac{(1.5 - c_{AN})^2}{64}\right]$$

N	c_{AN}, mol/L
0	1.5
1	0.9439
2	0.6694
3	0.5135
4	0.4163

S pomočjo interpolacije ugotovimo, da izstopno koncentracijo c_{AN}=0.4333 mol/L dosežemo pri N=3.83.

Naloga # 126

V pretočnem mešalnem reaktorju s konstantno gostoto ($\varepsilon = 0$) izvajamo konsekutivni reakciji $2A \rightarrow B$ in $2B \rightarrow C$. Vstopna koncentracija reaktanta A je enaka c_{A0}=2.0 mol/L, medtem ko je koncentracija komponente B v napajalnem toku enaka c_{B0}=0.0 mol/L. S poskusi so bili pridobljeni naslednji podatki:

τ, min	c_A, mol/L	c_B, mol/L	$(-r_A)$	$-(-r_B)$	$(-r_B)+0.5\,(-r_A)$
10	1.000	0.4545	0.100	0.04545	0.00455
20	0.780	0.5083	0.061	0.02542	0.00508
40	0.592	0.5028	0.0352	0.01257	0.00503
100	0.400	0.400	0.016	0.004	0.0040
450	0.200	0.1636	0.004	0.000364	0.00164

Določite parcialne rede reakcij v hitrostnih enačbah z naslednjo obliko:

$$(-r_A) = k_1 c_A^{\alpha}$$

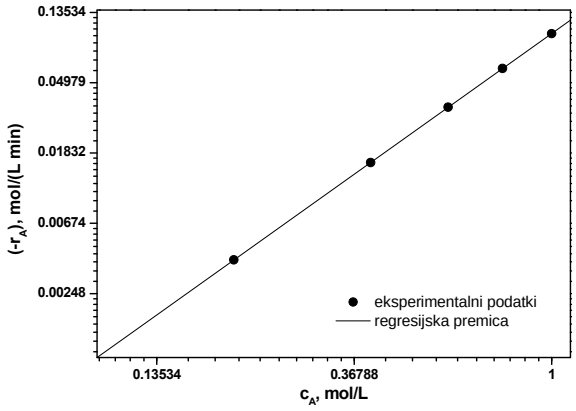
$$(-r_B) = -0.5 k_1 c_A^{\alpha} + k_2 c_B^{\beta}$$

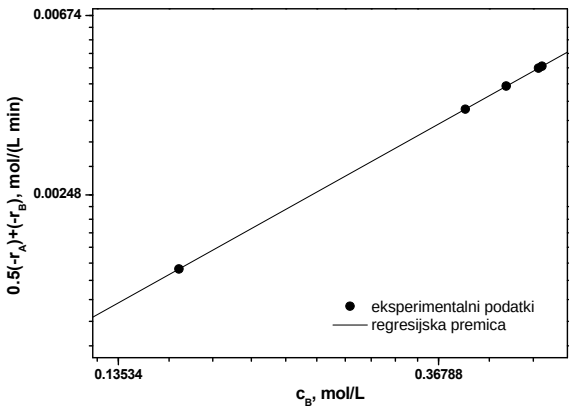
Rešitev: $c_{A0} = c_A + \tau(-r_A)$

$$(-r_A) = \frac{c_{A0} - c_A}{\tau} = k_1 c_A^{\alpha} \qquad \ln(-r_A) = \ln k_1 + \alpha \ln c_A$$

$$(-r_B) = \frac{c_{B0} - c_B}{\tau} = -0.5 k_1 c_A^{\alpha} + k_2 c_B^{\beta} = -0.5(-r_A) + k_2 c_B^{\beta}$$

$$\ln[(-r_B) + 0.5(-r_A)] = \ln k_2 + \beta \ln c_B$$





S pomočjo gornjih diagramov in regresijske analize določimo:

$$\ln(-r_A) = \ln k_1 + \alpha \ln c_A = -2.30 + 2.001 \ln c_A$$

$$\ln[(-r_B)+0.5(-r_A)]=-4.607+0.9979\ln c_B$$

Sledi: $(-r_A)=0.100\,c_A^2$

$$(-r_B)=-0.05\,c_A^2+0.01\,c_B$$

Naloga # 127

Vodno raztopino metilacetata s koncentracijo c_{A0}=0.02 mol/L vodimo pri T=25^o C skozi kolono, napolnjeno s trioktil fosfatom, nanešenim na celuloznih vlaknih, ki katalizira naslednjo reakcijo:

$$CH_3COOCH_3 + H_2O \rightarrow CH_3COOH + CH_3OH$$

Efektivni volumen kolone, ki jo obravnavamo kot pretočni cevni reaktor s čepastim tokom, znaša V=16.7 L. S poskusi so bili pridobljeni naslednji podatki:

Φ_{v0}, L/h	c_{CH_3COOH}, mol/L	k, h^{-1}
1020	0.00015	0.460
121.8	0.0012	0.451
16.5	0.0073	0.449
9.0	0.0113	0.449
5.7	0.014	0.453

Dokažite, da je preučevana reakcija prvega reda.

Rešitev:

Vstopna koncentracija metilacetata je glede na molsko koncentracijo vode zelo nizka, zato lahko upravičeno predpostavljamo, da je reakcija psevdo prvega reda.

$$\tau = \frac{V}{\Phi_{v0}}$$

$$c_A = c_{A0} e^{-k\tau}$$

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_{A0}}{c_A} = \frac{\Phi_{v0}}{V} \ln \frac{c_{A0}}{c_{A0} - c_{CH_3COOH}} = \frac{\Phi_{v0}}{16.7} \ln \frac{0.02}{0.02 - c_{CH_3COOH}}$$

Iz gornje tabele je razvidno, da so vrednosti konstante reakcijske hitrosti k pri različnih volumskih napajalnih hitrostih približno enake, na osnovi česar lahko sklepamo, da je preučevana reakcija prvega reda.

Naloga # 128

Vodno raztopino estra s koncentracijo c_{A0}=0.01 mol/L vodimo skozi kolono, napolnjeno z ionsko izmenjevalno maso, na površini katere ester razpade v alkohol in monoprotično kislino. Efektivni volumen kolone, ki jo obravnavamo kot pretočni cevni reaktor s čepastim tokom, znaša V=13.1 L. S poskusi so bili pridobljeni naslednji podatki:

Φ_{v0}, L/h	$10^4 \cdot c_{kislina}$, mol/L	k, h^{-1}
730	2.5	1.411
249	7.0	1.379
110	15	1.365
25.2	51	1.372
14.1	72	1.370
9.5	85	1.376

Dokažite, da je preučevana reakcija prvega reda.

Rešitev:

$$\frac{dc_{kislina}}{dt} = kc_{ester} = k\left(c_{ester,0} - c_{kislina}\right) = k\left(0.01 - c_{kislina}\right)$$

$$c_{ester} = c_{ester,0}e^{-k\tau}$$

$$k = \frac{1}{\tau}\ln\frac{c_{ester,0}}{c_{ester}} = \frac{\Phi_{v0}}{V}\ln\frac{c_{ester,0}}{c_{ester,0} - c_{kislina}} = \frac{\Phi_{v0}}{13.1}\ln\frac{0.01}{0.01 - c_{CH_3COOH}}$$

Iz gornje tabele je razvidno, da so vrednosti konstante reakcijske hitrosti k pri različnih volumskih napajalnih hitrostih Φ_{v0} približno enake, na osnovi česar lahko sklepamo, da je preučevana reakcija prvega reda.

Naloga # 129

Ogljikov disulfid sintetiziramo z reakcijo med metanom in žveplom:

$$CH_4 + 2S_2 \rightarrow CS_2 + 2H_2S \qquad (A + B \rightarrow C + D)$$

pri T=600^o C in P=1.0 bar. Plinska mešanica, ki jo vodimo v pretočni cevni reaktor, vsebuje dva mola žvepla na mol metana. Pri poskusih so bili izmerjeni naslednji podatki:

V, mL	F_{A0}, mol/h	$1-F_A/F_{A0}$, /
67	0.238	0.105
67	0.417	0.075
67	0.119	0.180
35.2	0.0595	0.133
35.2	0.02975	0.269
35.2	0.119	0.058
35.2	0.0298	0.268
35.2	0.238	0.025
35.2	0.119	0.066
35.2	0.0595	0.144
35.2	0.119	0.060

Določite obliko hitrostne enačbe in vrednost konstante reakcijske hitrosti k.

Rešitev: $\Phi_{v0} = \dfrac{F_t RT}{P} = \dfrac{3F_{A0}RT}{P}$

Predpostavimo, da ima hitrostna enačba naslednjo obliko:

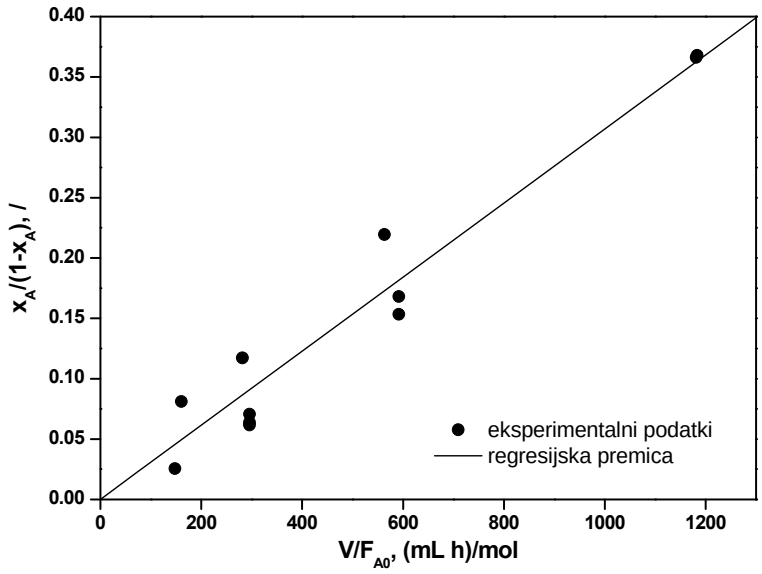
$$(-r_A) = kc_A c_B = 2kc_A^2 = 2k\left(\frac{F_A}{\Phi_{v0}}\right)^2 = \frac{2}{9}\left(\frac{P}{RT}\right)^2 k\left(\frac{F_A}{F_{A0}}\right)^2$$

$$\frac{F_A}{F_{A0}} = 1 - x_A$$

PFR: $-dn_A = F_{A0}dx_A = (-r_A)dV$

$$\frac{2}{9}\left(\frac{P}{RT}\right)^2 k = \frac{F_{A0}}{V}\int_0^x \frac{dc}{(1-x_A)^2} = \frac{F_{A0}}{V}\frac{x_A}{1-x_A}$$

Vrednost konstante reakcijske hitrosti k določimo s pomočjo diagrama, v katerem narišemo $x_A/(1-x_A)$ v odvisnosti od F_{A0}/V.



Naklon regresijske premice znaša: $\frac{2}{9}\left(\frac{P}{RT}\right)^2 k = 3.069\cdot 10^{-4}\,\frac{mol}{mL\,h}$

$$k = 3.069\cdot 10^{-4}\,\frac{mol}{mL\,h}\times 4.5\times\left(\frac{RT}{P}\right)^2 = 3.069\cdot 10^{-1}\,\frac{mol}{L\,h}\times 4.5\times\frac{0.0821^2(bar\,L)^2\times 873.15^2 K^2}{(mol\,K)^2\times 1\,bar^2} =$$

$$= 7097\,\frac{L}{mol\,h}$$

Naloga # 130

Elementarna ravnotežna reakcija $A_{(l)} + B_{(l)} \leftrightarrow C_{(l)} + D_{(l)}$ je bila preučevana v pretočnem mešalnem reaktorju. Koncentraciji reaktantov A in B v napajalnem toku sta znašali c_{A0}=2 mol/L in c_{B0}=1.5 mol/L (c_{C0}=c_{D0}=0). Izmerjeni so bili naslednji podatki:

τ, h	x_A, /
0.8	0.50
5	0.60

a) Določite vrednost konstant k_1, k_2 in K.
b) Izračunajte čas, ki bi ga potrebovali, da bi v šaržnem reaktorju dosegli 90 % ravnotežne konverzije reaktantov.

Rešitev:

a) $$(-r_A) = \frac{c_{A0} - c_A}{\tau} = k_1 c_A c_B - k_2 c_C c_D = k_1 c_A (c_{B0} - c_{A0} + c_A) - k_2 (c_{A0} - c_A)^2 =$$
$$= k_1 c_A (c_A - 0.5) - k_2 (2 - c_A)^2$$

$$\frac{2-1}{0.8} = 1 \times 0.5 \times k_1 - k_2$$

$$\frac{2-0.8}{5} = 0.8 \times 0.3 \times k_1 - (2-0.8)^2 k_2$$

Sledi: $k_1 = 3.25\ \mathrm{L/(mol\,h)}, k_2 = 0.375\ \mathrm{L/(mol\,h)}, K = \frac{k_1}{k_2} = 8.667$

b) V ravnotežju: $k_1 c_{Ae}(c_{Ae} - 0.5) = k_2 (2 - c_{Ae})^2$

$$K c_{Ae}(c_{Ae} - 0.5) = (2 - c_{Ae})^2 \Rightarrow c_{Ae} = 0.7444\ \mathrm{mol/L}$$

Končna koncentracija v šaržnem reaktorju: $c_A = 2 - 0.9 \times (2 - 0.7444) = 0.870\ \mathrm{mol/L}$

$$t = \int_{0.87}^{2} \frac{dc_A}{3.25 c_A (c_A - 0.5) - 0.375 (2 - c_A)^2} = 0.424\ \mathrm{h}$$

Opomba: Gornji integral rešimo numerično (npr. s pomočjo trapezne ali Simpsonove metode).

Naloga # 131

V pretočnem mešalnem reaktorju z volumnom V=50 L, ki obratuje adiabatno, izvajamo reakcijo, katere hitrostna enačba glasi:

$$\left(-r_A\right) = c_A^{1.5} e^{(14-5000/T)} \qquad \left[\frac{\text{mol}}{\text{L h}}\right]$$

Volumska napajalna hitrost je Φ_{v0}=25 L/h oziroma 100 mol/h, od tega znaša delež reaktanta A 30 odstotkov. Vstopna temperatura je enaka T_0=350 K, c_p=16 cal/(mol K), $(-\Delta H_r)$=-2000 cal/mol. Izračunajte izstopno koncentracijo reaktanta A in temperaturo izstopnega toka.

Rešitev:

$$\left(F_{A0} - F_A\right)\left(-\Delta H_r\right) = F_t c_p \left(T - T_0\right)$$

$$T = T_0 + \frac{\left(F_{A0} - F_A\right)\left(-\Delta H_r\right)}{F_t c_p} = 350 + \frac{\left(30 - F_A\right)\times 2000}{100 \times 16} = 387.5 - 1.25 \times F_A$$

$$\left(-r_A\right) = e^{(14-5000/T)}\left(\frac{F_A}{\Phi_{v0}}\right)^{1.5} = e^{\left(14-\frac{5000}{387.5-1.25\times F_A}\right)}\left(\frac{F_A}{\Phi_{v0}}\right)^{1.5}$$

$$F_{A0} = F_A + \left(-r_A\right)V$$

$$30 = F_A + e^{\left(14-\frac{5000}{387.5-1.25\times F_A}\right)}\left(\frac{F_A}{\Phi_{v0}}\right)^{1.5} \times 50$$

Vrednost F_A izračunamo numerično (npr. z metodo bisekcije). Sledi: F_A=8.733 mol/h

Odtod: T=376.6 K

Naloga # 132

Za reakcijo $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$, kjer sta k_1=1 min^{-1} in k_2=0.5 min^{-1}, primerjajte vrednosti c_B/c_{A0} v odvisnosti od (prostorskega) časa v naslednjih reaktorskih sistemih: (i) pretočni mešalni reaktor (c_{B0}=0); (ii) serija dveh pretočnih mešalnih reaktorjev z enakim volumnom; (iii) šaržni reaktor.

Rešitev:

CSTR:

$$\frac{c_{AN}}{c_{A0}} = \frac{1}{(1+k_1\tau)^N}$$

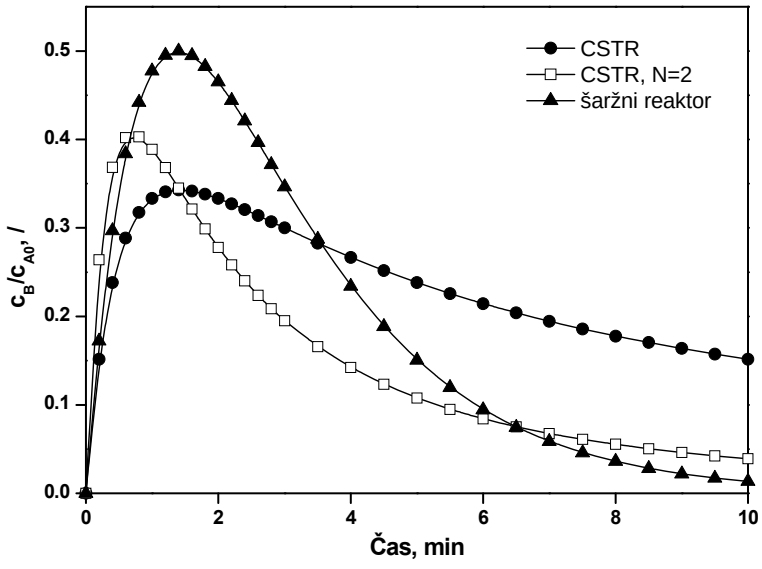
$$c_{B0} = 0 = c_{B1} + \tau(-k_1 c_{A1} + k_2 c_{B1})$$

$$c_{B1} = \frac{k_1\tau c_{A1}}{1+k_2\tau} = \frac{k_1\tau c_{A0}}{(1+k_1\tau)(1+k_2\tau)}$$

$$c_{B2} = \frac{k_1\tau c_{A2}}{1+k_2\tau} + \frac{c_{B1}}{1+k_2\tau} = \frac{k_1\tau c_{A0}}{(1+k_1\tau)(1+k_2\tau)}\left(\frac{1}{1+k_1\tau} + \frac{1}{1+k_2\tau}\right)$$

Šaržni reaktor:

$$\frac{c_B}{c_{A0}} = \frac{k_1}{k_2 - k_1}\left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right)$$



Naloga # 133

Konsekutivno reakcijo prvega reda $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$, $k_1=k_2$ in $c_{B0}=0$, smo preučevali v različnih reaktorskih sistemih. Določite $(c_B/c_{A0})_{max}$ za: a) šaržni reaktor; b) serijo dveh pretočnih mešalnih reaktorjev z enakim volumnom.

Rešitev:

a)

$$\frac{-dc_A}{dt} = k_1 c_A$$

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B = k_1 c_{A0} e^{-k_1 t} - k_2 c_B$$

$$k_1 = k_2 \Rightarrow c_B = k t c_{A0} e^{-kt}$$

$$\frac{dc_B}{dt} = k c_{A0} e^{-kt} - k^2 t c_{A0} e^{-kt} = 0 \Rightarrow kt = 1 \qquad \text{Odtod: } \left(\frac{c_B}{c_{A0}}\right)_{max} = e^{-1} = 0.368$$

b)

$$\frac{c_{AN}}{c_{A0}} = \frac{1}{(1+k_1\tau)^N}$$

$$c_{B0} = 0 = c_{B1} + \tau(-k_1 c_{A1} + k_2 c_{B1}) = c_{B1} + k\tau(-c_{A1} + c_{B1})$$

$$c_{B1} = \frac{k\tau c_{A1}}{1+k\tau} = \frac{k\tau c_{A0}}{(1+k\tau)^2}$$

$$c_{B2} = \frac{k\tau c_{A2}}{1+k\tau} + \frac{c_{B1}}{1+k\tau} = \frac{k\tau c_{A0}}{(1+k\tau)^2}\left(\frac{1}{1+k\tau} + \frac{1}{1+k\tau}\right) = \frac{2k\tau c_{A0}}{(1+k\tau)^3}$$

$$\frac{dc_{B2}}{d\tau} = (1+k\tau)^3 - 3k\tau(1+k\tau)^2 = 0$$

Sledi: $k\tau = 0.5$ Odtod: $\left(\frac{c_{B2}}{c_{A0}}\right)_{max} = \frac{2\times 0.5}{(1+0.5)^3} = 0.296$

Naloga # 134

V izotermnem šaržnem reaktorju izvajamo v kapljevinasti fazi irreverzibilno reakcijo drugega reda. V času t=13 min dosežemo 70 %-no konverzijo. Koliko časa potrebujemo za enako konverzijo v:

a) pretočnem cevnem reaktorju s čepastim tokom (PFR);
b) idealnem, pretočnem mešalnem reaktorju (CSTR)?

Rešitev:

PFR: $\tau = \bar{t} = 13\,\text{min}$

$$n = 2 \Rightarrow k\tau = \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}}$$

$$kc_{A0} = \frac{1}{\tau}\left(\frac{c_{A0}}{c_A} - 1\right) = \frac{1}{13\,\text{min}}\left(\frac{1}{0.3} - 1\right) = 0.1792\,\text{min}^{-1}$$

CSTR:

$$\tau = \frac{c_{A0} - c_A}{(-r_A)} = \frac{c_{A0} - c_A}{kc_A^2} = \frac{1 - \frac{c_A}{c_{A0}}}{kc_{A0}\left(\frac{c_A}{c_{A0}}\right)^2} = \frac{1 - 0.3}{0.1792\,\text{min}^{-1} \times 0.09} = 43.4\,\text{min}$$

Naloga # 135

V pretočnem cevnem reaktorju sta bili preučevani vzporedni elementarni reakciji:

$$A \xrightarrow{k_1} B$$

$$2A \xrightarrow{k_2} C$$

Vrednost konstante reakcijske hitrosti k_2 je enaka 0.5 L/(mol min). Pri vstopni koncentraciji c_{A0}=1.2 mol/L in prostorskem času τ=0.2 min je bila izmerjena 65 %-na konverzija reaktanta A. Izračunajte vrednost konstante reakcijske hitrosti k_1.

Rešitev:

$$\left(-r_A\right) = k_1 c_A + k_2 c_A^2$$

$$\tau = \int_{c_A}^{c_{A0}} \frac{dc_A}{c_A\left(k_1 + k_2 c_A\right)} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{c_{A0}\left(k_1 + k_2 c_A\right)}{c_A\left(k_1 + k_2 c_{A0}\right)}$$

$$c_A = c_{A0}\left(1 - x_A\right) = 1.2\ \text{mol/L} \times (1 - 0.65) = 0.42\ \text{mol/L}$$

$$0.2 k_1 = \frac{1}{k_1} \ln \frac{1.2 \times \left(k_1 + 0.5 \times 0.42\right)}{0.42 \times \left(k_1 + 0.5 \times 1.2\right)}$$

Vrednost konstante reakcijske hitrosti k_1 določimo numerično (npr. z metodo bisekcije).

Sledi: k_1=4.88 min^{-1}

Naloga # 136

V pretočnem cevnem reaktorju izvajamo reakcijo drugega reda $A_{(l)} + B_{(l)} \rightarrow C_{(l)} + D_{(l)}$, pri čemer dosežemo 96 %-no konverzijo reaktantov. Vstopni koncentraciji reaktanta A in B znašata $c_{A0}=c_{B0}=1$ mol/L. K temu reaktorju nameravamo zaporedno dodati pretočni mešalni reaktor z 10-krat večjim volumnom od volumna cevnega reaktorja. Kateri od reaktorjev mora biti vezan prvi v serijo, da bo izstopna konverzija čim višja?

Rešitev:

PFR: $c_{A0}=1$ mol/L, $c_A=0.04$ mol/L

$$k\tau_{PFR} = \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}} = \frac{1}{c_{A0}}\left(\frac{c_{A0}}{c_A} - 1\right) = \frac{1}{1\,\text{mol/L}}\left(\frac{1}{0.04} - 1\right) = 24\,\text{L/mol}$$

a) PFR vezan prvi v seriji:

$$k\tau_{CSTR} = 10k\tau_{PFR} = 240$$

$$c_{A1} = 0.04 = c_{A2} + 240c_{A2}^2 \Rightarrow c_{A2} = 0.0152\,\text{mol/L}$$

b) CSTR vezan prvi v seriji:

$$c_{A0} = 1 = c_{A1} + 240c_{A1}^2 \Rightarrow c_{A1} = 0.0667\,\text{mol/L}$$

$$k\tau_{PFR} = 24 = \frac{1}{c_{A2}} - \frac{1}{c_{A1}} = \frac{1}{c_{A2}} - \frac{1}{0.0667} \Rightarrow c_{A2} = 0.0256\,\text{mol/L}$$

Sledi: x_A (a) > x_A (b)

Naloga # 137

Reakcijo $A \rightarrow B$ izvajamo v pretočnem cevnem reaktorju pri T=600^o C in tlaku P=3 bar. Molska napajalna hitrost znaša 50 mol/h, v napajalnem toku je 30 mol. % reaktanta A in 70 mol. % inertnih snovi. Hitrostna enačba glasi:

$$\left(-r_A\right) = 48.6\, c_A \qquad \left[\frac{\text{mol}}{\text{L min}}\right]$$

Izračunajte volumen reaktorja in GHSV za x_A=0.95.

Rešitev:

$$\Phi_{v0} = \frac{F_t RT}{P} = \frac{50\ \text{mol/h} \times 8.3144\ \text{Nm}/(\text{mol K}) \times 873.15\ \text{K} \times 10^3\ \text{L/m}^3}{3 \cdot 10^5\ \text{Nm}^{-2} \times 60\ \text{min/h}} = 20.17\ \text{L/min}$$

$$c_A = \frac{F_A}{\Phi_{v0}} \Rightarrow \left(-r_A\right) = 48.6 \times \frac{F_A}{\Phi_{v0}}$$

$$F_{A0} = F_t \times 0.30 = 50\ \text{mol/h} \times 0.30 = 15\ \text{mol/h}$$

$$V = \int_{0.75}^{15} \frac{dF_A}{\left(-r_A\right)} = \frac{\Phi_{v0}}{48.6} \int_{0.75}^{15} \frac{dF_A}{F_A} = \frac{20.17\ \text{L/min}}{48.6\ \text{min}^{-1}} \ln 20 = 1.24\ \text{L}$$

$$\text{GHSV} = \frac{\Phi_{v0}}{V} = \frac{20.17\ \text{L/min} \times 60\ \text{min/h}}{1.24\ \text{L}} = 976\ \text{h}^{-1}$$

Naloga # 138

Reakcijo $2A_{(g)} \rightarrow 3B_{(g)}$ izvajamo pri T=400 K v pretočnem cevnem reaktorju s premerom D=6 cm. Napajalni tok vsebuje 50 % reaktanta A in 50 % inertnih snovi z molekulskima masama M_A=40 g/mol in M_I=20 g/mol. Masna napajalna hitrost znaša 400 kg/h, tlak v sistemu je P=5 bar, vrednost konstante reakcijske hitrosti znaša k=2000 h^{-1}. Izračunajte dolžino reaktorja za 35 %-no konverzijo reaktanta A.

Rešitev:

$$F_{t0} = \frac{400000\ \text{g/h}}{\frac{(40+20)\ \text{g/mol}}{2}} = 13333\ \text{mol/h}$$

$$\varepsilon_A = 0.5 \Rightarrow c_A = c_{A0}\frac{1-x_A}{1+0.5x_A}$$

$$(-r_A) = kc_A = kc_{A0}\frac{1-x_A}{1+0.5x_A} = k\left(\frac{0.5\times P}{RT}\right)\frac{1-x_A}{1+0.5x_A} =$$

$$= 2000\ \text{h}^{-1}\frac{2.5\cdot 10^5\ \text{Nm}^{-2}}{8.3144\ \text{Nm/(mol K)}\times 400\ \text{K}}\frac{1-x_A}{1+0.5x_A} = 150342\frac{1-x_A}{1+0.5x_A}\left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3\ \text{h}}\right)$$

$$-dF_A = F_{A0}dx_A = (-r_A)dV$$

$$\frac{V}{F_{A0}} = \int_0^{0.35}\frac{dx_A}{(-r_A)} = \frac{\text{m}^3\ \text{h}}{150342\ \text{mol}}\int_0^{0.35}\frac{1+0.5x_A}{1-x_A}dx_A = 3.133\cdot 10^{-6}\frac{\text{m}^3\ \text{h}}{\text{mol}}$$

$$\frac{\pi D^2 L}{4F_{A0}} = 3.1331\cdot 10^{-6}\frac{\text{m}^3\ \text{h}}{\text{mol}} \Rightarrow L = 3.133\cdot 10^{-6}\frac{\text{m}^3\ \text{h}}{\text{mol}}\times 4\times F_{A0}\times\frac{1}{\pi D^2} =$$

$$= 3.133\cdot 10^{-6}\frac{\text{m}^3\ \text{h}}{\text{mol}}\times 4\times 0.5\times 13333\frac{\text{mol}}{\text{h}}\times\frac{1}{\pi\times(0.06\ \text{m})^2} = 7.39\ \text{m}$$

Naloga # 139

Plinsko mešanico, ki vsebuje 0.5 mol vodne pare na mol butadiena (A), vodimo v pretočni cevni reaktor z notranjim premerom D=10 cm, v katerem pri T=640^o C in P=1 bar poteka ravnotežna reakcija dimerizacije $2A \xleftrightarrow{k_1/k_2} B$. Celokupna molska napajalna hitrost je enaka F_t=9 kmol/h. Vrednost konstante reakcijske hitrosti znaša k_1=118 mol/(L h bar^2), ravnotežna konstanta je enaka K=1.27. Izračunajte dolžino reaktorja za 40 %-no konverzijo reaktanta A.

Rešitev:

$$F_{A0} = \frac{2}{3} F_t = 6\,\text{kmol/h}$$

$$F_t = F_{para} + F_A + F_B = 0.5F_{A0} + F_A + 0.5(F_{A0} - F_A) = F_{A0} + 0.5F_A$$

$$p_A = \frac{F_A}{F_{A0} + 0.5F_A} P$$

$$p_B = \frac{0.5(F_{A0} - F_A)}{F_{A0} + 0.5F_A} P$$

$$(-r_A) = k_1\left(p_A^2 - \frac{p_B}{K}\right) = \frac{k_1 \times P^2}{F_{A0} + 0.5F_A}\left(\frac{F_A^2}{F_{A0} + 0.5F_A} - \frac{F_{A0} - F_A}{2K \times P}\right)$$

$$V = \int_{3.6}^{6} \frac{dF_A}{(-r_A)} = \frac{1}{118\,\text{mol/(L h bar}^2) \times 1\,\text{bar}^2} \int_{3.6}^{6} \frac{(F_{A0} + 0.5F_A)}{\left(\frac{F_A^2}{F_{A0} + 0.5F_A} - \frac{F_{A0} - F_A}{2K \times P}\right)} dF_A$$

Z numeričnim integriranjem (npr. trapezna ali Simpsonova metoda) dobimo: V=90.5 L

Odtod: $L = \frac{4V}{\pi D^2} = \frac{4 \times 90500\,\text{cm}^3}{\pi \times 100\,\text{cm}^2} = 1152\,\text{cm}$

Naloga # 140

Piroliza acetona $CH_3COOCH_3 \rightarrow CH_2CO + CH_4$ je bila preučevana v pretočnem cevnem reaktorju (L=85 cm, D=4 cm) pri T=520^o C in tlaku P=1 bar. Za izračun vrednosti konstante reakcijske hitrosti velja naslednja zveza:

$$k = e^{34.34-27734/T} \qquad [k] = s^{-1}$$

Izračunajte molsko napajalno hitrost F_{A0}, pri kateri je x_A=0.35.

Rešitev:

T=520^o C = 793.15 K $\Rightarrow k = e^{34.34-27734/793.15} = 0.5342\ s^{-1}$

$$V = \frac{\pi D^2}{4} L = \frac{\pi \times (4\ \text{cm})^2}{4} \times 85\ \text{cm} = 1068\ \text{cm}^3$$

$$F_t = F_A + F_B + F_C = F_A + (F_{A0} - F_A) + (F_{A0} - F_A) = 2F_{A0} - F_A$$

$$\Phi_V = \frac{F_t RT}{P} = \frac{RT}{P}(2F_{A0} - F_A)$$

$$(-r_A) = kc_A = k\frac{F_A}{\Phi_V} = k\frac{F_A}{(2F_{A0} - F_A)}\frac{P}{RT} = k\frac{P}{RT}\frac{1-x_A}{1+x_A} \qquad F_A = F_{A0}(1-x_A)$$

$$F_{A0}dx_A = (-r_A)dV$$

$$\frac{V}{F_{A0}} = \int_0^{0.35} \frac{dx_A}{(-r_A)} = \frac{RT}{kP} \underbrace{\int_0^{0.35} \frac{1+x_A}{1-x_A} dx_A}_{0.512} = \frac{8.3144\ \text{Nm}/(\text{mol K}) \times 793.15\ \text{K}}{0.5342\ \text{s}^{-1} \times 10^5\ \text{N/m}^2} \times 0.512 = 0.0632\ \frac{\text{m}^3\ \text{s}}{\text{mol}}$$

$$F_{A0} = \frac{1068 \times 10^{-6}\ \text{m}^3\ \text{mol}}{0.0632\ \text{m}^3\ \text{s}} = 0.0169\ \frac{\text{mol}}{\text{s}} = 60.8\ \frac{\text{mol}}{\text{h}}$$

Naloga # 141

Reakcijo, katere hitrostna enačba glasi: $(-r_A) = kc_A^2$, vodimo v kapljevinasti fazi v pretočnem mešalnem reaktorju. Konverzija reaktanta A znaša x_A=0.50.

a) Kolikšna bo konverzija, če obstoječi reaktor nadomestimo s 6-krat večjim?
b) Kolikšna bo konverzija, če obstoječi reaktor nadomestimo s pretočnim cevnim reaktorjem enakega volumna?

Rešitev:

Obstoječi reaktor: $c_{A0} = c_A + k\tau c_A^2$

$$1 = \frac{c_A}{c_{A0}} + k\tau c_{A0}\left(\frac{c_A}{c_{A0}}\right)^2$$

$$\frac{c_A}{c_{A0}} = 0.5 \Rightarrow k\tau c_{A0} = 2$$

a) $$1 = \frac{c_A}{c_{A0}} + 6k\tau c_{A0}\left(\frac{c_A}{c_{A0}}\right)^2 = \frac{c_A}{c_{A0}} + 12\left(\frac{c_A}{c_{A0}}\right)^2$$

Odtod: $\frac{c_A}{c_{A0}} = 0.25$, x_A=0.75

b) $$\tau = \frac{V}{\Phi_{v0}} = \int_{c_A}^{c_{A0}} \frac{dc_A}{(-r_A)} = \int_{c_A}^{c_{A0}} \frac{dc_A}{kc_A^2} = \frac{1}{k}\left(\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}}\right) = \frac{1}{kc_{A0}}\left(\frac{c_{A0}}{c_A} - 1\right)$$

$$\frac{c_A}{c_{A0}} = \frac{1}{1 + k\tau c_{A0}} = \frac{1}{1+2} = \frac{1}{3}$$

x_A=0.667

Naloga # 142

Elementarno avtokatalitsko reakcijo $A + R \rightarrow R + R$, k=1 L/(mol min), želimo izvajati v pretočnih reaktorskih sistemih. Napajalna raztopina vsebuje 99 mol. % A in 1 mol. % R, skupna koncentracija znaša 1 mol/L. Izstopna raztopina mora vsebovati 10 mol. % A in 90 mol. % R.

a) Izračunajte prostorski čas v pretočnem mešalnem reaktorju, ki bo zagotavljal zahtevano sestavo izstopne raztopine.
b) a) Izračunajte prostorski čas v pretočnem cevnem reaktorju s čepastim tokom, ki bo zagotavljal zahtevano sestavo izstopne raztopine.

Rešitev:

$$c_{A0} + c_{R0} = c_A + c_R = c_0 = 1\,\text{mol/L}$$

a)

$$\tau_{CSTR} = \frac{V_{CSTR}}{\Phi_{v0}} = \frac{c_{A0} - c_A}{(-r_A)} = \frac{c_{A0} - c_A}{k c_A c_R} = \frac{(0.99 - 0.10)\,\text{mol/L}}{1\,\text{L/(mol min)} \times 0.90\,\text{mol/L} \times 0.1\,\text{mol/L}} =$$

$$= 9.89\,\text{min}$$

b)

$$\tau_{PFR} = \frac{V_{PFR}}{\Phi_{v0}} = \int_{c_A}^{c_{A0}} \frac{dc_A}{(-r_A)} = \int_{c_A}^{c_{A0}} \frac{dc_A}{k c_A c_R} = \frac{1}{k} \int_{c_A}^{c_{A0}} \frac{dc_A}{c_A (c_{A0} + c_{R0} - c_A)} = \frac{1}{k} \frac{1}{(c_{A0} + c_{R0})} \ln \frac{c_{A0} c_R}{c_A c_{R0}}$$

$$\tau_{PFR} = \frac{1}{1\,\text{L/(mol min)}} \frac{1}{1\,\text{mol/L}} \ln \frac{0.99 \times 0.90}{0.10 \times 0.01} = 6.79\,\text{min}$$

Naloga # 143

Pokažite, da obratovalna enačba za reaktor z reciklom, ko se R približuje neskončni vrednosti, preide v obliko, ki velja za pretočni mešalni reaktor. Predpostavite, da v reaktorju poteka reakcija prvega reda in da je gostota v sistemu konstantna ($\varepsilon_A = 0$).

Rešitev:

Obratovalna enačba za reaktor z reciklom:

$$\tau = \frac{V}{F_{A0}} = (1+R)\int_{\left(\frac{R}{1+R}\right)x_{A,iz}}^{x_{A,iz}} \frac{dx_A}{(-r_A)} = (1+R)\int_{\left(\frac{R}{1+R}\right)x_{A,iz}}^{x_{A,iz}} \frac{dx_A}{kc_{A0}(1-x_A)}$$

$$\frac{k\tau}{1+R} = \ln\frac{1+R-Rx_{A,iz}}{(1+R)(1-x_{A,iz})} = \ln\frac{1+R-Rx_{A,iz}+x_{A,iz}-x_{A,iz}}{(1+R)(1-x_{A,iz})} = \ln\left[1+\frac{x_{A,iz}}{(1+R)(1-x_{A,iz})}\right]$$

Za velike vrednosti R velja: $\ln(1+x) \cong x$. Odtod:

$$\ln\left[1+\frac{x_{A,iz}}{(1+R)(1-x_{A,iz})}\right] \cong \frac{x_{A,iz}}{(1+R)(1-x_{A,iz})}$$

Sledi:

$$\frac{k\tau}{1+R} = \frac{x_{A,iz}}{(1+R)(1-x_{A,iz})}$$

$$x_{A,iz} = \frac{k\tau}{1+k\tau} \quad \equiv \quad \text{obratovalna enačba za pretočni mešalni reaktor}$$

Naloga # 144

Elementarno avtokatalitsko reakcijo $A + R \rightarrow R + R$, k=1 L/(mol min), želimo izvajati v reaktorju z reciklom in drugih pretočnih reaktorjih. Molska napajalna hitrost znaša F_{A0}=1 mol/min, napajalna raztopina vsebuje čisti reaktant A (c_{A0}=1 mol/L, c_{R0}=0). Konverzija reaktanta A v izstopnem toku mora znašati 99 %.

a) Določite volumen reaktorja z reciklom pri R=4.
b) Določite volumen reaktorja pri optimalnem reciklu R.
c) Določite volumen pretočnega mešalnega reaktorja (R=∞).
d) Določite volumen pretočnega cevnega reaktorja (R=0)

Rešitev:

a) $$\frac{V}{F_{A0}} = (R+1)\int_{\left(\frac{R}{R+1}\right)x_{A,iz}}^{x_{A,iz}} \frac{dx_A}{(-r_A)} = (R+1)\int_{\left(\frac{R}{R+1}\right)x_{A,iz}}^{x_{A,iz}} \frac{dx_A}{kc_{A0}^2(1-x_A)x_A} = \frac{R+1}{kc_{A0}^2}\ln\frac{1+R(1-x_{A,iz})}{R(1-x_{A,iz})}$$

$$V = \frac{1\,\text{mol/min}\times 5}{1\,\text{L/(mol min)}\times(1\,\text{mol/L})^2}\ln\frac{1+4\times 0.01}{4\times 0.01} = 16.3\,\text{L}$$

b) $$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{R+1}{kc_{A0}^2}\ln\frac{1+R(1-x_{A,iz})}{R(1-x_{A,iz})}$$

Pri optimalnem R velja: $$\ln\frac{1+R(1-x_{A,iz})}{R(1-x_{A,iz})} = \frac{1+R}{R\left[1+R(1-x_{A,iz})\right]}$$

$$\ln\frac{1+0.01R}{0.01R} = \frac{1+R}{R(1+0.01R)}$$

S poskušanjem ali s pomočjo numeričnih metod ugotovimo, da je R_{opt}=0.19.

$$V = \frac{1\,\text{mol/min}\times 1.19}{1\,\text{L/(mol min)}\times(1\,\text{mol/L})^2}\ln\frac{1+0.19\times 0.01}{0.19\times 0.01} = 7.46\,\text{L}$$

c) $$\frac{V_{CSTR}}{F_{A0}} = \frac{x_{A,iz}}{kc_{A,iz}c_{R,iz}} = \frac{x_{A,iz}}{kc_{A0}^2(1-x_{A,iz})x_{A,iz}}$$

$$V_{CSTR} = \frac{1\,\text{mol/min}\times 0.99}{1\,\text{L/(mol min)}\times(1\,\text{mol/L})^2\times 0.01\times 0.99} = 100\,\text{L}$$

d) V primeru uporabe cevnega reaktorja je hitrost reakcije na vstopu enaka nič ($c_{R0}=0$), zato reakcija ne bo stekla. Enačba za cevni reaktor:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \int_0^{x_{A,iz}} \frac{dx_A}{kc_{A0}^2(1-x_A)x_A}$$

napoveduje, da je v tem primeru $V=\infty$.

Naloga # 145

Za reakcijo prvega reda ($\varepsilon_A = 0$) določite delež vračajočega volumskega toka (R) v reaktorju z reciklom, ki bo zagotavljal enako stopnjo konverzije kot serija N zaporedno vezanih pretočnih reaktorjev s kτ=1 oziroma kτ=5, kjer je τ prostorski čas celotne serije.

Rešitev:

Serija CSTR reaktorjev: $\frac{c_0}{c_N} = \left(1 + \frac{k\tau}{N}\right)^N$

Reaktor z reciklom (n=1): $\frac{c_0}{c_{iz}} = -R + (R+1)e^{\frac{k\tau}{R+1}}$

$$-R + (R+1)e^{\frac{k\tau}{R+1}} = \left(1 + \frac{k\tau}{N}\right)^N$$

Vrednosti R določimo s poskušanjem ali z uporabo numeričnih metod.

	R	
N	kτ=1	kτ=5
1	∞	∞
1.1	13.0	22.1
1.5	2.62	4.67
2	1.32	2.45
5	0.34	0.69
10	0.15	0.32
∞	0	0

Naloga # 146

V reaktorju z reciklom (R=1) izvajamo v kapljevinasti fazi reakcijo drugega reda. Konverzija reaktanta A na izpustu iz reaktorja znaša x_A=2/3. Kolikšna bo konverzija x_A v primeru obratovanja reaktorja brez recikla (R=0)?

Rešitev:

Reaktor z reciklom R=1:

$$\tau = \frac{V}{\Phi_{v0}} = (R+1)c_{A0}\int_{\left(\frac{R}{R+1}\right)x_{A,iz}}^{x_{A,iz}} \frac{dx_A}{(-r_A)} = (R+1)c_{A0}\int_{\left(\frac{R}{R+1}\right)x_{A,iz}}^{x_{A,iz}} \frac{dx_A}{kc_{A0}^2(1-x_A)^2}$$

$$kc_{A0}\tau = 2\int_{\frac{1}{2}\cdot\frac{2}{3}=\frac{1}{3}}^{2/3} \frac{dx_A}{(1-x_A)^2} = 2\left(\frac{1}{1-x_A}\right)\Big|_{1/3}^{2/3} = 2\left[\frac{1}{1-\frac{2}{3}} - \frac{1}{1-\frac{1}{3}}\right] = 2\left(3-\frac{3}{2}\right) = 3$$

$$R = 1 \Rightarrow kc_{A0}\tau = 3$$

Reaktor brez recikla (R=0) ≡ pretočni cevni reaktor

$$\tau = \frac{V}{\Phi_{v0}} = c_{A0}\int_0^{x_{A,iz}} \frac{dx_A}{(-r_A)} = c_{A0}\int_0^{x_{A,iz}} \frac{dx_A}{kc_{A0}^2(1-x_A)^2}$$

$$kc_{A0}\tau = \int_0^{x_{A,iz}} \frac{dx_A}{(1-x_A)^2} = \left(\frac{1}{1-x_A}\right)\Big|_0^{x_{A,iz}} = \frac{1}{1-x_{A,iz}} - 1 = \frac{x_{A,iz}}{1-x_{A,iz}}$$

$$kc_{A0}\tau = \frac{x_{A,iz}}{1-x_{A,iz}} = 3 \Rightarrow x_A = 0.75$$

Naloga # 147

Za paralelni reakciji ($\varepsilon_A = 0$) velja:

$A + B \xrightarrow{k_1} R + T$	željena reakcija	$\frac{dc_R}{dt} = 1.0 c_A c_B^{0.3}$, mol/(L min)
$A + B \xrightarrow{k_2} S + U$	nezaželjena reakcija	$\frac{dc_S}{dt} = 1.0 c_A^{0.5} c_B^{1.8}$, mol/(L min)

Kako dosežemo, da bo tekla reakcija v smeri nastajanja željenega produkta R?

Rešitev:

$$\frac{r_R}{r_S} = \frac{k_1 \times c_A \times c_B^{0.3}}{k_2 \times c_A^{0.5} \times c_B^{1.8}} = \frac{k_1}{k_2} c_A^{0.5} \times c_B^{-1.5}$$

Razmerje r_R/r_S mora biti čim večje, zato moramo reakcijo voditi v reaktorskem sistemu, v katerem bo koncentracija c_A čim višja, še zlasti pa koncentracija c_B čim nižja (npr. v pretočnem mešalnem reaktorju).

Naloga # 148

V kontinuirno obratujočih reaktorjih želimo producirati spojino R po naslednji reakcijski shemi:

$$\left.\begin{aligned} A &\xrightarrow{k_1} R \\ A &\xrightarrow{k_2} C \end{aligned}\right\}$$ reakciji sta irreverzibilni in prvega reda

Volumska napajalna hitrost je Φ_{v0}=4 L/min, začetna koncentracija reaktanta A znaša c_{A0}=2 mol/L, konstanta prve reakcije je k_1=0.5 min^{-1}, konstanta druge reakcije pa k_2=0.1 min^{-1}. Imeti želimo 90 %-no konverzijo.

a) Poiščite zadrževalni čas, volumen reaktorja, koncentracijo produkta R, selektivnost in izkoristek reakcije.

b) Izračunajte vse zgoraj navedene parametre tudi za pretočni mešalni reaktor. Primerjajte rezultate.

Rešitev:

a) pretočni cevni reaktor

$$c_A = c_{A0} \times (1 - x_A) = 2\,\text{mol/L} \times 0.1 = 0.2\,\text{mol/L}$$

$$\tau = \frac{1}{k_1 + k_2} \ln \frac{c_{A0}}{c_A} = \frac{1}{(0.5 + 0.1)\,\text{min}^{-1}} \ln 10 = 3.84\,\text{min}$$

$$\tau = \frac{V}{\Phi_{v0}} \Rightarrow V = \tau \times \Phi_{v0} = 3.84 \times 4 \frac{\text{min} \times \text{L}}{\text{min}} = 15.4\,\text{L}$$

$$c_R = c_{A0} \frac{k_1}{k_1 + k_2} \left(1 - e^{-(k_1 + k_2)\tau}\right) = 2\,\text{mol/L} \times \frac{0.5}{0.6} \left(1 - e^{-0.6 \times 3.84}\right) = 1.50\,\text{mol/L}$$

$$S_R = \frac{c_R}{c_R + c_S} = \frac{c_R}{c_{A0} - c_A} = \frac{1.5}{2 - 0.2} = 0.83 \Rightarrow 83\ \%\text{-na selektivnost}$$

$$Y_R = \frac{c_R}{c_{A0}} = S_R \times x_A = \frac{1.5}{2} = 0.75 \Rightarrow 75\ \%\text{-ni izkoristek}$$

b) pretočni mešalni reaktor

$$\tau = \frac{c_{A0} - c_A}{(-r_A)} = \frac{c_{A0} - c_A}{(k_1 + k_2) c_A} = \frac{(2 - 0.2)\,\text{mol/L}}{0.6\,\text{min}^{-1} \times 0.2\,\text{mol/L}} = 15\,\text{min}$$

$$V = \Phi_{v0} \times \tau = 4\,\mathrm{L/min} \times 15\,\mathrm{min} = 60\,\mathrm{L}$$

$$c_R = \frac{\tau \times k_1 \times c_{A0}}{1 + (k_1 + k_2)\tau} = \frac{15\,\mathrm{min} \times 0.5\,\mathrm{min}^{-1} \times 2\,\mathrm{mol/L}}{1 + (0.6 \times 15)} = 1.5\,\mathrm{mol/L}$$

$$S_R = \frac{c_R}{c_R + c_S} = \frac{c_R}{c_{A0} - c_A} = \frac{1.5}{2 - 0.2} = 0.83 \Rightarrow 83\ \%\text{-na selektivnost}$$

$$Y_R = \frac{c_R}{c_{A0}} = S_R \times x_A = \frac{1.5}{2} = 0.75 \Rightarrow 75\ \%\text{-ni izkoristek}$$

Za 90 %-no konverzijo reaktanta A je:

- prostorski čas v pretočnem mešalnem reaktorju 4-krat daljši kot v cevnem reaktorju.
- posledično volumen pretočnega mešalnega reaktorja 4-krat večji od volumna cevnega reaktorja.

Selektivnost in izkoristek sta v obeh reaktorskih sistemih enaka.

Naloga # 149

Izvedite masno bilanco za dva zaporedno vezana šaržna reaktorja, v katerih potekata naslednji vzporedni reakciji ($\varepsilon_A = 0$):

$$\left.\begin{array}{l} A \xrightarrow{k_1} R \\ A \xrightarrow{k_2} S \end{array}\right\}$$ reakciji sta irreverzibilni in prvega reda

Začetna koncentracija reaktanta A je c_{A0}=1 mol/L, koncentracije na izstopu iz prvega in na vstopu v drugi reaktor pa c_{A1}=0.4 mol/L, c_{R1}=0.4 mol/L, c_{S1}=0.2 mol/L. Prostorski čas v prvem reaktorju je τ_1=150 sekund, v drugem pa τ_2=300 sekund.

Izračunaj koncentracije reaktanta in produktov na izstopu iz drugega reaktorja.

Rešitev:

$$A \xrightarrow{k_1} R \qquad \frac{dc_R}{dt} = k_1 c_A$$

$$A \xrightarrow{k_2} S \qquad \frac{dc_S}{dt} = k_2 c_A$$

Masna bilanca prvega pretočnega mešalnega reaktorja:

$$k_1 = \frac{c_{R1} - c_{R0}}{\tau_1 \times c_{A1}} = \frac{(0.4 - 0)\,\text{mol/L}}{150\,\text{s} \times 0.4\,\text{mol/L}} = 6.67 \times 10^{-3}\ \text{s}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{c_{S1} - c_{S0}}{\tau_1 \times c_{S1}} = \frac{(0.2 - 0)\,\text{mol/L}}{150\,\text{s} \times 0.4\,\text{mol/L}} = 3.33 \times 10^{-3}\ \text{s}^{-1}$$

Masna bilanca drugega pretočnega mešalnega reaktorja:

$$\tau_2 = 300 = \frac{c_{A1} - c_{A2}}{(-r_A)\big|_{c_{A2}}} = \frac{c_{A1} - c_{A2}}{(k_1 + k_1)c_{A2}} = \frac{0.4 - c_{A2}}{10^{-2} c_{A2}}$$

$$300 \times 10^{-2} \times c_{A2} = 0.4 - c_{A2}$$

$$3 c_{A2} = 0.4 - c_{A2}$$

$$4\, c_{A2} = 0.4$$

$$c_{A2} = \frac{0.4\,\text{mol/L}}{4} = 0.1\,\text{mol/L}$$

$$\frac{r_{R2}}{r_{S2}} = \frac{k_1}{k_2} = 2 = \frac{c_{R2} - c_{R1}}{c_{S2} - c_{S1}} \Rightarrow \underbrace{c_{R2} = 0.6\,\text{mol/L}, c_{S2} = 0.3\,\text{mol/L}, c_{A2} = 0.1\,\text{mol/L}}_{\sum_i c_i = 1\,\text{mol/L}}$$

Naloga # 150

Vzporedni reakciji:

$$A + B \xrightarrow{k_1} R \qquad r_R = 1.0 c_A c_B^{0.3}$$

$$A + B \xrightarrow{k_2} S \qquad r_S = 1.0 c_A^{0.5} c_B^{1.8}$$

vodimo v mešalnem in cevnem pretočnem reaktorju ($\varepsilon_A = 0$). Reaktanta vstopata v reaktorja s koncentracijama c_{A0}=10 mol/L in c_{B0}=10 mol/L, izstopni koncentraciji sta c_A=c_B=1 mol/L. Koliko stranskega produkta S in nezreagiranih reaktantov ostane pri izvajanju reakcije v mešalnem in koliko v cevnem reaktorju?

Rešitev:

Trenutni izkoristek:

$$\varphi_R = \frac{r_R}{(-r_A)} = \frac{r_R}{r_R + r_S} = \frac{c_A c_B{}^{0.3}}{c_A{}^{0.5} c_B{}^{1.8} + c_A c_B{}^{0.3}} = \frac{1}{c_A{}^{-0.5} c_B{}^{1.5} + 1} = \frac{1}{c_A{}^{-0.5} c_A{}^{1.5} + 1} = \frac{1}{c_A + 1}$$

a) pretočni cevni reaktor:

Celotni izkoristek:

$$\Phi_{cevni} = \frac{-1}{c_{A0} - c_A} \int_{c_{A0}}^{c_A} \varphi_R dc_A = \frac{-1}{10 - 1} \int_{10}^{1} \frac{dc_A}{1 + c_A} = -\frac{1}{9} \ln \frac{1+1}{1+10} = -\frac{1}{9} \ln \frac{2}{11} = 0.19 \Rightarrow 19\ \%$$

V cevnem reaktorju je v izstopnem toku prisotnih 81 % »nečistoč« (produkta S).

b) pretočni mešalni reaktor:

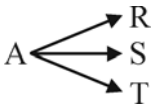
Celotni izkoristek:

$$\Phi_{mešalni} = \varphi_R \Big|_{\text{na izstopu}} = \frac{1}{1+1} = 0.5 \Rightarrow 50\ \%$$

V izstopnem toku iz pretočnega mešalnega reaktorju je prisotnih 50% »nečistoč« (produkta S).

Naloga # 151

Za naslednjo reakcijsko shemo ($\varepsilon_A = 0$):



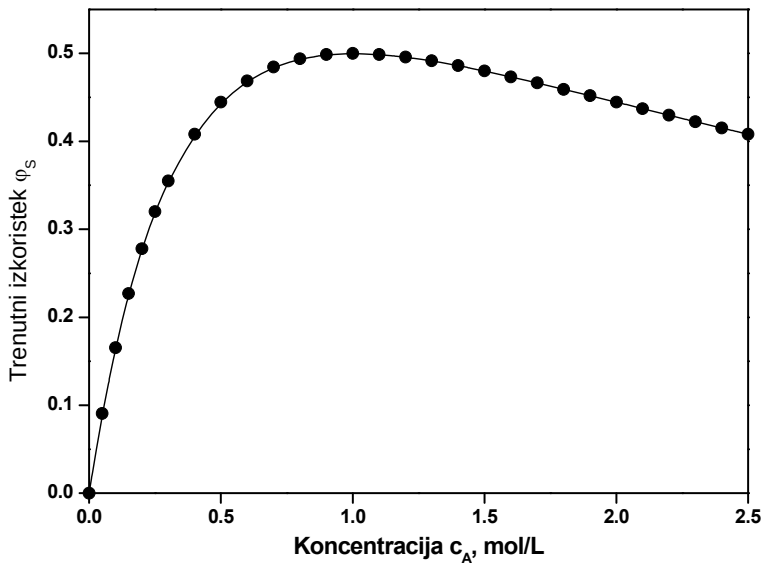
$r_R=1$
$r_S=2c_A$
$r_T=c_A^2$

izračunajte maksimalno pričakovano koncentracijo produkta S v pretočnem mešalnem in cevnem reaktorju. Vstopna koncentracija reaktanta A znaša c_{A0}=2 mol/L.

Rešitev:

$$\varphi_S = \frac{r_S}{r_S + r_S + r_T} = \frac{2c_A}{1 + 2c_A + c_A^2} = \frac{2c_A}{(1 + c_A)^2}$$

c_A, mol/L	φ_S
0	0
0.5	0.44
1.0	0.5
1.5	0.48
2.0	0.44



$$\frac{d\varphi_S}{dc_A} = 0 \Rightarrow \max$$

$$\frac{2(1 + c_A)^2 - 2c_A \times 2(1 + c_A) \times 1}{(1 + c_A)^4} = 0$$

$$2(1+c_A)^2 - 2\times 2c_A(1+c_A) = 0$$

$$1 + c_A - 2c_A = 0$$

$$c_A = 1 \text{ mol/L} \Rightarrow \varphi_{max} = \frac{2}{2^2} = 0.50$$

a) pretočni mešalni reaktor:

$$\Phi_{mešalni} = \frac{c_S}{c_{A0} - c_A}$$

$$c_S = \Phi_{mešalni}(c_{A0} - c_A) = \varphi_S(c_{A0} - c_A) = \frac{2c_A}{(1+c_A)^2}(c_{A0} - c_A)$$

$$\frac{dc_S}{dc_A} = 0 \Rightarrow \max$$

$$\frac{d}{dc_A}\left[\frac{2c_A(2-c_A)}{(1+c_A)^2}\right] = 0 \Rightarrow \frac{d}{dc_A}\left[\frac{4c_A - 2{c_A}^2}{(1+c_A)^2}\right] = 0$$

$$\frac{(4-4c_A)(1+c_A)^2 - 2\left(2c_A - {c_A}^2\right)(1+c_A)2}{(1+c_A)^4} = 0$$

$$(4-4c_A)(1+c_A)^2 - 2\left(2c_A - {c_A}^2\right)(1+c_A)2 = 0$$

$$(1-c_A)(1+c_A) - 2c_A + {c_A}^2 = 0$$

$$1 - {c_A}^2 - 2c_A + {c_A}^2 = 0$$

$$c_A = 0.5 \text{ mol/L}$$

$$c_S = \frac{2c_A}{(1+c_A)^2}(c_{A0} - c_A) = \frac{2\times 0.5 \times 1.5 \text{ mol/L}}{(1.5)^2} = 0.66 \text{ mol/L}$$

$$\Phi_{mešalni} = \frac{0.66}{2 - 0.5} = 0.44 \Rightarrow 44 \text{ \%-ni izkoristek}$$

c) pretočni cevni reaktor:

$$\Phi_S = \frac{c_S}{c_{A0} - c_A} = \frac{-1}{c_{A0} - c_A} \int_{c_{A0}}^{c_A} \varphi_S dc_A$$

$$c_S = -\int_{c_{A0}}^{c_A} \varphi_S dc_A = -\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{2c_A}{(1+c_A)^2} dc_A = -2\left[\frac{1}{1+c_A} + \ln(1+c_A)\right]\Big|_2^0 =$$

$$= -2\left[1 + 0 - \frac{1}{3} + 0 - \ln 3\right] \text{mol/L} = 0.864 \text{ mol/L}$$

$$\Phi_{cevni} = \frac{0.864}{2} \cong 0.43 \Rightarrow 43 \text{ \%-ni izkoristek}$$

Opomba: $\int \frac{xdx}{(ax+b)^2} = \frac{b}{a^2(ax+b)} + \frac{1}{a^2}\ln(ax+b)$

Naloga # 152

V pretočnem cevnem in mešalnem reaktorju vodimo kemijsko reakcijo z naslednjo reakcijsko shemo ($\varepsilon_A = 0$):



$r_R=1$
$r_S=2c_A$
$r_T=c_A^2$

Začetna koncentracija reaktanta A je c_{A0}=1 mol/L. Kakšna je koncentracija produkta R pri popolni konverziji reaktanta A v pretočnem cevnem reaktorju in kakšna v pretočnem mešalnem reaktorju?

Rešitev:

a) pretočni cevni reaktor:

$$\varphi_R = \frac{r_R}{r_S + r_R + r_T} = \frac{1}{1 + 2c_A + c_A{}^2} = \frac{1}{(1 + c_A)^2}$$

$$c_R = -\int_{c_{A0}}^{c_A} \varphi_R dc_A = -\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{(1 + c_A)^2} = \frac{(c_A + 1)^{-1}}{1}\Big|_{c_{A0}}^{c_A} = \frac{1}{c_A + 1} - \frac{1}{c_{A0} + 1} = 1 - \frac{1}{2} = 0.5 \text{mol/L}$$

b) pretočni mešalni reaktor:

$$c_R = \varphi_R (c_{A0} - c_A) = \frac{1}{(1 + c_A)^2}(c_{A0} - c_A) = \frac{1}{(1 + 0)^2}(1 - 0) = 1 \text{mol/L}$$

V danem primeru se glede na dobitek izkaže za primernejšega pretočni mešalni reaktor, ker pri enakih obratovalnih pogojih dobimo več željenega produkta R.

Naloga # 153

Vzporedno kemijsko reakcijo ($\varepsilon_A = 0$):

$A \rightarrow R$
$A \rightarrow S$

kjer sta obe reakcijski stopnji prvega reda, izvajamo v pretočnem mešalnem in cevnem reaktorju. Koncentracija reaktanta A v napajalnem toku znaša c_{A0}=100 mol/L (c_{R0}=c_{S0}=0). Pri vodenju reakcije v mešalnem reaktorju smo izmerili naslednje podatke:

Št. poskusa	c_A, mol/L	c_R, mol/L	φ_R
1	90	7	0.7
2	80	13	0.65
3	70	18	0.60
4	60	22	0.55
5	50	25	0.50
6	40	27	0.45
7	30	28	0.40
8	20	28	0.35
9	10	27	0.30
10	0	25	0.25

Izračunajte končno koncentracijo željenega produkta R v pretočnem cevnem reaktorju, ko konverzija reaktanta A znaša 80 odstotkov.

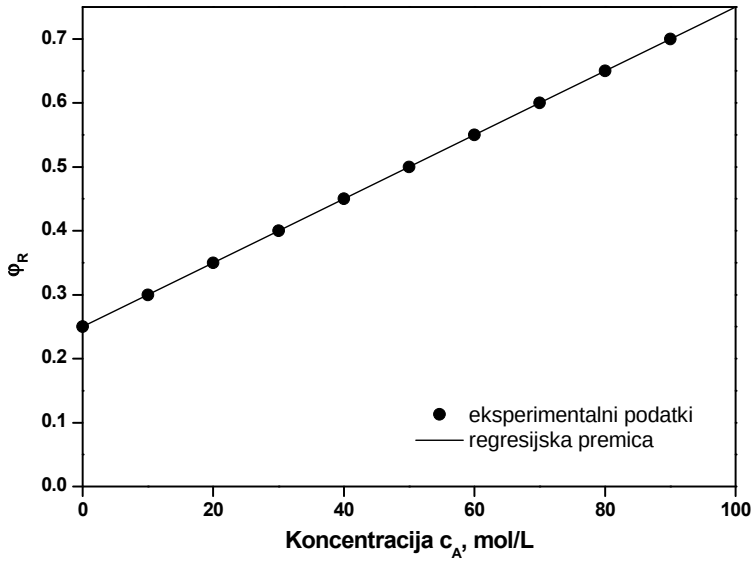
Rešitev:

poskus 1: $\varphi_R = \frac{r_R}{r_R + r_S} = \frac{c_R}{c_{A0} - c_A} = \frac{7}{100 - 90} = 0.7$

poskus 10: $\varphi_R = \frac{25}{100 - 0} = 0.25 \Leftarrow$ odsek na ordinatni osi

določitev naklona premice za izračun φ_R pri različnih koncentracijah: $\frac{0.7 - 0.25}{90} = 0.005$

Odtod: $\varphi_R = 0.005 c_A + 0.25$



cevni reaktor:

$$c_R = -\int_{c_{A0}}^{c_A} \varphi_R \, dc_A$$

$$c_R = -\int_{100}^{20} (0.005 c_A + 0.25) dc_A = \frac{0.005}{2}\left(100^2 - 20^2\right) + 0.25(100 - 20) = 44 \text{mol/L}$$

Naloga # 154

Za naslednjo reakcijsko shemo:

$$A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$$

v kateri so posamezne reakcijske stopnje prvega reda, določite izraze za c_A/c_{A0}, c_R/c_{R0}, $(c_R/c_{A0})_{max}$ in τ_{opt} v a) pretočnem cevnem in b) pretočnem mešalnem reaktorju. $c_{R0}=c_{S0}=0$.

Rešitev:

a) pretočni cevni reaktor:

$$\left(-r_A\right) = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A$$

$$-\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{k_1 c_A} = \tau$$

$$-\ln \frac{c_A}{c_{A0}} = k_1 \tau$$

$$\frac{c_A}{c_{A0}} = e^{-k_1 \tau}$$

$$\frac{dc_R}{d\tau} = k_1 c_A - k_2 c_R$$

$$\underbrace{\frac{dc_R}{d\tau}}_{y'} + \underbrace{k_2 c_R}_{P(x)y} = k_1 c_A = \underbrace{k_1 c_{A0} e^{-k_1 \tau}}_{Q(x)} \qquad y = e^{-\int P dx} \int_0^x Q(x) e^{\int P dx} dx$$

$$u = e^{\int P dx} = e^{\int_0^\tau k_2 d\tau} = e^{k_2 \tau}$$

$$y = c_R = e^{-k_2 \tau}\left(\int_0^\tau k_1 c_{A0} e^{-k_1 \tau} e^{k_2 \tau} d\tau\right) = e^{-k_2 \tau} k_1 c_{A0} \int_0^\tau e^{(k_2 - k_1)\tau} d\tau =$$

$$= e^{-k_2 \tau} k_1 c_{A0} \frac{1}{k_2 - k_1}\left(e^{(k_2 - k_1)\tau} - 1\right)$$

$$\frac{c_R}{c_{A0}} = \frac{k_1}{k_2 - k_1}\left(e^{-k_1 \tau} - e^{-k_2 \tau}\right)$$

$$\frac{d\left(c_R / c_{A0}\right)}{d\tau} = \frac{k_1}{k_2 - k_1}\left[-k_1 e^{-k_1\tau} + k_2 e^{-k_2\tau}\right] = 0$$

$$k_2 e^{-k_2\tau} = k_1 e^{-k_1\tau}$$

$$\ln k_1 - k_1\tau = \ln k_2 - k_2\tau$$

$$k_1\tau - k_2\tau = \ln k_1 - \ln k_2$$

$$\tau_{opt} = \frac{\ln\frac{k_1}{k_2}}{k_1 - k_2} = \frac{\ln\frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}$$

$$\left(\frac{c_R}{c_{A0}}\right)_{max} = \frac{k_1}{k_2 - k_1}\left[e^{-k_1\frac{\ln\frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}} - e^{-k_2\frac{\ln\frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}}\right] = \frac{k_1}{k_2 - k_1}\left[\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{-\frac{k_1}{k_2 - k_1}} - \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{-\frac{k_2}{k_2 - k_1}}\right] =$$

$$= \frac{k_1}{k_2 - k_1}\left[\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{-\frac{k_1}{k_2 - k_1}}\left(1 - \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{\frac{k_1 - k_2}{k_2 - k_1}}\right)\right] = \frac{k_1}{k_2 - k_1}\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{-\frac{k_1}{k_2 - k_1}}\left(1 - \frac{k_1}{k_2}\right) =$$

$$= \frac{k_1}{k_2 - k_1}\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{-\frac{k_1}{k_2 - k_1}}\left(\frac{k_2 - k_1}{k_2}\right) = \frac{k_1}{k_2}\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_1}{k_2 - k_1}} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_1}{k_2 - k_1} + 1} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_1 + k_2 - k_1}{k_2 - k_1}}$$

$$\left(\frac{c_R}{c_{A0}}\right)_{max} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}}$$

b) pretočni mešalni reaktor:

Snovna bilanca za reaktant A: vtok = iztok + zginevanje

$$\Phi_{v0} c_{A0} = \Phi_{v0} c_A + \left(-r_A\right)V$$

$$c_{A0} = c_A + k_1 c_A \tau = c_A\left(1 + k_1\tau\right)$$

$$\frac{c_A}{c_{A0}} = \frac{1}{1 + k_1\tau}$$

Snovna bilanca za produkt R: vtok = iztok - nastajanje

$$\Phi_{v0}c_{R0} = \Phi_{v0}c_R - r_R V$$

$$0 = c_R - (k_1 c_A - k_2 c_R)\tau$$

$$c_R = \left(\frac{k_1 c_{A0}}{1 + k_1\tau} - k_2 c_R\right)\tau$$

$$c_R + k_2 c_R \tau = c_R(1 + k_2\tau) = \frac{k_1 c_{A0}\tau}{1 + k_1\tau}$$

$$\frac{c_R}{c_{A0}} = \frac{k_1\tau}{(1 + k_1\tau)(1 + k_2\tau)}$$

Snovna bilanca za produkt S: vtok = iztok - nastajanje

$$\Phi_{v0}c_{S0} = \Phi_{v0}c_S - r_S V$$

$$0 = c_S - k_2 c_R \tau$$

$$c_S = k_2 c_R \tau$$

$$c_S = \frac{k_1 k_2 c_{A0}\tau^2}{(1 + k_1\tau)(1 + k_2\tau)}$$

$$\frac{c_S}{c_{A0}} = \frac{k_1 k_2 \tau^2}{(1 + k_1\tau)(1 + k_2\tau)}$$

$$\frac{d(c_R / c_{A0})}{d\tau} = \frac{k_1(1 + k_2\tau + k_1\tau + k_1 k_2\tau^2) - k_1\tau(k_1 + k_2 + 2k_1 k_2\tau)}{(1 + k_1\tau + k_2\tau + k_1 k_2\tau^2)^2} = 0$$

$$k_1 + k_1 k_2\tau + k_1^2\tau + k_1^2 k_2\tau^2 - k_1 k_2\tau - k_1^2\tau - 2k_1^2 k_2\tau^2 = 0$$

$$k_1 = 2k_1^2 k_2\tau^2 - k_1^2 k_2\tau^2 = k_1^2 k_2\tau^2$$

$$\tau_{opt} = \frac{1}{\sqrt{k_1 k_2}}$$

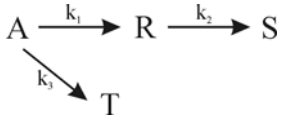
$$\left(\frac{c_R}{c_{A0}}\right)_{max} = \frac{k_1}{\sqrt{k_1 k_2}\left(1+k_1\frac{1}{\sqrt{k_1 k_2}}\right)\left(1+k_2\frac{1}{\sqrt{k_1 k_2}}\right)} = \frac{k_1}{\sqrt{k_1 k_2}\left(1+\sqrt{\frac{k_1}{k_2}}\right)\left(1+\sqrt{\frac{k_2}{k_1}}\right)} =$$

$$= \frac{k_1}{\sqrt{k_1 k_2}\left(\frac{\sqrt{k_1}+\sqrt{k_2}}{\sqrt{k_1}}\right)\left(\frac{\sqrt{k_2}+\sqrt{k_1}}{\sqrt{k_2}}\right)} = \frac{k_1}{\left(\sqrt{k_1 k_2}+k_1+k_2+\sqrt{k_1 k_2}\right)} = \frac{1}{\left(\sqrt{\frac{k_2}{k_1}}+1+\frac{k_2}{k_1}+\sqrt{\frac{k_2}{k_1}}\right)} =$$

$$= \frac{1}{\left(\sqrt{\frac{k_2}{k_1}}+1\right)^2}$$

Naloga # 155

Za naslednjo reakcijsko shemo:



v kateri so posamezne reakcijske stopnje prvega reda, določite izraze za c_A/c_{A0}, c_R/c_{R0}, $(c_R/c_{A0})_{max}$ in τ_{opt} v a) pretočnem cevnem in b) pretočnem mešalnem reaktorju. $c_{R0}=c_{S0}=c_{T0}=0$.

Rešitev:

a) pretočni cevni reaktor:

$$\frac{c_A}{c_{A0}} = e^{-(k_1+k_3)\tau}$$

$$\frac{dc_R}{d\tau} = k_1 c_A - k_2 c_R$$

$$\underbrace{\frac{dc_R}{d\tau}}_{y'} + \underbrace{k_2 c_R}_{P(x)y} = k_1 c_A = \underbrace{k_1 c_{A0} e^{-(k_1+k_3)\tau}}_{Q(x)} \qquad y = e^{-\int P dx}\int_0^x Q(x) e^{\int P dx} dx$$

$$u = e^{\int P dx} = e^{\int_0^\tau k_2 d\tau} = e^{k_2\tau}$$

$$y = c_R = e^{-k_2\tau}\left(\int_0^\tau k_1 c_{A0} e^{-(k_1+k_3)\tau} e^{k_2\tau} d\tau\right) = e^{-k_2\tau} k_1 c_{A0}\int_0^\tau e^{(k_2-k_1-k_3)\tau} d\tau =$$

$$= e^{-k_2\tau} k_1 c_{A0} \frac{1}{k_2-k_1-k_3}\left(e^{(k_2-k_1-k_3)\tau} - 1\right)$$

$$\frac{c_R}{c_{A0}} = \frac{k_1}{k_2-k_1-k_3}\left(e^{-(k_1+k_3)\tau} - e^{-k_2\tau}\right)$$

$$\frac{d(c_R/c_{A0})}{d\tau} = \frac{k_1}{k_2-k_1-k_3}\left[-e^{-(k_1+k_3)\tau}(k_1+k_3) + k_2 e^{-k_2\tau}\right] = 0$$

$$k_2 e^{-k_2\tau} = (k_1+k_3) e^{-(k_1+k_3)\tau}$$

$$\frac{k_2}{k_1+k_3}=e^{(k_2-k_1-k_3)\tau}$$

$$\ln\frac{k_2}{k_1+k_3}=(k_2-k_1-k_3)\tau$$

$$\tau_{opt}=\frac{\ln\frac{k_2}{k_1+k_3}}{k_2-k_1-k_3}=\frac{\ln\frac{k_1+k_3}{k_2}}{k_1+k_3-k_2}$$

$$\left(\frac{c_R}{c_{A0}}\right)_{max}=\frac{k_1}{k_2-k_1-k_3}e^{-\frac{(k_1+k_3)}{k_2-k_1-k_3}\ln\left(\frac{k_2}{k_1+k_3}\right)}-\frac{k_1}{k_2-k_1-k_3}e^{-\frac{k_2}{k_2-k_1-k_3}\ln\left(\frac{k_2}{k_1+k_3}\right)}=$$

$$=\frac{k_1}{k_2-k_1-k_3}\left[\left(\frac{k_2}{k_1+k_3}\right)^{-\frac{(k_1+k_3)}{k_2-k_1-k_3}}-\left(\frac{k_2}{k_1+k_3}\right)^{-\frac{k_2}{k_2-k_1-k_3}}\right]=$$

$$=\frac{k_1}{k_2-k_1-k_3}\left[\left(\frac{k_2}{k_1+k_3}\right)^{\frac{(k_1+k_3)}{k_1+k_3-k_2}}-\left(\frac{k_2}{k_1+k_3}\right)^{\frac{k_2}{k_1+k_3-k_2}}\right]=$$

$$=\frac{k_1}{k_2-k_1-k_3}\left(\frac{k_2}{k_1+k_3}\right)^{\frac{k_2}{k_1+k_3-k_2}}\left[\left(\frac{k_2}{k_1+k_3}\right)^{\frac{k_1+k_3-k_2}{k_1+k_3-k_2}}-1\right]=$$

$$=\frac{k_1}{k_1+k_3}\left(\frac{k_2}{k_1+k_3}\right)^{\frac{k_2}{k_1+k_3-k_2}}$$

b) pretočni mešalni reaktor:

Snovna bilanca za reaktant A: vtok = iztok + zginevanje

$$\Phi_{v0}c_{A0}=\Phi_{v0}c_A+(-r_A)V$$

$$c_{A0}=c_A+(k_1c_A+k_3c_A)\tau=c_A+c_A(k_1+k_3)\tau$$

$$\frac{c_A}{c_{A0}} = \frac{1}{1+(k_1+k_3)\tau}$$

Snovna bilanca za produkt R: vtok = iztok - nastajanje

$$\Phi_{v0} c_{R0} = \Phi_{v0} c_R - r_R V$$

$$0 = c_R - (k_1 c_A - k_2 c_R)\tau$$

$$c_R = \left(\frac{k_1 c_{A0}}{1+(k_1+k_3)\tau} - k_2 c_R \right)\tau$$

$$c_R + k_2 c_R \tau = c_R (1+k_2\tau) = \frac{k_1 c_{A0}\tau}{1+(k_1+k_3)\tau}$$

$$\frac{c_R}{c_{A0}} = \frac{k_1\tau}{(1+k_2\tau)(1+(k_1+k_3)\tau)}$$

$$\frac{d(c_R/c_{A0})}{d\tau} = \frac{k_1[(1+k_2\tau)(1+(k_1+k_3)\tau)] - k_1\tau[(k_1+k_3)+k_2+2\tau k_2(k_1+k_3)]}{[(1+k_2\tau)(1+(k_1+k_3)\tau)]^2} = 0$$

$$k_1[(1+k_2\tau)(1+(k_1+k_3)\tau)] - k_1\tau[(k_1+k_3)+k_2+2\tau k_2(k_1+k_3)] = 0$$

$$k_1 + k_1^2\tau + k_1k_3\tau + k_1k_2\tau + k_1^2k_2\tau^2 + k_1k_2k_3\tau^2 - k_1^2\tau - k_1k_2\tau - k_1k_3\tau - 2k_1^2k_2\tau^2 - 2k_1k_2k_3\tau^2 = 0$$

$$k_1 - k_1^2k_2\tau^2 - k_1k_2k_3\tau^2 = 0$$

$$1 = (k_1k_2 + k_2k_3)\tau^2 = (k_1+k_3)k_2\tau^2$$

$$\tau_{opt} = \frac{1}{\sqrt{(k_1+k_3)k_2}}$$

$$\left(\frac{c_R}{c_{A0}}\right)_{max} = \frac{k_1}{\sqrt{(k_1+k_3)k_2}\left(1+\frac{k_2}{\sqrt{(k_1+k_3)k_2}}\right)\left(1+\frac{k_1+k_3}{\sqrt{(k_1+k_3)k_2}}\right)} =$$

$$= \frac{k_1}{\sqrt{(k_1+k_3)k_2}\left(1+\frac{\sqrt{k_2}}{\sqrt{k_1+k_3}}\right)\left(1+\frac{\sqrt{k_1+k_3}}{\sqrt{k_2}}\right)}$$

$$\left(\frac{c_R}{c_{A0}}\right)_{max} = \frac{k_1}{\sqrt{(k_1+k_3)k_2}\,\frac{\left(\sqrt{k_1+k_3}+\sqrt{k_2}\right)\left(\sqrt{k_2}+\sqrt{k_1+k_3}\right)}{\sqrt{(k_1+k_3)k_2}}} =$$

$$= \frac{k_1}{\left(\sqrt{k_1+k_3}+\sqrt{k_2}\right)^2}$$

Naloga # 156

Zaporedno kemijsko reakcijo:

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

vodimo v pretočnem cevnem in mešalnem reaktorju ($\varepsilon_A = 0$). Intermediat B je željeni produkt. Volumska napajalna hitrost je enaka Φ_{v0}=4 L/min, začetna koncentracija reaktanta A znaša c_{A0}=2 mol/L. Konstanti reakcijske hitrosti sta enaki k_1=0.5 min^{-1} in k_2=0.1 min^{-1}. Konverzija reaktanta A je 90 %-na.

Določite prostorski čas, končno koncentracijo željenega produkta B, selektivnost in izkoristek reakcije glede na željeni produkt B, tako za pretočni cevni kot tudi za pretočni mešalni reaktor. Določite tudi optimalni prostorski čas, selektivnost in izkoristek.

Rešitev:

$$c_{A,iz} = c_{A0} \times (1 - x_A) = 2\,\text{mol/L} \times 0.1 = 0.2\,\text{mol/L}$$

a) pretočni cevni reaktor:

$$\tau = \frac{1}{k_1} \ln \frac{c_{A0}}{c_A} = \frac{1}{0.5\,\text{min}^{-1}} \ln \frac{2}{0.2} = 4.61\,\text{min}$$

$$\tau = \frac{V}{\Phi_{v0}} \Rightarrow V = \tau \times \Phi_{v0} = 4.61 \times 4 \frac{\text{min} \times \text{L}}{\text{min}} = 18.4\,\text{L}$$

$$c_B = c_{A0} \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left(e^{-k_1 \tau} - e^{-k_2 \tau} \right) = 2\,\text{mol/L} \times \frac{0.5}{0.1 - 0.5} \times \left(e^{-0.5 \times 4.61} - e^{-0.1 \times 4.61} \right) = 1.33\,\text{mol/L}$$

$$S_B = \frac{c_B}{c_{A0} - c_A} = \frac{1.33}{2 - 0.2} = 0.737 \Rightarrow 73.7\ \%\text{-na selektivnost}$$

$$Y_B = \frac{c_B}{c_{A0}} = \frac{1.33}{2} = 0.665 \Rightarrow 66.5\ \%\text{-ni izkoristek}$$

Optimalni prostorski čas:

$$\tau_{opt} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1} = \frac{\ln \frac{0.1}{0.5}}{(0.1 - 0.5)\,\text{min}^{-1}} = \frac{\ln 0.2}{-0.4}\,\text{min} = 4\,\text{min}$$

Optimalna selektivnost:

$$c_{B,max} = c_{A0}\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_2-k_1}} = 2\frac{mol}{L}\left(\frac{0.5}{0.1}\right)^{\frac{0.1}{0.1-0.5}} = 1.34 mol/L$$

$$c_{Aiz=}c_{A0} \times e^{-k_1 \times \tau_{opt}} = 2\frac{mol}{L} e^{-0.5\times 4} = 0.271 mol/L$$

$$S_{B,max} = \frac{c_{B,max}}{c_{A0} - c_A} = \frac{1.34}{2 - 0.271} = 0.775 \Rightarrow 77.5\ \%\text{-na selektivnost}$$

Optimalni izkoristek:

$$Y_{B,max} = \frac{c_{B,max}}{c_{A0}} = \frac{1.34}{2} = 0.670 \Rightarrow 67.0\ \%\text{-ni izkoristek}$$

b) pretočni mešalni reaktor:

$$\tau = \frac{c_{A0} - c_A}{k_1 c_A} = \frac{2.0 - 0.2}{0.5\,min^{-1} \times 0.2} = 18\,min$$

$$V = \Phi_{v0} \times \tau = 4\frac{L}{min} \times 18\,min = 72L$$

$$c_B = \frac{\tau \times k_1 \times c_{A0}}{(1 + k_1\tau)(1 + k_2\tau)} = \frac{18\,min \times 0.5\,min^{-1} \times 2 mol/L}{(1 + 0.5 \times 18)(1 + 0.1 \times 18)} = 0.64 mol/L$$

$$S_B = \frac{c_B}{c_{A0} - c_A} = \frac{0.64}{2 - 0.2} = 0.356 \Rightarrow 35.6\ \%\text{-na selektivnost}$$

$$Y_B = \frac{c_B}{c_{A0}} = \frac{0.64}{2} = 0.32 \Rightarrow 32\ \%\text{-ni izkoristek}$$

Optimalni prostorski čas:

$$\tau_{opt} = \frac{1}{\sqrt{k_1 k_2}} = \frac{1}{\sqrt{0.5\,min^{-1} \times 0.1\,min^{-1}}} = 4.47\,min$$

Optimalni volumen:

$$V_{opt} = 4\frac{L}{min} \times 4.47\,min = 17.9L$$

Optimalna selektivnost:

$$c_{B,max} = \frac{c_{A0}}{\left(\sqrt{\frac{k_2}{k_1}} + 1\right)^2} = \frac{2\text{mol/L}}{\left(\sqrt{\frac{0.1}{0.5}} + 1\right)^2} = 0.955\text{mol/L}$$

$$c_{Aiz=} \frac{c_{A0}}{1 + k_1\tau} = \frac{2\text{mol/L}}{1 + 0.5\,\text{min}^{-1} \times 4.47\,\text{min}} = 0.62\text{mol/L}$$

$$S_{B,max} = \frac{c_{B,max}}{c_{A0} - c_A} = \frac{0.955}{2 - 0.62} = 0.692 \Rightarrow 69.2\ \%\text{-na selektivnost}$$

Optimalni izkoristek:

$$Y_{B,max} = \frac{c_{B,max}}{c_{A0}} = \frac{0.955}{2} = 0.478 \Rightarrow 47.8\ \%\text{-ni izkoristek}$$

Za dano reakcijo je primernejši pretočni cevni reaktor, ker omogoča manjši prostorski čas, manjši volumen sistema in večji izkoristek v primerjavi s pretočnim mešalnim reaktorjem.

VIRI

Octave Levenspiel, *The Chemical Reactor Omnibook*, OSU Book Store, Inc., Corvalis (OR), ZDA, 1989.

Octave Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, 3. izdaja, John Wiley & Sons, New York (NY), ZDA, 1999.

Stanley M. Walas, *Chemical Reaction Engineering Handbook of Solved Problems*, Gordon and Breach Publishers, Newark (NJ), ZDA, 1995.