Kemijski inštitut
Ljubljana
Slovenija

National
Institute of Chemistry
Slovenia

Zbirka rešenih nalog

KEMIJSKO REAKCIJSKO INŽENIRSTVO

3. del

Albin Pintar

Ljubljana 2012

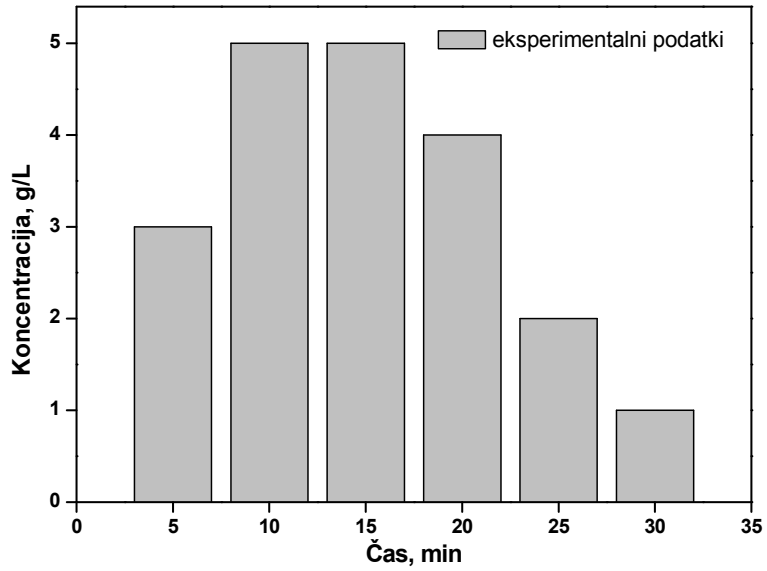
Naloga # 157

Pri eksperimentalni nalogi smo določevali koncentracijo sledilne specije na izstopu iz reaktorja. Izmerili smo naslednje podatke:

t, min	c, g/L	$E = \frac{c}{Q}$, /
0	0	0
5	3	0.03
10	5	0.05
15	5	0.05
20	4	0.04
25	2	0.02
30	1	0.01
35	0	0

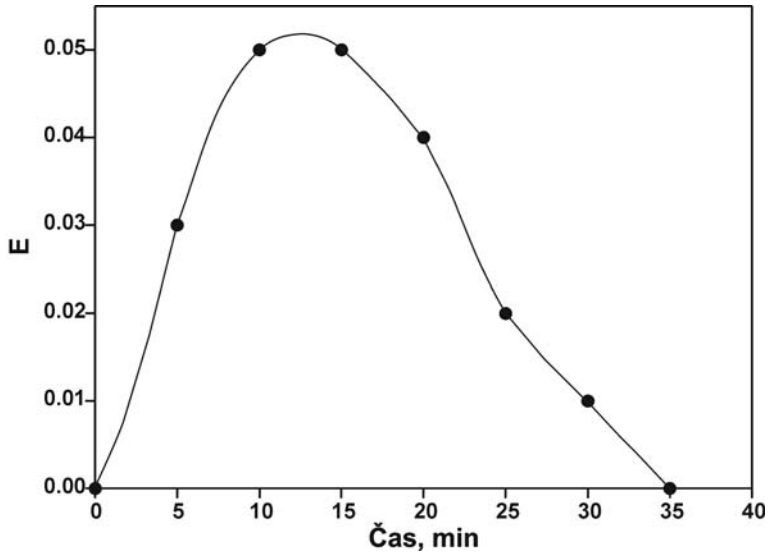
Skonstruirajte E *vs.* t diagram.

Rešitev:



Pravokotna metoda:

$$Q = A = \int_0^{\infty} c\,dt = \sum_i c_i \Delta t_i = \sum_i c_i \Delta t = 5 \times (3 + 5 + 5 + 4 + 2 + 1) = 100\ (\text{g min}) / \text{L}$$



Površina pod krivuljo v gornjem E *vs.* t diagramu: A=1

Naloga # 158

Z RTD testom (pulzna motnja) so bile v iztoku kapljevinaste faze ($\varepsilon = 0$) iz realnega reaktorskega sistema izmerjene naslednje koncentracije sledilne specije:

t, min	c, mol/L	t×c, (mol min)/L
0	0	0
0.2	0.60	0.120
0.4	0.80	0.320
0.6	0.92	0.552
0.8	0.98	0.784
1.0	1.00	1.000
1.2	0.98	1.176
1.4	0.92	1.288
1.6	0.80	1.280
1.8	0.80	1.44
2.0	0	0

Izračunajte povprečni zadrževalni čas ($\bar{t}$) fluida v reaktorju.

Rešitev:

$$\bar{t} = \frac{\int_0^2 t\,c\,dt}{\int_0^2 c\,dt} = \frac{\sum_0^2 t_i\,c_i\,\Delta t}{\sum_0^2 c_i\,\Delta t} =$$

$$= \frac{0.2\,\text{min} \times (0.2 \times 0.60 + 0.4 \times 0.80 + 0.6 \times 0.92 + ... + 1.6 \times 0.80 + 1.8 \times 0.80)\,(\text{mol min})/\text{L}}{0.2\,\text{min} \times (0.60 + 0.80 + 0.92 + 0.98 + 1.00 + 0.98 + 0.92 + 0.80 + 0.80)\,\text{mol}/\text{L}} =$$

$$= \frac{7.96}{7.80}\,\text{min} = 1.02\,\text{min}$$

Naloga # 159

Z RTD testom (pulzna motnja) so bile v iztoku kapljevinaste faze ($\varepsilon = 0$) iz realnega reaktorskega sistema izmerjene naslednje koncentracije sledilne specije:

t, min	c, mol/L
0	0
1	1
2	5
3	8
4	10
5	8
6	6
7	4
8	3
9	2.2
10	1.5
12	0.6
14	0

Izračunajte povprečni zadrževalni čas ($\bar{t}$) fluida v reaktorju in varianco (σ^2).

Rešitev:

$$\int_0^\infty c\,dt = \sum_0^\infty c_i \Delta t_i =$$

$$= (1\times 1 + 1\times 5 + 1\times 8 + 1\times 10 + 1\times 8 + 1\times 6 + 1\times 4 + 1\times 3 + 1\times 2.2 + 1\times 1.5 + 2\times 0.6)\,(\mathrm{mol\,min})/\mathrm{L} =$$

$$= 49.9\,(\mathrm{mol\,min})/\mathrm{L}$$

$$\int_0^\infty t\,c\,dt = \sum_0^\infty t_i\, c_i\, \Delta t_i = 252.2\left(\mathrm{mol\,min^2}\right)/\mathrm{L} \qquad \int_0^\infty t^2\,c\,dt = \sum_0^\infty t_i^2\, c_i\, \Delta t_i = 1630\left(\mathrm{mol\,min^3}\right)/\mathrm{L}$$

$$\bar{t} = \frac{\int_0^\infty t\,c\,dt}{\int_0^\infty c\,dt} = \frac{252.2\,(\mathrm{mol\,min^2})/\mathrm{L}}{49.9\,(\mathrm{mol\,min})/\mathrm{L}} = 5.05\,\mathrm{min}$$

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^\infty t^2\,c\,dt}{\int_0^\infty c\,dt} - \bar{t}^2 = \frac{1630\,(\mathrm{mol\,min^3})/\mathrm{L}}{49.9\,(\mathrm{mol\,min})/\mathrm{L}} - (5.05)^2\,\mathrm{min}^2 = 7.16\,\mathrm{min}^2$$

Naloga # 160

V pretočnem mešalnem (CSTR) reaktorju izvedemo idealno pulzno (δ) motnjo in beležimo odziv, tj. koncentracijo sledilne specije v odvisnosti od časa v iztoku iz reaktorja. Izvedite matematično zvezo za odziv na takšno motnjo.

Rešitev:

Idealna pulzna (δ) motnja: $c = \begin{cases} 0 \text{ za } t < t_0 \\ c_0 \text{ za } t = t_0 \\ 0 \text{ za } t > t_0 \end{cases}$

Snovna bilanca za sledilno specijo: $V\frac{dc}{dt} = M\,\delta(t) - \Phi_v c$

$$\left[\text{cm}^3\,\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3\,\text{s}}\right] = \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}}\right] - \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{s}}\,\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}\right]$$

$$\frac{dc}{dt} = \frac{M}{V}\delta(t) - \frac{\Phi_V}{V}c \qquad \frac{\Phi_V}{V} = \frac{1}{\bar{t}}$$

$$\underbrace{\frac{dc}{dt}}_{y'} + \underbrace{\frac{1}{\bar{t}}}_{P(x)}\underbrace{c}_{y} = \underbrace{\frac{M}{V}\delta(t)}_{Q(x)} \qquad y = e^{-\int P dx}\int_0^x Q(x)e^{\int P dx}dx$$

$$u = e^{\int P dx} = e^{\int_0^t \frac{1}{\bar{t}}dt} = e^{\frac{t}{\bar{t}}}$$

$$y = c(t) = e^{-\frac{t}{\bar{t}}}\int_0^t \frac{M}{V}\underbrace{\delta(t)}_{\equiv\delta(t-0)}e^{\frac{t}{\bar{t}}}dt = \frac{M}{V}e^{-\frac{t}{\bar{t}}}e^0 = \frac{M}{V}e^{-\frac{t}{\bar{t}}}$$

$$\frac{c(t)}{M/V} = E(t) = e^{-\frac{t}{\bar{t}}}$$

Opomba:

$$\delta(t - t_0) = \infty \quad \text{pri } t = t_0$$
$$\delta(t - t_0) = 0 \quad \text{pri } t \neq t_0$$

$$\int_{-\infty}^{\infty}\delta(t - t_0)dt = 1$$

Naloga # 161

V idealnem cevnem in pretočnem mešalnem reaktorju proučujemo idealno pulzno (δ) in stopenjsko motnjo. Volumen reaktorjev je V=8 L, volumski napajalna hitrost znaša Φ_{v0}=2 L/s. Pulzno motnjo smo izvedli tako, da smo v reaktor v hipu dodali M=56 mol sledilne specije. Pri RTD testu s stopenjsko motnjo je molska napajalna hitrost sledilne specije znašala $\dot{n} = 14\,\mathrm{mol/s}$. Narišite diagrame, ki prikazujejo koncentracijo sledilne specije v odvisnosti od časa na izpustu iz posameznega reaktorja.

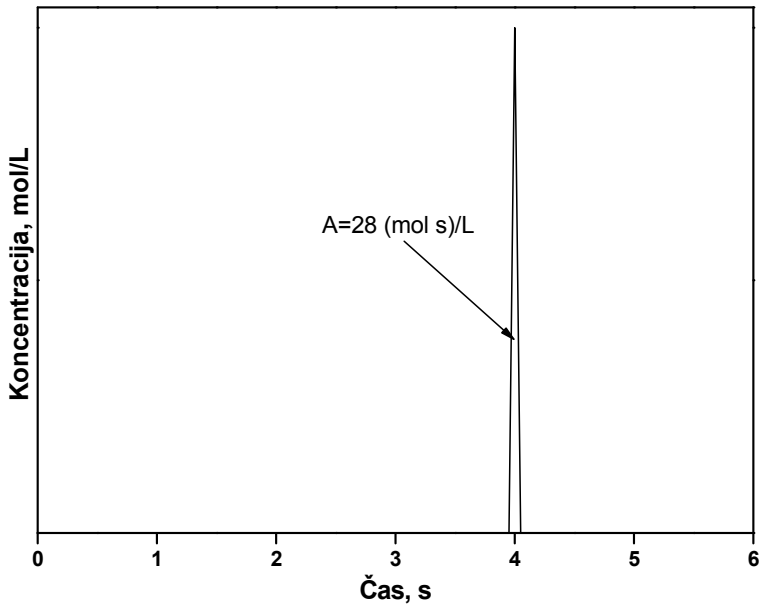
Rešitev:

a) pretočni cevni reaktor:

- pulzna motnja:

$$\tau = \bar{t} = \frac{V}{\Phi_{v0}} = \frac{8\,\mathrm{L\,s}}{2\,\mathrm{L}} = 4\,\mathrm{s}$$

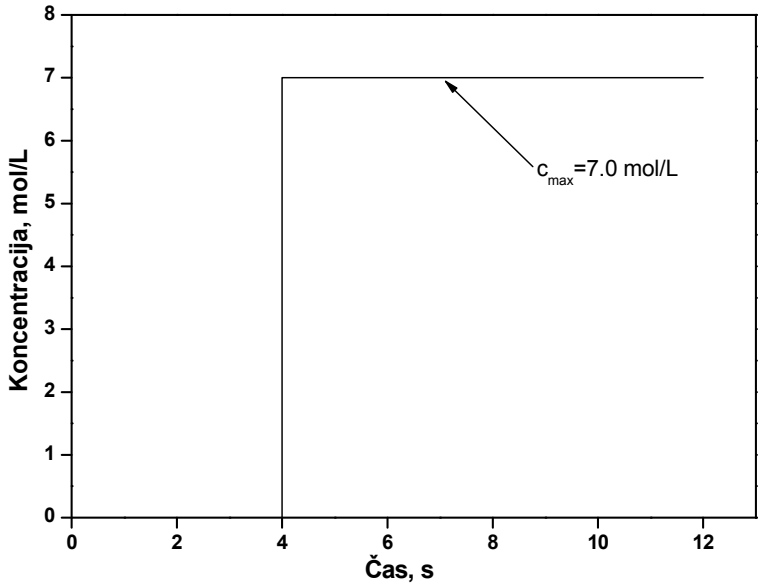
$$A = \frac{M}{\Phi_{v0}} = \frac{56\,\mathrm{mol\,s}}{2\,\mathrm{L}} = 28\,(\mathrm{mol\,s})/\mathrm{L}$$



- stopenjska motnja:

$$\tau = \bar{t} = \frac{V}{\Phi_{v0}} = \frac{8\,\mathrm{L\,s}}{2\,\mathrm{L}} = 4\,\mathrm{s}$$

$$c_{max} = \frac{\dot{n}}{\Phi_{v0}} = \frac{14\,\mathrm{mol}\times\mathrm{s}}{\mathrm{s}\times 2\,\mathrm{L}} = 7\,\mathrm{mol/L}$$



b) pretočni mešalni reaktor:

- pulzna motnja:

t=0: $c_0 = \frac{56\,\text{mol}}{8\,\text{L}} = 7\,\text{mol/L}$

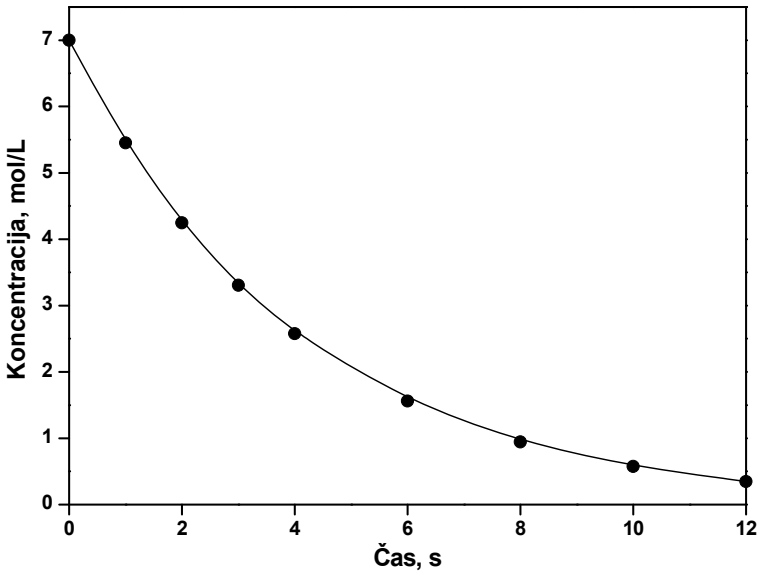
Masna bilanca sledilne specije:

$$V\frac{dc}{dt} = 0 - c\,\Phi_{v0}$$

$$\int_{c_o}^{c}\frac{dc}{c} = -\frac{\Phi_{v0}}{V}\int_{0}^{t}dt \qquad \frac{\Phi_{v0}}{V} = \frac{1}{\bar{t}}$$

$$c = c_0 \times e^{-\frac{\Phi_{v0}}{V}t} = c_0 \times e^{-\frac{t}{\bar{t}}} = (7\,\text{mol/L}) \times e^{-0.25t}$$

t, min	c, mol/L
0	7
1	5.45
2	4.25
3	3.31
4	2.58
6	1.56
8	0.95
10	0.57
12	0.35



- stopenjska motnja:

Masna bilanca sledilne specije:

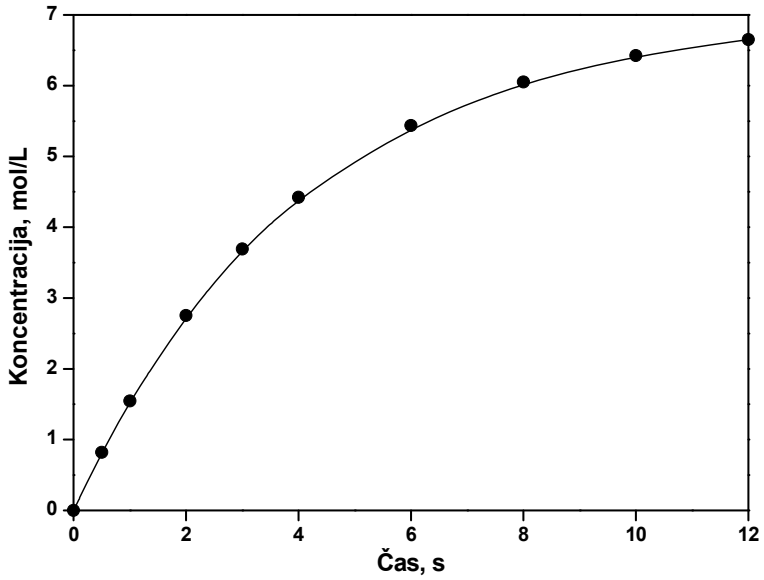
$$V\frac{dc}{dt} = \dot{n} - c\,\Phi_{v0}$$

$$\int_0^c \frac{dc}{\dot{n} - \Phi_{v0}\,c} = \frac{1}{V}\int_0^t dt$$

$$-\frac{1}{\Phi_{v0}}\ln\frac{\dot{n} - \Phi_{v0}\,c}{\dot{n}} = \frac{1}{V}t$$

$$c = \frac{\dot{n}}{\Phi_{v0}}\left(1 - c^{-\frac{\Phi_{v0}}{V}t}\right) = \frac{\dot{n}}{\Phi_{v0}}\left(1 - c^{-\frac{t}{\bar{t}}}\right) = (7\ \text{mol/L}) \times \left[1 - e^{-0.25t}\right]$$

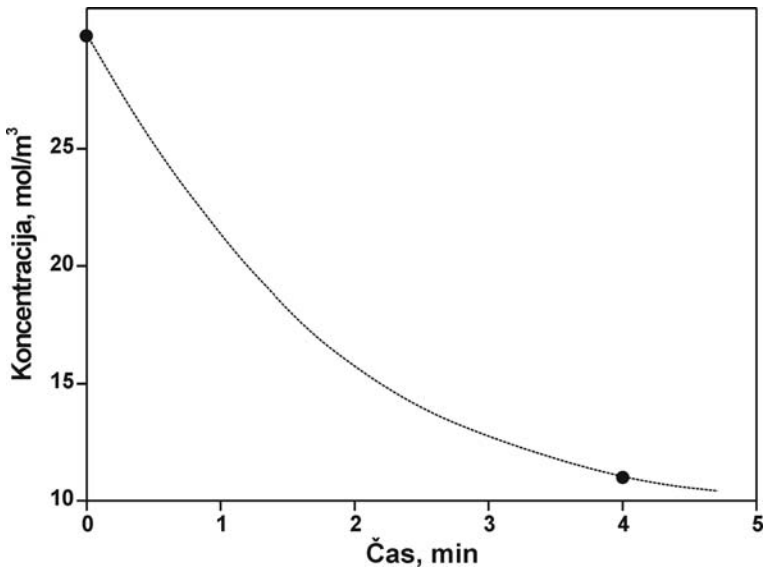
t, min	c, mol/L
0	0
0.5	0.82
1	1.55
2	2.75
3	3.69
4	4.42
6	5.44
8	6.05
10	6.43
12	6.65


Koncentracija, mol/L
Čas, s
0
1
2
3
4
5
6
7
0
2
4
6
8
10
12

Naloga # 162

V pretočnem reaktorju smo izvedli idealno pulzno (δ) motnjo, pri čemer smo uporabili M=0.6 mol sledilne specije. Koncentracija sledilne specije ob času t=0 je c_0=30 mol/m^3, ob času t=4 min pa c=11 mol/m^3. Izračunajte volumen reaktorja (V) in volumsko napajalno hitrost (Φ_{v0}).

Rešitev:



Iz diagrama vidimo, da gre v tem primeru za pretočni mešalni reaktor.

$t=0 \Rightarrow c=c_0 \qquad c_0 = \frac{M}{V}$

Volumen reaktorja:

$$V = \frac{M}{c_0} = \frac{0.6\,\text{mol}\,\text{m}^3}{30\,\text{mol}} = 0.02\,\text{m}^3 = 20\,\text{L}$$

Volumsko napajalno hitrost izračunamo s pomočjo naslednje zveze (glejte prejšnji primer):

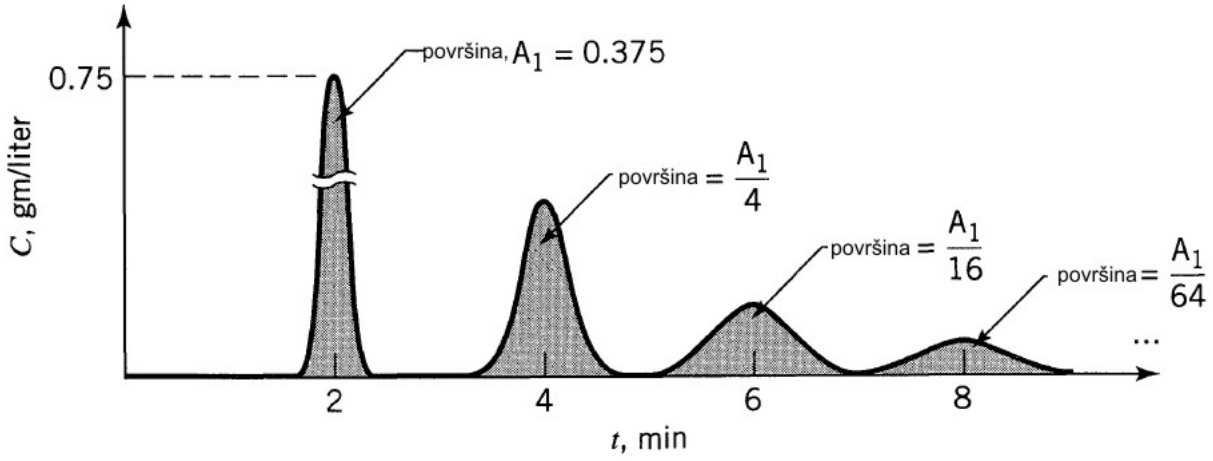
$$\frac{c}{c_0} = e^{-\frac{\Phi_{v0}}{V}t}$$

$$\ln\frac{c}{c_0} = -\frac{\Phi_{v0}}{V}t$$

$$\Phi_{v0} = -\frac{20\,\text{L}}{4\,\text{min}}\ln\frac{11}{30} = 5.02\,\text{L/min} \cong 5.0\,\text{L/min}$$

Naloga # 163

Pretočni mešalni reaktor z volumnom V=860 L prepihujemo z zrakom. Volumska napajalna hitrost kapljevinaste faze znaša Φ_{v0}=5 L/s. Ko v reaktor hipoma uvedemo 150 gramov sledilne specije (pulzna motnja), izmerimo odziv, prikazan na spodnjem diagramu:



Izračunajte povprečni zadrževalni čas ($\bar{t}$) ter volumen reaktor, zapolnjen s kapljevinasto oziroma plinsko fazo.

Rešitev:

$$A = \frac{M}{\Phi_{v0}} = \frac{150\,g\,s}{5\,L} = 30\,(g\,s)/L = 0.5\,(g\,min)/L$$

$$A_{geo} = A_1\left(1+\frac{1}{4}+\frac{1}{16}+\frac{1}{64}\right) = 0.375\,(g\,min)/L \times \frac{85}{64} = 0.50\,(g\,min)/L$$

$$\bar{t} = \frac{\int_0^\infty t\,c\,dt}{\int_0^\infty c\,dt} = \frac{1}{0.5}\left(2A_1 + \frac{4A_1}{4} + 6\frac{A_1}{16} + 8\frac{A_1}{64}\right)min = 2.67\,min$$

Volumen kapljevine v reaktorju: $V = \bar{t} \times \Phi_{v0} = 2.67\,min \times 5\,L/s \times 60\,s/min = 801\,L$

$$\text{delež kapljevine v reaktorju} = \frac{V_{kapljevina}}{V_{reaktor}} = \frac{801\,L}{860\,L} = 0.93 \Rightarrow 93.0\,\%$$

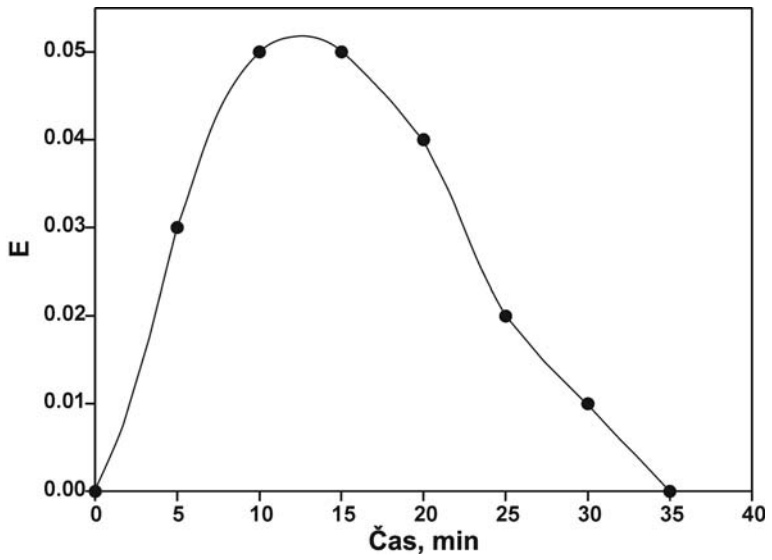
$$\text{delež plina v reaktorju} = 1 - 0.93 = 0.07 \Rightarrow 7.0\,\%$$

Na osnovi diagrama lahko sklepamo, da pomešanje v reaktorju ni idealno.

Naloga # 164

Pri eksperimentalni nalogi smo določevali koncentracijo sledilne specije na izstopu iz cevnega reaktorja. Izmerili smo naslednje podatke:

t, min	$E = \frac{c}{Q}$	k×t	$e^{-k\times t}$	$E \times \Delta t \times e^{-k\times t}$
5	0.03	1.53	0.2154	0.0323
10	0.05	3.07	0.0464	0.0116
15	0.05	4.60	0.0100	0.0025
20	0.04	6.14	0.0021	0.0004
25	0.02	7.68	0.0005	0.0001
30	0.01	9.21	0.0001	0.000
			Skupaj:	$0.0469 = \frac{\bar{c}_A}{c_{A0}}$



V reaktorju izvajamo irreverzibilno reakcijo prvega reda, katere hitrostna enačba glasi: $(-r_A) = kc_A$, k=0.307 min^{-1}. Izračunajte konverzijo reaktanta A, če je zadrževalni čas $\bar{t}$=15 minut.

Rešitev:

V primeru, da bi se cevni reaktor obnašal idealno, bi konverzija reaktanta znašala:

$$\tau = c_{A0}\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{(-r_A)} = -\int_{c_{A0}}^{c_A}\frac{dc_A}{kc_A} = -\frac{1}{k}\ln\frac{c_A}{c_{A0}}$$

$$\frac{c_A}{c_{A0}} = e^{-k\times\tau} = e^{-0.307\times15} = 0.01$$

To pomeni, da bi v primeru, če bi se reaktor obnašal idealno (čepasti tok), zreagiralo 99 % reaktanta A.

Realni reaktorski sistem:

$$\bar{c}_A = c_{A0}\int_0^\infty e^{-kt}Edt$$

$$\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}} = \sum e^{-kt}\times E\times\Delta t \Rightarrow \frac{\bar{c}_A}{c_{A0}} = 0.0469$$

Odtod sledi, da v preučevanem reaktorskem sistemu konverzija reaktanta A znaša 95.3 %. Konverzija reaktanta A se zmanjša na račun neidealne tokovne slike.

Naloga # 165

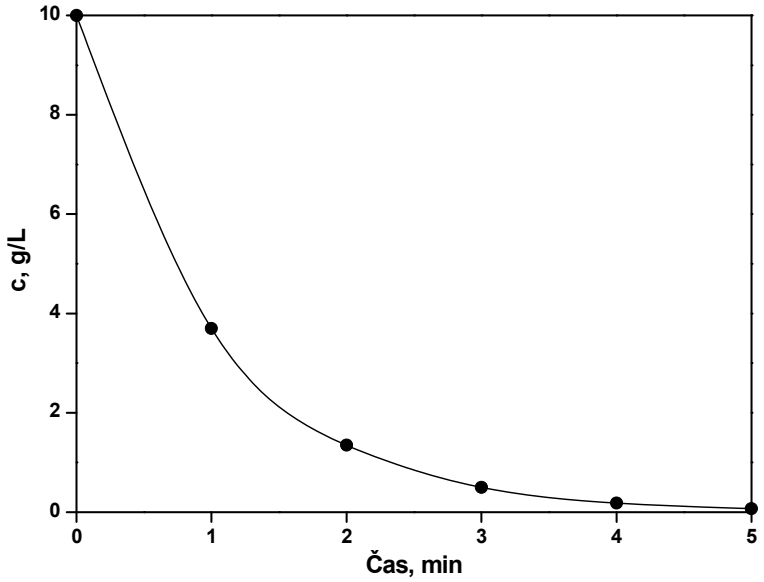
V pretočnem mešalnem reaktorju z volumnom V=6 L izvajamo irreverzibilno reakcijo prvega reda. Pri volumski napajalni hitrosti Φ_{v0}=2 L/min in vstopni koncentraciji reaktanta A, c_{A0}=1 mol/L, konverzija znaša 75 %.

Ko smo v reaktorju izvedli pulzno motnjo (M=20 g), smo izmerili naslednje podatke:

t, min	c, g/L
0	10
1	3.7
2	1.35
3	0.5
4	0.18
5	0.07

Ali lahko z izboljšanjem mešanja v reaktorju vplivamo na konverzijo reaktanta?

Rešitev:



$$c_0 = \frac{M}{V} = 10\ g/L$$

$$V = \frac{M}{c_0} = \frac{20\ g}{10\ g/L} = 2\ L$$

Odtod sledi, da mešalo v reaktorju učinkovito meša le del (tj. 2 L) celotnega volumna (6 L).

$$\tau = \frac{c_{A0} - c_A}{k c_A} = \frac{V}{\Phi_{v0}}$$

Zadrževalni čas pri mešanju le 2 L vsebine reaktorja:

$$\tau = \frac{V}{\Phi_{v0}} = \frac{2\,\mathrm{L\,min}}{2\,\mathrm{L}} = 1\,\mathrm{min}$$

$$\tau = \frac{c_{A0} - c_A}{k c_A} \Rightarrow k = \frac{c_{A0} - c_A}{c_A \tau} = \frac{(1 - 0.25)\,\mathrm{mol/L}}{0.25\,\mathrm{mol/L} \times 1\,\mathrm{min}} = 3\,\mathrm{min}^{-1}$$

Zadrževalni čas v primeru učinkovitega pomešanja celotnega volumna reaktorja:

$$\tau = \frac{V}{\Phi_{v0}} = \frac{6\,\mathrm{L\,min}}{2\,\mathrm{L}} = 3\,\mathrm{min}$$

$$\tau = \frac{c_{A0} - c_A}{k c_A} \Rightarrow c_A = \frac{c_{A0}}{1 + k\tau} = \frac{1\,\mathrm{mol/L}}{1 + (3 \times 3)} = 0.1\,\mathrm{mol/L}$$

$$x_A = \frac{c_{A0} - c_A}{c_{A0}} = \frac{1 - 0.1}{1} = 0.90 \Rightarrow 90\,\%$$

Če zagotovimo intenzivno mešanje, tako da bo učinkovito pomešan celoten volumen reaktorja (6 L), povečamo zadrževalni čas na τ=3 min in s tem posledično konverzijo reaktanta A od 75 na 90 %.

Naloga # 166

Z RTD testom (pulzna motnja) so bile v iztoku kapljevinaste faze ($\varepsilon = 0$) iz realnega reaktorskega sistema izmerjene naslednje koncentracije sledilne specije:

t, min	c, mol/L	$t/\bar{t}$, /	$(c/c_0)_{izmerjeno}$, /	$(c/c_0)_{CSTR}$, /
0	0.25	0	1.00	1.00
0.1	0.20	0.021	0.80	0.979
0.2	0.17	0.043	0.68	0.958
1	0.15	0.213	0.60	0.808
2	0.125	0.426	0.50	0.653
5	0.07	1.066	0.28	0.345
10	0.02	2.131	0.08	0.119
30	0.001	6.394	0.004	0.002

Primerjajte obnašanje tega reaktorja z idealnim, pretočnim mešalnim reaktorjem z istim zadrževalnim časom.

Rešitev:

$$\int_0^\infty c\,dt = \sum_0^\infty c_i \Delta t_i = 1.034\,(\text{mol min})/\text{L}$$ (za izračun uporabljeno trapezno pravilo)

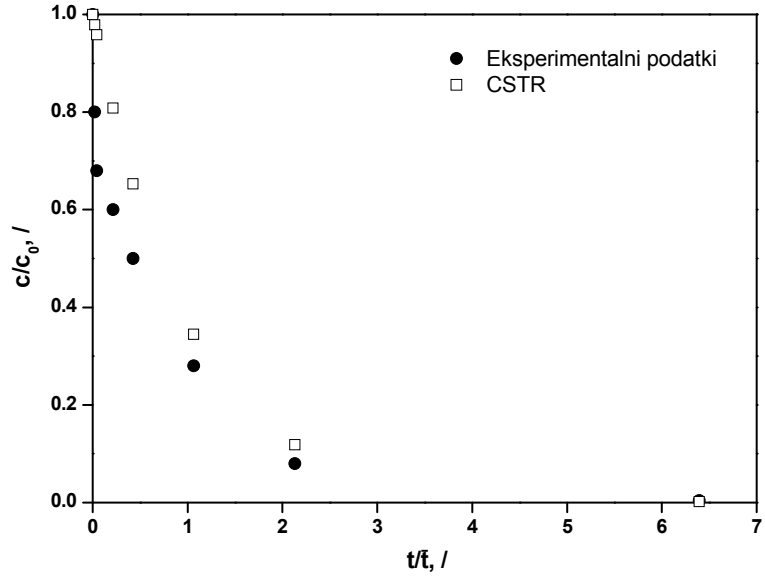
$$\int_0^\infty t\,c\,dt = \sum_0^\infty t_i\,c_i \Delta t_i = 4.852\,(\text{mol min}^2)/\text{L}$$ (za izračun uporabljeno trapezno pravilo)

$$\bar{t} = \frac{\int_0^\infty t\,c\,dt}{\int_0^\infty c\,dt} = \frac{4.852}{1.034}\,\text{min} = 4.692\,\text{min}$$

Za napoved odziva na pulzno motnjo v idealnem CSTR reaktorju velja naslednja zveza:

$$\frac{c}{c_0} = e^{-\frac{t}{\bar{t}}}$$

Iz spodnjega diagrama, ki prikazuje odvisnost c/c_0 (za sledilno specijo) od brezdimenzijskega časa ($t/\bar{t}$), lahko vidimo, da je obnašanje obeh reaktorskih sistemov primerljivo.


Eksperimentalni podatki
CSTR
c/c0, /
t/t, /
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0
1
2
3
4
5
6
7

Naloga # 167

Z RTD poskusom smo ugotovili, da se v pretočnem mešalnem reaktorju, v katerem sicer prevladuje idealni mešalni tok, 10 odstotkov fluida nahaja v mirujoči (stagnantni) coni. V primeru, ko se reaktor obnaša povsem idealno, dosežemo v procesu 60 %-no snovno pretvorbo reaktantov. Kolikšna je konverzija v primeru, ko se v njem vzpostavi mirujoča cona?

Rešitev:

a) Predpostavimo, da v reaktorju poteka irreverzibilna reakcija prvega reda:

Za idealni CSTR reaktor velja: $$x_A = 1 - \frac{c_A}{c_{A0}} = 1 - \frac{1}{1 + k\tau} = 0.60$$

Odtod: $k\tau = 1.50$

Realno obratovanje reaktorja: $k\tau = 1.50 \times 0.90 = 1.35$

$$x_A = 1 - \frac{c_A}{c_{A0}} = 1 - \frac{1}{1 + k\tau} = 1 - \frac{1}{1 + 1.35} = 0.574$$

b) Predpostavimo, da v reaktorju poteka irreverzibilna reakcija drugega reda:

Za idealni CSTR reaktor velja: $$\tau = \frac{c_{A0} - c_A}{k c_A^2}$$

$$k\tau c_A^2 = c_{A0} - c_A$$

$$1 = \frac{c_A}{c_{A0}} + k\tau \frac{c_A^2}{c_{A0}} = f + k\tau c_{A0} f^2 \qquad f = \frac{c_A}{c_{A0}}$$

$$k\tau c_{A0} = \frac{1 - f}{f^2} = \frac{0.6}{0.16} = 3.75$$

Realno obratovanje reaktorja: $k c_A \tau = 3.75 \times 0.90 = 3.375$

$$f = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4 \times 3.375}}{2 \times 3.375} = 0.416$$

$$x_A = 1 - f = 1 - 0.416 = 0.584$$

Naloga # 168

V pretočni reaktorski posodi, v kateri izvajamo irreverzibilno reakcijo prvega reda (c_{A0}=1 mol/L), je starostna porazdelitev zadrževalnih časov naslednja:

$$E(t)=\begin{cases}0 & 0\le t<1\,\text{min}\\ 0.025\times(t-1) & 1\le t<5\\ 0.1 & 5\le t\le 13\\ 0 & t>13\,\text{min}\end{cases}$$

Konverzija reaktanta znaša 90 odstotkov. Izračunajte vrednost konstante reakcijske hitrosti.

Rešitev:

$$\bar{c}_A=\int_0^\infty c_{A,element}E(t)dt=c_{A0}\int_0^\infty e^{-kt}Edt$$

$$\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}}=0.1=\int_1^5 0.025(t-1)e^{-kt}dt+\int_5^{13}0.1e^{-kt}dt=0.025\int_1^5 te^{-kt}dt-0.025\int_1^5 e^{-kt}dt+0.1\int_5^{13}e^{-kt}dt$$

$$0.1=\frac{0.025(-kt-1)}{k^2}e^{-kt}\Big|_1^5+\frac{0.025}{k}e^{-kt}\Big|_1^5-\frac{0.1}{k}e^{-kt}\Big|_5^{13}$$

$$0.1=\frac{0.025(-5k-1)}{k^2}e^{-5k}-\frac{0.025(-1k-1)}{k^2}e^{-k}+\frac{0.025}{k}e^{-5k}-\frac{0.025}{k}e^{-k}-\frac{0.1}{k}e^{-13k}+\frac{0.1}{k}e^{-5k}$$

Vrednost konstante reakcijske hitrosti k poiščemo numerično (npr. z metodo bisekcije).

Sledi: k=0.361 min^{-1}

Naloga # 169

V pilotnem reaktorju daje odziv na pulzno motnjo naslednjo starostno porazdelitev zadrževalni časov:

$$c(t)=\begin{cases}0.4\times t & 0\le t\le 5\,\text{min}\\ 2 & 5\le t\le 7.5\\ 0 & t>7.5\,\text{min}\end{cases}$$

Koncentracija sledilne specije je izražena v mol/L.

Konverzija reaktanta v irreverzibilni reakciji prvega reda, ki jo izvajamo v zadevnem reaktorju, znaša 95 odstotkov. Izračunajte vrednost konstante reakcijske hitrosti.

Rešitev:

$$\int_0^\infty c\,dt = 10\,(\text{mol min})/\text{L} \Rightarrow E(t)=\frac{c(t)}{10}$$

$$\bar{c}_A=\int_0^\infty c_{A,element}E(t)dt = c_{A0}\int_0^\infty e^{-kt}E\,dt$$

$$\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}} = 0.05 = 0.04\int_0^5 te^{-kt}dt + 0.2\int_5^{7.5} e^{-kt}dt$$

$$0.05=\frac{0.04}{k^2}(-kt-1)e^{-kt}\Big|_0^5-\frac{0.2}{k}e^{-kt}\Big|_5^{7.5}=\frac{0.04}{k^2}(-5k-1)e^{-5k}-\frac{0.04}{k^2}(-1)-\frac{0.2}{k}e^{-7.5k}+\frac{0.2}{k}e^{-5k}$$

Vrednost konstante reakcijske hitrosti k poiščemo numerično (npr. z metodo bisekcije).

Sledi: k=0.865 min^{-1}

Naloga # 170

V nekem reaktorju smo s pomočjo RTD testa ugotovili, da ima odzivna krivulja na pulzno motnjo naslednjo obliko: $c = 0.5\cos(\pi t/4)$ v območju $0 \le t \le 2$ min ([c]=mol/L). Pri izvajanju zaporedne irreverzibilne reakcije prvega reda $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$, kjer je $k_2=k_1/2$, dosežemo v pretočnem cevnem reaktorju s čepastim tokom 70 %-no konverzijo reaktanta A. Izračunajte relativno koncentracijo intermediata B v preučevanem reaktorskem sistemu.

Rešitev:

$$\int_0^2 c\,dt = \frac{2}{\pi}\,(\text{mol min})/\text{L} = 0.6366\,(\text{mol min})/\text{L}$$

$$\int_0^2 t\,c\,dt = 0.4626\,(\text{mol min}^2)/\text{L}$$

$$\int_0^2 t^2 c\,dt = 0.4626\,(\text{mol min}^3)/\text{L}$$

$$\bar{t} = \frac{\int_0^2 t\,c\,dt}{\int_0^2 c\,dt} = \frac{0.4626}{0.6366}\,\text{min} = 0.7267\,\text{min}$$

$$E(t) = \frac{c}{\int_0^2 c\,dt} = \frac{0.5\cos(\pi t/4)}{\frac{2}{\pi}} = \frac{\pi}{4}\cos(\pi t/4)$$

Idealni cevni reaktor (čepasti tok):

$$\frac{c_A}{c_{A0}} = 0.3 = e^{-k_1\bar{t}} = e^{-0.7267 k_1} \Rightarrow k_1 = 1.6568\,\text{min}^{-1}$$

$$\frac{c_B}{c_{A0}} = \frac{k_1}{k_2 - k_1}\left(e^{-k_1\bar{t}} - e^{-k_2\bar{t}}\right) = \frac{k_1}{k_1/2 - k_1}\left(e^{-k_1\bar{t}} - e^{-(k_1/2)\bar{t}}\right) =$$

$$= -2\left(e^{-1.6568\times 0.7267} - e^{-0.8284\times 0.7267}\right) = 0.495$$

Realni reaktorski sistem:

$$\frac{c_B}{c_{A0}} = \int_0^2 \left(\frac{c_B}{c_{A0}} \right)_{PFR} E(t)dt = \int_0^2 2\left(e^{-k_2\bar{t}} - e^{-k_1\bar{t}}\right)\frac{\pi}{4}\cos(\pi t/4)dt =$$

$$= \frac{\pi}{2}\int_0^2 \left(e^{-0.8284\times\bar{t}} - e^{-1.6568\times\bar{t}}\right)\cos(\pi t/4)dt$$

Rešitev integrala poiščemo numerično (npr. z uporabo Simpsonove metode). Sledi:

$$\frac{c_B}{c_{A0}} = 0.392$$

Naloga # 171

Odziv na pulzno motnjo v pretočnem reaktorju, v katerem izvajamo irreverzibilno reakcijo drugega reda (kc_{A0}=0.04 min^{-1}), je podan v spodnji tabeli:

$t_r = t/\bar{t}\,,/$	$E(t/\bar{t})$	$\frac{E(t/\bar{t})}{1+0.2\times t/\bar{t}}$
0	1.4	1.40
0.1	1.2	1.143
0.4	0.8	0.7407
0.8	0.38	0.3276
1.0	0.12	0.0923
1.8	0.08	0.0588
2.5	0.04	0.0266
3.7	0.02	0.0115
4.4	0.015	0.0080
5.6	0.01	0.0047
7.1	0.006	0.0026
10.0	0	0

Določite konverzijo reaktanta A, če je povprečni zadrževalni čas fluida v reaktorju enak $\bar{t} = 5\,\text{min}$.

Rešitev:

Za irreverzibilno reakcijo drugega reda:

$$\left(-r_A\right) = kc_A^2$$

lahko hitrostno enačbo v integralni obliki zapišemo v naslednji obliki:

$$\frac{c_A}{c_{A0}} = \frac{1}{1+kc_{A0}t}$$

Napoved koncentracije reaktanta na izstopu iz realnega reaktorskega sistema:

$$\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}} = \int_0^{10}\left(\frac{c_A}{c_{A0}}\right)_{\text{element}} E(t_r)dt_r = \int_0^{10}\frac{E(t_r)}{1+kc_{A0}\bar{t}\frac{t}{\bar{t}}}dt_r = \int_0^{10}\frac{E(t_r)}{1+0.2\frac{t}{\bar{t}}}dt_r$$

Vrednost določenega integrala določimo z uporabo trapezne metode. Sledi:

$$\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}} = 0.869 \Rightarrow x_A = 1 - \frac{\bar{c}_A}{c_{A0}} = 1 - 0.869 = 0.131$$

Naloga # 172

Odziv na pulzno motnjo v pretočnem reaktorju, v katerem izvajamo irreverzibilno reakcijo drugega reda:

$$\left(-r_A\right)=1.5c_A^2 \qquad \left[\frac{\text{mol}}{\text{L min}}\right]$$

je podan z naslednjo zvezo:

$$E\left(t_r\right)=13.5t_r^2e^{-3t_r} \qquad t_r=\frac{t}{\bar{t}} \qquad \bar{t}=4.5\,\text{min}$$

Primerjajte konverzijo reaktanta A v tem reaktorju s konverzijo, ki bi jo dosegli v pretočnem cevnem reaktorju s čepastim tokom in enakim zadrževalnim časom. Vstopna koncentracija reaktanta A v napajalnem toku je enaka c_{A0}=1.0 mol/L.

Rešitev:

Za irreverzibilno reakcijo drugega reda:

$$\left(-r_A\right)=kc_A^2$$

lahko hitrostno enačbo v integralni obliki (šaržni reaktor) zapišemo v naslednji obliki:

$$\frac{c_A}{c_{A0}}=\frac{1}{1+kc_{A0}t}=\frac{1}{1+1.5t}=\frac{1}{1+1.5\times\bar{t}\times\frac{t}{\bar{t}}}=\frac{1}{1+1.5\times4.5\times t_r}=\frac{1}{1+6.75t_r}$$

Napoved konverzije v preučevanem pretočnem reaktorju:

$$\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}}=\int_0^\infty\left(\frac{c_A}{c_{A0}}\right)_{\text{element}}E(t_r)dt_r=\int_0^\infty\frac{E(t_r)}{1+kc_{A0}\bar{t}\frac{t}{\bar{t}}}dt_r=\int_0^\infty\frac{13.5t_r^2e^{-3t_r}}{1+6.75t_r}dt_r$$

Vrednost integrala izračunamo numerično (npr. s pomočjo Simpsonove metode). Sledi:

$$\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}}=0.167\Rightarrow x_A=1-0.167=0.833$$

Napoved konverzije v pretočnem cevnem reaktorju s čepastim tokom:

$$\frac{c_A}{c_{A0}}=\frac{1}{1+kc_{A0}t}=\frac{1}{1+1.5\bar{t}}=\frac{1}{1+1.5\times4.5}=0.129\Rightarrow x_A=1-0.129=0.871$$

Naloga # 173

Pri preučevanju tokovne slike v pretočnem reaktorskem sistemu so bili z uporabo vzbujevalno-odzivne tehnike (pulzna motnja) izmerjeni naslednji podatki:

t, s	c, mol/L
0.1	0.20
0.2	0.17
1	0.15
2	0.125
5	0.070
10	0.020
30	0.001

oziroma: $c = 0.1733e^{-t/5.6374}$

Kolikšno konverzijo reaktanta A lahko pričakujemo v tem reaktorskem sistemu pri izvajanju irreverzibilne reakcije prvega reda s konstanto reakcijske hitrosti k=0.15 min^{-1}? Rezultat primerjajte s konverzijo, ki bi jo ob identičnem zadrževalnem času dosegli v pretočnem cevnem reaktorju s čepastim tokom.

Rešitev:

$$\int_0^\infty c\,dt = \sum_0^\infty c_i \Delta t_i = 1.012\,(\text{mol min})/\text{L}$$ (za izračun uporabljeno trapezno pravilo)

$$\int_0^\infty t\,c\,dt = \sum_0^\infty t_i\,c_i \Delta t_i = 4.851\,(\text{mol min}^2)/\text{L}$$ (za izračun uporabljeno trapezno pravilo)

$$\bar{t} = \frac{\int_0^\infty t\,c\,dt}{\int_0^\infty c\,dt} = \frac{4.851}{1.012}\,\text{min} = 4.793\,\text{min}$$

$$E(t) = \frac{c(t)}{\int_0^\infty c dt} = \frac{0.1733e^{-t/5.6374}}{1.012} = 0.1712e^{-t/5.6374}$$

Napoved konverzije v preučevanem pretočnem reaktorju:

$$\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}} = \int_0^\infty \left(\frac{c_A}{c_{A0}}\right)_{\text{element}} E(t)dt = \int_0^\infty e^{-kt} E dt = 0.1712 \int_0^\infty e^{-0.15\times t} e^{-t/5.6374} dt$$

Vrednost integrala izračunamo numerično (npr. s pomočjo trapezne ali Simpsonove metode).

Sledi: $\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}} = 0.523 \Rightarrow x_A = 1 - 0.523 = 0.477$

Napoved konverzije v pretočnem cevnem reaktorju s čepastim tokom:

$$\frac{c_A}{c_{A0}} = e^{-k\bar{t}} = e^{-0.15\times 4.793} = 0.487 \Rightarrow x_A = 1 - 0.487 = 0.513$$

Naloga # 174

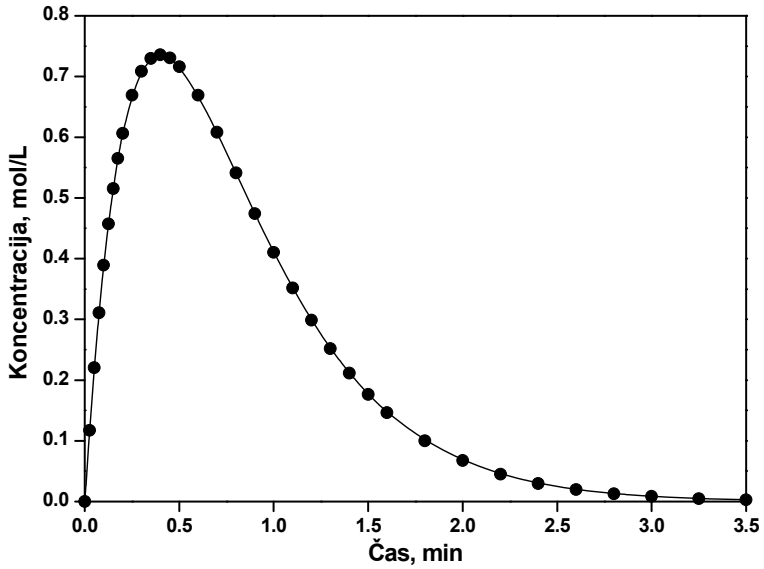
Odziv na pulzno motnjo v pretočnem reaktorju, v katerem izvajamo irreverzibilno reakcijo drugega reda (kc_{A0}=23.75 min^{-1}), je podan z naslednjo zvezo:

$c = 5 \times t \times e^{-2.5 \times t}$ [c]=mol/L, [t]=min

Primerjajte konverzijo reaktanta A v tem reaktorju s konverzijo, ki bi jo dosegli v pretočnem cevnem reaktorju s čepastim tokom in enakim zadrževalnim časom.

Rešitev:

Odziv na pulzno motnjo:



$\int_0^\infty c\,dt = \sum_0^\infty c_i \Delta t_i = 0.799\,(\text{mol min})/\text{L}$ (za izračun uporabljeno trapezno pravilo)

$\int_0^\infty t\,c\,dt = \sum_0^\infty t_i\,c_i \Delta t_i = 0.635\,(\text{mol min}^2)/\text{L}$ (za izračun uporabljeno trapezno pravilo)

$$\bar{t} = \frac{\int_0^\infty t\,c\,dt}{\int_0^\infty c\,dt} = \frac{0.635}{0.799}\,\text{min} = 0.795\,\text{min}$$

$$E(t) = \frac{c(t)}{\int_0^\infty c dt} = \frac{5 \times t \times e^{-2.5 \times t}}{0.799} = 6.258 \times t \times e^{-2.5 \times t}$$

Za irreverzibilno reakcijo drugega reda:

$$\left(-r_A\right) = kc_A^2$$

lahko hitrostno enačbo v integralni obliki (šaržni reaktor) zapišemo v naslednji obliki:

$$\frac{c_A}{c_{A0}} = \frac{1}{1+kc_{A0}t} = \frac{1}{1+23.75t}$$

Napoved konverzije v preučevanem pretočnem reaktorju:

$$\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}} = \int_0^\infty \left(\frac{c_A}{c_{A0}}\right)_{element} E(t)dt = \int_0^\infty \frac{6.258 \times t \times e^{-2.5\times t}}{1+23.75\times t} dt$$

Vrednost integrala izračunamo numerično (npr. s pomočjo trapezne ali Simpsonove metode). Sledi:

$$\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}} = 0.083 \Rightarrow x_A = 1 - 0.083 = 0.917$$

Napoved konverzije v pretočnem cevnem reaktorju s čepastim tokom:

$$\frac{c_A}{c_{A0}} = \frac{1}{1+kc_{A0}t} = \frac{1}{1+23.75\bar{t}} = \frac{1}{1+23.75\times 0.795} = 0.050 \Rightarrow x_A = 1 - 0.050 = 0.950$$

Naloga # 175

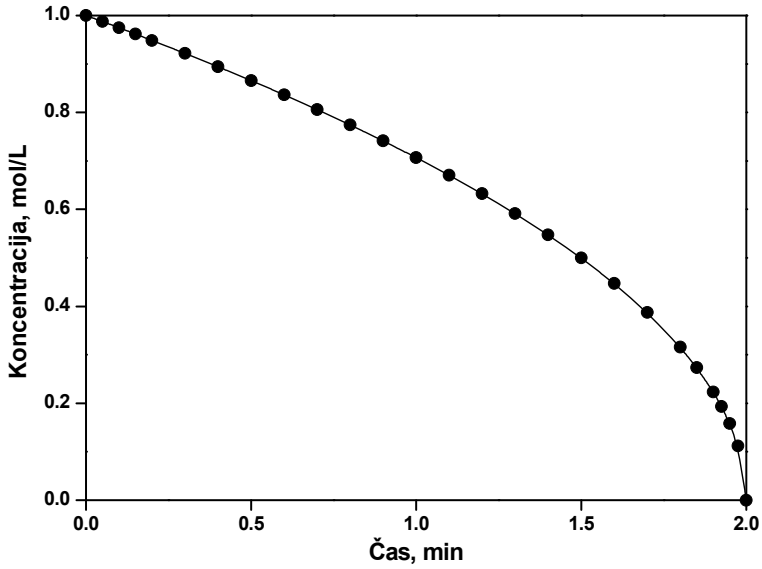
Odziv na pulzno motnjo v pretočnem reaktorju je podan z naslednjo enačbo:

$c = \sqrt{1 - 0.5t}$ [c]=mol/L, [t]=min

V reaktorju izvajamo konsekutivno reakcijo prvega reda: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$, kjer je k_1=1.50 min^{-1} in k_2=0.75 min^{-1}. Primerjajte konverzijo reaktanta A v tem reaktorju s konverzijo, ki bi jo dosegli v pretočnem cevnem reaktorju s čepastim tokom in enakim zadrževalnim časom.

Rešitev:

Odziv na pulzno motnjo:



$$\int_0^\infty c\,dt = \sum_0^\infty c_i \Delta t_i = 1.332\ (\text{mol min})/\text{L}$$ (za izračun uporabljeno trapezno pravilo)

$$\int_0^\infty t\,c\,dt = \sum_0^\infty t_i\, c_i \Delta t_i = 1.064\ (\text{mol min}^2)/\text{L}$$ (za izračun uporabljeno trapezno pravilo)

$$\bar{t} = \frac{\int_0^\infty t\,c\,dt}{\int_0^\infty c\,dt} = \frac{1.064}{1.332}\,\text{min} = 0.799\,\text{min}$$

$$E(t)=\frac{c(t)}{\int_0^\infty c\,dt}=\frac{\sqrt{1-0.5t}}{1.332}=0.751\sqrt{1-0.5t}$$

Izračun konverzije reaktanta A in relativne koncentracije intermediata B v realnem reaktorskem sistemu:

V šaržnem reaktorju veljata naslednji zvezi:

$$\frac{c_A}{c_{A0}}=e^{-k_1\bar{t}} \qquad \text{in} \qquad \frac{c_B}{c_{A0}}=\frac{k_1}{k_1-k_2}\left(e^{-k_2\bar{t}}-e^{-k_1\bar{t}}\right)$$

Odtod:

$$\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}}=\int_0^\infty\left(\frac{c_A}{c_{A0}}\right)_{element}E(t)dt=0.751\int_0^\infty e^{-1.50t}\sqrt{1-0.5t}\,dt$$

$$\frac{\bar{c}_B}{c_{A0}}=\int_0^\infty\left(\frac{c_B}{c_{A0}}\right)_{element}E(t)dt=0.751\int_0^\infty\frac{k_1}{k_1-k_2}\left(e^{-k_2t}-e^{-k_1t}\right)\sqrt{1-0.5t}\,dt=$$

$$=2\times0.751\int_0^\infty\left(e^{-0.75t}-e^{-1.50t}\right)\sqrt{1-0.5t}\,dt$$

Vrednost integralov izračunamo numerično (npr. s pomočjo trapezne ali Simpsonove metode). Sledi:

$$\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}}=0.396\Rightarrow x_A=1-0.396=0.604$$

$$\frac{\bar{c}_B}{c_{A0}}=0.390$$

Idealni cevni reaktor (čepasti tok):

$$\frac{c_A}{c_{A0}}=e^{-k_1\bar{t}}=e^{-1.50\times0.799}=0.302\Rightarrow x_A=1-0.302=0.698$$

$$\frac{c_B}{c_{A0}}=\frac{k_1}{k_1-k_2}\left(e^{-k_2\bar{t}}-e^{-k_1\bar{t}}\right)=\frac{1.50}{1.50-0.75}\left(e^{-0.75\times0.799}-e^{-1.50\times0.799}\right)=0.495$$

Naloga # 176

Odziv na pulzno motnjo v pretočnem reaktorju ($\varepsilon_A = 0$) je podan z naslednjo enačbo:

$c = -1 + \sqrt{10t - t^2}$ $\qquad 0.101 \le t \le 9.899$ $\qquad$ [c]=mol/L, [t]=min

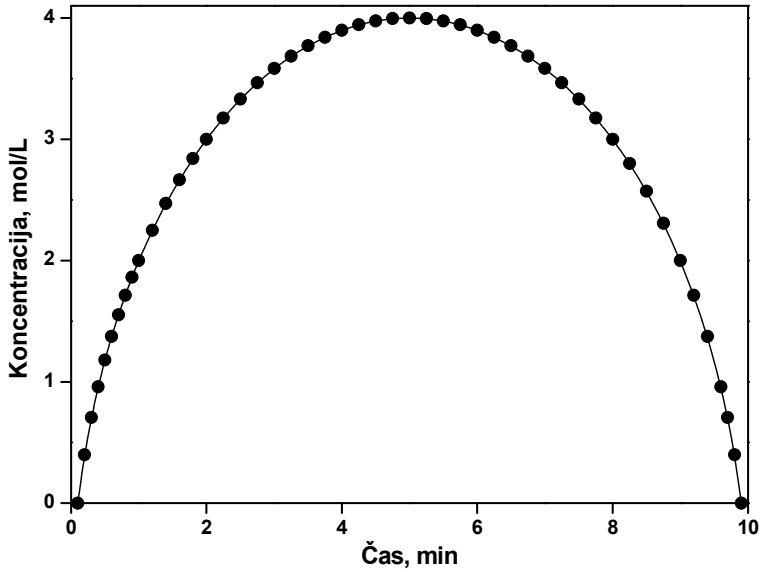
V reaktorju izvajamo reakcijo, katere hitrostna enačba v integralni obliki glasi:

$$\frac{c_A}{c_{A0}} = \frac{1}{1 + 0.2t} \qquad \text{[t]=min}$$

Primerjajte konverzijo reaktanta A v tem reaktorju s konverzijo, ki bi jo dosegli v šaržnem reaktorju z idealnim pomešanjem ob istem reakcijskem času.

Rešitev:

Odziv na pulzno motnjo:



$$\int_{0.101}^{0.9899} c\,dt = \sum_{0.101}^{0.9899} c_i \Delta t_i = 29.32\,(\text{mol min})/\text{L} \qquad \text{(za izračun uporabljeno trapezno pravilo)}$$

$$\int_{0.101}^{0.9899} t\,c\,dt = \sum_{0.101}^{0.9899} t_i\, c_i \Delta t_i = 146.56\,(\text{mol min}^2)/\text{L} \qquad \text{(za izračun uporabljeno trapezno pravilo)}$$

$$\bar{t} = \frac{\int_{0.101}^{0.8988} t\,c\,dt}{\int_{0.101}^{0.9899} c\,dt} = \frac{146.56}{29.32}\,\text{min} = 5.00\,\text{min}$$

$$E(t)=\frac{c(t)}{\int_{0.101}^{0.9899} c\,dt}=\frac{-1+\sqrt{10t-t^2}}{29.32}=0.0341\left(-1+\sqrt{10t-t^2}\right)$$

Izračun konverzije reaktanta A v realnem reaktorskem sistemu:

$$\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}}=\int_{0.101}^{0.9899}\left(\frac{c_A}{c_{A0}}\right)_{element}E(t)dt=0.0341\int_{0.101}^{0.9899}\frac{-1+\sqrt{10t-t^2}}{1+0.2t}dt$$

Vrednost integrala izračunamo numerično (npr. s pomočjo trapezne ali Simpsonove metode). Sledi:

$$\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}}=0.531\Rightarrow x_A=1-0.531=0.469$$

Šaržni reaktor z idealnim pomešanjem fluida:

$$\frac{c_A}{c_{A0}}=\frac{1}{1+0.2t}=\frac{1}{1+0.2\times 5\,\text{min}}=0.500\Rightarrow x_A=1-0.500=0.500$$

Naloga # 177

Irreverzibilno reakcijo drugega reda ($\varepsilon_A = 0$) preučujemo v različnih reaktorskih sistemih z enakim volumnom:

(a) pretočni cevni reaktor (PFR)
(b) pretočni mešalni reaktor (CSTR)
(c) pretočni reaktor, v katerem je odziv na pulzno motnjo podan z naslednjo enačbo:

$$E(t_r) = 4t_r e^{-2t_r} \qquad t_r = t/\bar{t}$$

Primerjajte izstopne relativne koncentracije reaktanta A za različne vrednosti produkta $kc_{A0}\bar{t}$.

Rešitev:

a) pretočni cevni reaktor (PFR):

$$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}} = k\bar{t}$$

$$\frac{c_{A0}}{c_A} - 1 = kc_{A0}\bar{t}$$

$$\frac{c_{A0}}{c_A} = 1 + kc_{A0}\bar{t}$$

$$\frac{c_A}{c_{A0}} = \frac{1}{1 + kc_{A0}\bar{t}}$$

b) pretočni mešalni reaktor (CSTR):

$$\bar{t} = \frac{c_{A0} - c_A}{kc_A^2}$$

$$kc_A^2\bar{t} = c_{A0} - c_A$$

$$k\bar{t} = \frac{c_{A0}}{c_A^2} - \frac{1}{c_A}$$

$$kc_{A0}\bar{t} = \frac{c_{A0}^2}{c_A^2} - \frac{c_{A0}}{c_A}$$

$$kc_{A0}\bar{t} = \frac{1}{f^2} - \frac{1}{f} \qquad f = \frac{c_A}{c_{A0}}$$

$$kc_{A0}\bar{t} \times f^2 + f - 1 = 0$$

c) realni pretočni reaktor:

$$\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}} = \int_0^\infty \left(\frac{c_A}{c_{A0}}\right)_{element} E(t_r)dt_r = \int_0^\infty \frac{4t_r e^{-2t_r}}{1 + kc_{A0}\bar{t}t_r} dt_r$$

Vrednosti $\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}}$ izračunamo numerično (npr. s pomočjo trapezne ali Simpsonove metode).

$kc_{A0}\bar{t}$, /	$\frac{c_A}{c_{A0}}$, /		
	PFR	CSTR	Realni reaktor
5	0.1667	0.3583	0.2328
10	0.0909	0.2702	0.1405
40	0.0244	0.1461	0.0438
100	0.0099	0.0951	0.0188
1000	0.0010	0.0311	0.0020

Naloga # 178

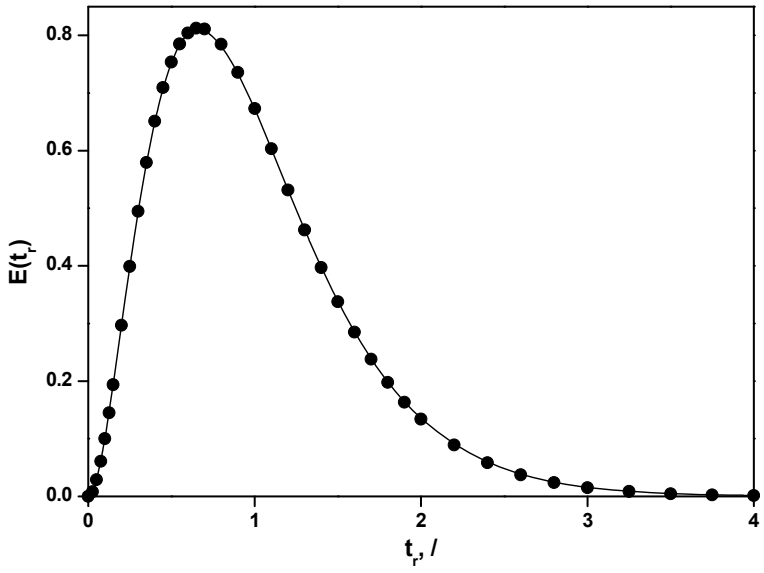
Odziv na pulzno motnjo v pretočnem reaktorju, v katerem izvajamo irreverzibilno reakcijo drugega reda (kc_{A0}=1.50 min^{-1}, $\bar{t} = 3$ min), je podan z naslednjo zvezo:

$$E(t_r) = 24.63 t_r^2 e^{-3(t_r+0.2)} \qquad t_r = t/\bar{t}$$

Primerjajte konverzijo reaktanta A v tem reaktorju s konverzijo, ki bi jo dosegli v seriji N zaporedno vezanih pretočnih mešalnih reaktorjev z isto varianco in povprečnim zadrževalnim časom.

Rešitev:

Odziv na pulzno motnjo:



a) realni reaktorski sistem:

$$\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}} = \int_0^\infty \left(\frac{c_A}{c_{A0}}\right)_{element} E(t_r)\,dt_r = \int_0^\infty \frac{E(t_r)}{1 + kc_{A0}\bar{t}t_r}\,dt_r = \int_0^\infty \frac{24.63 t_r^2 e^{-3(t_r+0.2)}}{1+4.5t_r}\,dt_r$$

Vrednost $\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}}$ izračunamo numerično (npr. s pomočjo trapezne ali Simpsonove metode).

Sledi: $\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}} = 0.226 \Rightarrow x_A = 1 - 0.226 = 0.774$

b) serija N zaporedno vezanih pretočnih mešalnih reaktorjev:

Varianco, ki je funkcija t_r, izračunamo s pomočjo naslednjega izraza:

$$\sigma^2(t_r) = \int_0^\infty (t_r - 1)^2 E(t_r) dt_r$$

V tem primeru velja: $\sigma^2(t_r) = 24.63 \int_0^\infty (t_r - 1)^2 t_r^2 e^{-3(t_r + 0.2)} dt_r = 0.334$

Število CSTR reaktorjev v seriji: $N = \frac{1}{\sigma^2(t_r)} = \frac{1}{0.334} = 2.994 \cong 3$

$\bar{t}_N = 3\,\text{min} \Rightarrow \bar{t}_1 = \bar{t}_2 = \bar{t}_3 = 1\,\text{min}$

Za prvi reaktor v seriji velja naslednja zveza (glejte nalogo št. 177):

$$kc_{A0}\bar{t}_1 = \frac{1}{f_1^2} - \frac{1}{f_1} \qquad f_1 = \frac{c_{A1}}{c_{A0}}$$

oziroma

$$1 = f_1 + kc_{A0}\bar{t}_1 f_1^2 = f_1 + 1.5 f_1^2$$

Snovna bilanca za drugi in tretji reaktor v seriji:

$$f_1 = f_2 + kc_{A0}\bar{t}_2 f_2^2 = f_2 + 1.5 f_2^2$$

$$f_2 = f_3 + kc_{A0}\bar{t}_3 f_3^2 = f_3 + 1.5 f_3^2$$

Odtod:

$$f_1 = \frac{c_{A1}}{c_{A0}} = 0.549 \Rightarrow x_{A1} = 1 - 0.549 = 0.451$$

$$f_2 = \frac{c_{A2}}{c_{A0}} = 0.357 \Rightarrow x_{A2} = 1 - 0.357 = 0.643$$

$$f_3 = \frac{c_{A3}}{c_{A0}} = 0.258 \Rightarrow x_{A1} = 1 - 0.258 = 0.742$$

Naloga # 179

Odziv na pulzno motnjo v pretočnem reaktorju ($\varepsilon_A = 0$) je podan z naslednjo enačbo:

$c = 1 - 0.25t^2$ [c]=mol/L, [t]=min

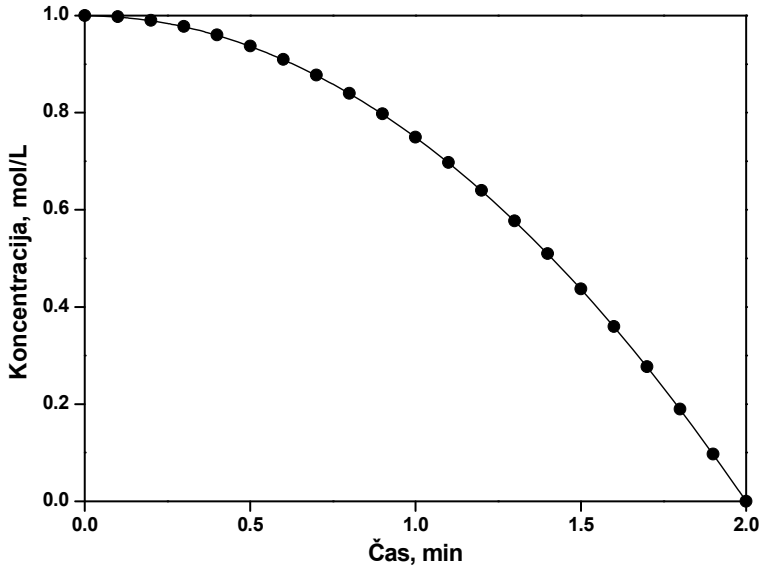
V reaktorju izvajamo reverzibilno reakcijo prvega reda $A \leftrightarrow R$ (c_{A0}=1 mol/L, c_{R0}=0), katere hitrostna enačba glasi:

$$(-r_A) = -\frac{dc_A}{dt} = 3.2\left[c_A - \frac{c_{A0} - c_A}{4}\right] \qquad \left[\frac{\text{mol}}{\text{L min}}\right]$$

Primerjajte konverzijo reaktanta A v tem reaktorju s konverzijo, ki bi jo dosegli v pretočnem cevnem reaktorju s čepastim tokom ob identičnem zadrževalnem času.

Rešitev:

Odziv na pulzno motnjo:



$$\int_0^2 c\,dt = \sum_0^2 c_i \Delta t_i = 1.333\,(\text{mol min})/\text{L}$$ (za izračun uporabljeno trapezno pravilo)

$$\int_0^2 t\,c\,dt = \sum_0^2 t_i\,c_i \Delta t_i = 0.998\,(\text{mol min}^2)/\text{L}$$ (za izračun uporabljeno trapezno pravilo)

$$\bar{t} = \frac{\int_0^2 t\,c\,dt}{\int_0^2 c\,dt} = \frac{0.998}{1.333}\,\text{min} = 0.749\,\text{min}$$

$$E(t)=\frac{c(t)}{\int_0^\infty c\,dt}=\frac{1-0.25t^2}{1.333}=0.749\left(1-0.25t^2\right)$$

Reverzibilna reakcija prvega reda:

$$\left(-r_A\right)=-\frac{dc_A}{dt}=3.2\left[c_A-\frac{c_{A0}-c_A}{4}\right]$$

k_1=3.2 min^{-1}, $k_2=k_1/K$=(3.2 min^{-1})/4=0.8 min^{-1}

$$K=\frac{k_1}{k_2}=\frac{c_{A0}-c_{AR}}{c_{AR}}=4\Rightarrow c_{AR}=0.2\text{mol/L}, x_{AR}=0.80$$

Integralna oblika hitrostne enačbe:

$$\ln\frac{c_{A0}-c_{AR}}{c_A-c_{AR}}=\left(k_1+k_2\right)t \qquad \text{oziroma} \qquad \frac{c_A}{c_{A0}}=1-x_{AR}+x_{AR}e^{-(k_1+k_2)t}=0.2+0.8e^{-4t}$$

Izračun konverzije reaktanta A v realnem reaktorskem sistemu:

$$\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}}=\int_0^2\left(\frac{c_A}{c_{A0}}\right)_{\text{element}}E(t)dt=0.749\int_0^2\left(0.2+0.8e^{-4t}\right)\left(1-0.25t^2\right)dt$$

Vrednost integrala izračunamo numerično (npr. s pomočjo trapezne ali Simpsonove metode). Sledi:

$$\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}}=0.347\Rightarrow x_A=1-0.347=0.653$$

Pretočni cevni reaktor s čepastim tokom:

$$\frac{c_A}{c_{A0}}=0.2+0.8e^{-4\bar{t}}=0.2+0.8e^{-4\times0.749}=0.240\Rightarrow x_A=1-0.240=0.760$$

Naloga # 180

Reverzibilno reakcijo prvega reda $A \leftrightarrow R$, katere hitrostna enačba glasi:

$$\left(-r_A\right) = -\frac{dc_A}{dt} = 0.25\left(c_A - \frac{1-c_A}{8}\right),$$

smo izvajali v šaržnem reaktorju ($\varepsilon_A = 0$) in izmerili podatke, podane v prvih dveh kolonah v spodnji tabeli:

t, min	c_A/c_{A0}, /	E(t), /	$(c_A/c_{A0})\times E(t)$, /
0	1.00	0	0
1	0.8029	0.0307	0.0247
2	0.6758	0.1103	0.0745
3	0.5881	0.1670	0.0982
4	0.5250	0.1782	0.0936
5	0.4780	0.1564	0.0748
6	0.4421	0.1214	0.0537
7	0.4143	0.0866	0.0359
8	0.3923	0.0581	0.0228
9	0.3749	0.0372	0.0140
10	0.3609	0.0229	0.0083
11	0.3495	0.0137	0.0048
12	0.3403	0.0080	0.0027
13	0.3327	0.0046	0.0015
14	0.3265	0.0026	0.0008
15	0.3214	0.0014	0.0005
16	0.3172	0.00077	0.0002
17	0.3137	0.00042	0.0001
18	0.3109	0.00022	0.00007
19	0.3085	0.00012	0.00004
20	0.3065	0.00006	0.00002

Starostna porazdelitev zadrževalnih časov (E-krivulja) za pretočni reaktor, v katerem želimo izvajati zadevno reverzibilno reakcijo, je podana v tretji koloni gornje tabele. Izračunajte konverzijo reaktanta A v tem reaktorju.

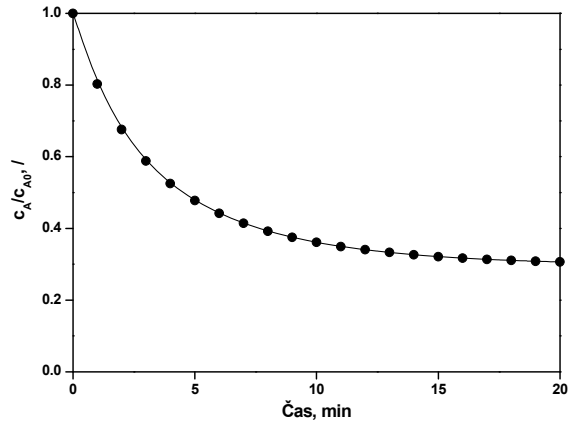
Rešitev:

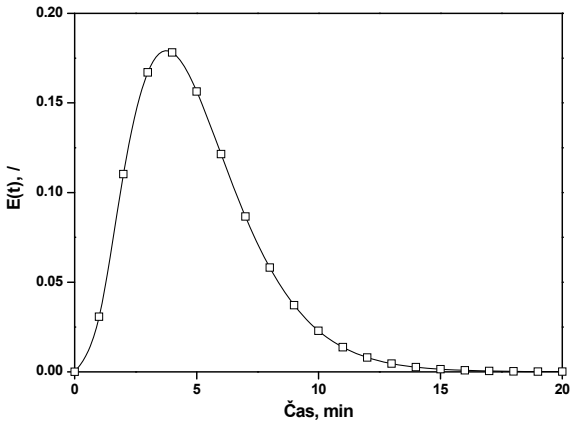
V pretočnem reaktorskem sistemu konverzijo reaktanta A izračunamo s pomočjo naslednjega izraza:

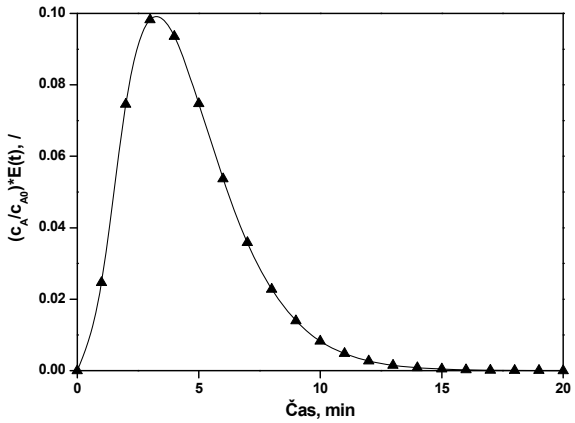
$$\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}} = \int_0^{20} \left(\frac{c_A}{c_{A0}}\right)_{\text{šaržni reaktor}} E(t)dt$$

Najprej za različne vrednosti reakcijskega časa izračunamo pripadajoče vrednosti $(c_A/c_{A0})\times E(t)$. Le-te so podane v četrti koloni gornje tabele. Nato vrednost integrala

izračunamo numerično s pomočjo trapezne metode.







Sledi:

$$\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}} = 0.511 \Rightarrow x_A = 1 - 0.511 = 0.489$$

Naloga # 181

Hitrostna enačba za disociacijo dušikove (V) kisline glasi:

$$-\frac{dc_{HNO_3}}{dt}=\frac{0.32c_{HNO_3}^2}{3.8c_{HNO_3,0}-2.8c_{HNO_3}} \qquad \left[\frac{mol}{L\,s}\right]$$

Reakcijo želimo voditi v pretočnem reaktorju ($\varepsilon_A = 0$), v katerem ima odziv na pulzno motnjo naslednjo obliko:

$$c=\begin{cases}0.5t & 0\le t\le 4\\ 0 & t>4\end{cases} \qquad [c]=\text{mol}/\text{L}$$

Izračunajte konverzijo dušikove (V) kisline.

Rešitev:

$$\int_0^4 c\,dt = 0.5\int_0^4 t\,dt = \frac{1}{2}\frac{1}{2}t^2\Big|_0^4 = 4\,(\text{mol min})/\text{L}$$

$$\int_0^4 t\,c\,dt = 0.5\int_0^4 t^2 dt = \frac{1}{2}\frac{1}{3}t^3\Big|_0^4 = 10.67\,(\text{mol min}^2)/\text{L}$$

$$\bar{t}=\frac{\int_0^{80} t\,c\,dt}{\int_0^{80} c\,dt}=\frac{10.67}{4}\,\text{min}=2.67\,\text{min}$$

$$E(t)=\frac{c(t)}{\int_0^{80} c\,dt}=\frac{0.5t}{4}=0.125t \qquad 0\le t\le 4$$

Integralna oblika hitrostne enačbe:

$$-\frac{dc_{HNO_3}}{dt}=\frac{0.32c_{HNO_3}^2}{3.8c_{HNO_3,0}-2.8c_{HNO_3}}$$

$$-\frac{11.875c_{HNO_3,0}-8.75c_{HNO_3}}{c_{HNO_3}^2}dc_{HNO_3}=dt$$

$$-11.875 c_{HNO_3,0} \int_{c_{HNO_3,0}}^{c_{HNO_3}} \frac{dc_{HNO_3}}{c_{HNO_3}^2} + 8.75 \int_{c_{HNO_3,0}}^{c_{HNO_3}} \frac{dc_{HNO_3}}{c_{HNO_3}} = t$$

$$11.875\left(\frac{c_{HNO_3,0}}{c_{HNO_3}} - 1\right) - 8.75 \ln \frac{c_{HNO_3,0}}{c_{HNO_3}} = t$$

V pretočnem reaktorskem sistemu konverzijo dušikove (V) kisline izračunamo s pomočjo naslednjega izraza:

$$\frac{\bar{c}_{HNO_3}}{c_{HNO_3,0}} = \int_0^4 \left(\frac{c_{HNO_3}}{c_{HNO_3,0}}\right)_{element} E(t)dt$$

$\frac{c_{HNO_3}}{c_{HNO_3,0}}$, /	t, min	E(t), /	$\frac{c_{HNO_3}}{c_{HNO_3,0}} \times E(t)$, /
1	0	0	0
0.95	0.1762	0.0220	0.0209
0.9	0.3975	0.0497	0.0447
0.85	0.6736	0.0842	0.0716
0.8	1.0162	0.1270	0.1016
0.75	1.4411	0.1801	0.1351
0.7	1.9684	0.2461	0.1722
0.65	2.6249	0.3281	0.2138
0.6	3.4469	0.4309	0.2585
0.572	3.9976	0.4997	0.2858

Vrednost integrala izračunamo numerično s pomočjo trapezne metode.

Sledi:

$$\frac{\bar{c}_{HNO_3}}{c_{HNO_3,0}} = 0.656 \Rightarrow x_A = 1 - 0.656 = 0.346$$

Naloga # 182

Odziv na pulzno motnjo v pretočnem reaktorju ($\varepsilon_A = 0$) je podan v tabeli:

t, s	c, mol/L	$e^{-0.1153\times t}c(t)$
10	0	0
20	3	0.299
30	5	0.157
40	5	0.050
50	4	0.013
60	2	0.002
70	1	0.0003
80	0	0

Kolikšno konverzijo reaktanta A lahko pričakujemo v tem reaktorju pri izvajanju irreverzibilne reakcije prvega reda, če le-ta v pretočnem mešalnem (CSTR) reaktorju z idealnim pomešanjem fluida ob identičnem zadrževalnem času ($\bar{t}$) znaša 82.18 %?

Rešitev:

$$\int_0^{80} c\,dt = \sum_0^{80} c_i \Delta t = 200\,(\text{mol s})/\text{L}$$ (za izračun uporabljeno trapezno pravilo)

$$\int_0^{80} t\,c\,dt = \sum_0^{80} t_i\,c_i \Delta t = 8000\,(\text{mol s}^2)/\text{L}$$ (za izračun uporabljeno trapezno pravilo)

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{80} t\,c\,dt}{\int_0^{80} c\,dt} = \frac{8000}{200}\,\text{s} = 40\,\text{s}$$

$$E(t) = \frac{c(t)}{\int_0^{80} c\,dt} = \frac{c(t)}{200} = 0.005c(t)$$

Idealni pretočni mešalni reaktor:

$$\frac{c_A}{c_{A0}} = 1 - 0.8218 = 0.1782 = \frac{1}{1+k\bar{t}} = \frac{1}{1+40k} \Rightarrow k = 0.1153\,\text{s}^{-1}$$

Realni pretočni reaktor:

V pretočnem reaktorskem sistemu konverzijo reaktanta A izračunamo s pomočjo naslednjega izraza:

$$\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}} = \int_0^{80} \left(\frac{c_A}{c_{A0}} \right)_{element} E(t)dt = \int_0^{80} e^{-kt} E(t)dt = 0.005 \int_0^{80} e^{-0.1153 \times t} c(t)dt$$

Najprej za različne vrednosti reakcijskega časa izračunamo pripadajoče vrednosti $e^{-0.1153 \times t} c(t)$. Le-te so podane v tretji koloni gornje tabele. Nato vrednost integrala izračunamo numerično s pomočjo trapezne metode.

Sledi:

$$\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}} = 0.026 \Rightarrow x_A = 1 - 0.026 = 0.974$$

Naloga # 183

Ob predpostavki, da lahko starostno porazdelitev zadrževalnih časov v reaktorju, v katerem idealna pulzna (δ) motnja rezultira v odziv, predstavljen v spodnji tabeli, dobro popišemo z disperzijskim modelom, izračunajte vrednost disperzijskega števila, $D_L/(uL)$.

t, min	c, g/L
0	0
5	3
10	5
15	5
20	4
25	2
30	1
35	0

Rešitev:

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^\infty t^2 c\,dt}{\int_0^\infty c\,dt} - \bar{t}^2 \cong \frac{\sum t_i^2 c_i \Delta t_i}{\sum c_i \Delta t_i} - \left(\frac{\sum t_i c_i \Delta t_i}{\sum c_i \Delta t_i} \right)^2$$

V tem primeru velja: $\sigma^2 = \frac{\sum t_i^2 c_i \Delta t}{\sum c_i \Delta t} - \left(\frac{\sum t_i c_i \Delta t}{\sum c_i \Delta t} \right)^2 = \frac{\sum t_i^2 c_i}{\sum c_i} - \left(\frac{\sum t_i c_i}{\sum c_i} \right)^2$

$$\sum c_i = (3+5+5+4+2+1)\,g/L = 20\,g/L$$

$$\sum t_i c_i = \left[(5\times 3)+(10\times 5)+\ldots+(30\times 1)\right](g\,min)/L = 300\,(g\,min)/L$$

$$\sum t_i^2 c_i = \left[(25\times 3)+(100\times 5)+\ldots+(900\times 1)\right](g\,min^2)/L = 5450\,(g\,min^2)/L$$

$$\sigma^2 = \left[\frac{5450}{20} - \left(\frac{300}{20} \right)^2 \right] min^2 = 47.5\,min^2$$

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} = \frac{47.5}{15^2} = 0.211$$

$$\sigma_\theta^2 = 0.211 = 2\frac{D_L}{uL} - 2\left(\frac{D_L}{uL}\right)^2 \left(1 - e^{-\frac{uL}{D_L}} \right)$$

Vrednost disperzijskega števila, $D_L/(uL)$, določimo numerično (npr. z uporabo metode bisekcije).

Sledi: $\frac{D_L}{uL} = 0.120$

Naloga # 184

Topnost kisika v vodi pri sobni temperaturi (T=20° C) je c^*=8 mg/L, koeficient snovnega prenosa znaša k_La=0.1 s^{-1}, volumen šaržnega reaktorja pa V=10 L (konst.). Izračunajte čas, v katerem dosežemo 90 %-no nasičenje s kisikom (0.9×c^*), če je začetna koncentracija kisika v vodi enaka nič. Ocenite snovni tok: a) na začetku (c=0) in b) na koncu procesa (c=0.9×c^*).

Rešitev:

Snovna bilanca za kisik, raztopljen v vodi:

akumulacija = vtok – iztok ± reakcija ± snovni transport

$$\frac{d(V\times c)}{dt} = V\frac{dc}{dt} + c\underbrace{\frac{dV}{dt}}_{0} = k_La\left(c^* - c\right)V$$

$$\int_0^{0.9\times c^*} \frac{dc}{\left(c^* - c\right)} = k_La\int_0^t dt$$

$$-\ln\frac{\left(c^* - 0.9\times c^*\right)}{c^*} = k_La\times t$$

$$-\ln 0.1 = k_La\times t$$

$$t = \frac{-\ln 0.1}{k_La} = -\frac{-2.3}{0.1\,s^{-1}} = 23\,s$$

a) snovni tok na začetku (c=0):

$$\dot{w} = k_La\left(c^* - c\right) = 0.1\,s^{-1}\times 8\,mg/L = 0.8\,mg/(L\,s)$$

b) Snovni tok na koncu (c=0.9×c^*):

$$\dot{w} = k_La\left(c^* - c\right) = 0.1\,s^{-1}\times 0.1\times 8\,mg/L = 0.08\,mg/(L\,s)$$

S časom, ko se voda v reaktorju nasičuje s kisikom, se potencial manjša, zato je snovni tok v drugem primeru 10-krat manjši.

Naloga # 185

Ribice v akvariju porabljajo kisik s hitrostjo $r_{O_2} = 1\,\mathrm{mg/(L\,s)}$. Minimalna koncentracija raztopljenega kisika v vodi, ki še omogoča njihovo preživetje, je c=2 mg/L. Izračunajte koeficient snovnega prenosa k_La, ki ga mora zagotavljati sistem za dovajanje kisika, da ribice še živijo. Ravnotežna koncentracija raztopljenega kisika v vodi pri sobni temperaturi (T=20° C) znaša c^*=8 mg/L.

Rešitev:

V stacionarnem stanju velja:

$$k_L a\left(c^* - c\right)V = r_{O_2} V$$

Odtod:

$$k_L a = \frac{r_{O_2}}{\left(c^* - c\right)} = \frac{1\,\mathrm{mg/(L\,s)}}{(8-2)\,\mathrm{mg/L}} = \frac{1}{6}\,\mathrm{s^{-1}} = 0.167\,\mathrm{s^{-1}}$$

Naloga # 186

Heterogeno katalizirana razgradnja reaktanta A, ki jo lahko opredelimo kot irreverzibilno reakcijo prvega reda, je bila preučevana v pretočnem cevnem reaktorju, napolnjenim s strnjenim slojem katalizatorja (d_P=2.4 mm, $D_{eff}=5\cdot10^{-5}$ $m^3/(h\ m_{cat.})$). Reakcija v sistemu plin-trdno je bila vodena pri T=336^o C in $P_{tot.}$=1.0 bar. Pri vstopni koncentraciji c_{A0}=20 mol/m^3 reakcijska hitrost znaša $(-r_A)=10^5\,\mathrm{mol}/(m^3_{cat.}\,h)$. Koeficient snovnega prenosa plin-trdno je enak k_g=300 $m^3/(h\ m^2_{cat.})$.

a) Ali zunanji snovni transport bistveno vpliva na preučevano reakcijo?
b) Ali notranji snovni upor (difuzija reaktanta v porah katalizatorja) bistveno vpliva na izmerjeno hitrost reakcije?

Rešitev:

a) Vpliv zunanjega snovnega transporta na izmerjeno hitrost reakcije ocenimo z izračunom razmerja:

$$\frac{\text{reakcijska hitrost v celotnem katalitskem zrnu}}{\text{hitrost snovnega prenosa v filmu plina okrog delca katalizatorja}} =$$

$$= \frac{kV_P}{k_g S_P} = \frac{\dfrac{(-r_A)}{c_{A0}}\dfrac{\pi d_p^3}{6}}{k_g \pi d_p^2} = \frac{(-r_A)}{c_{A0}k_g}\frac{d_P}{6} = \frac{10^5\,\dfrac{\mathrm{mol}}{m^3_{cat.}\,h}}{20\,\dfrac{\mathrm{mol}}{m^3}\times 300\,\dfrac{m^3}{m^2_{cat.}\,h}}\times\frac{2.4\cdot10^{-3}\mathrm{m}}{6} = \frac{1}{150}$$

Ker je to razmerje precej manjše od 1, lahko zaključimo, da zunanji snovni transport ne vpliva na kinetiko zadevne reakcije.

b) Vpliv notranjega snovnega prenosa na hitrost preučevane reakcije ocenimo z izračunom naslednjega razmerja:

$$\frac{(-r_A)L^2}{D_{eff}c_{A0}}, \text{ kjer je } L=\frac{d_P}{6}=\frac{2.4\cdot10^{-3}\mathrm{m}}{6}=4\cdot10^{-4}\mathrm{m}$$

$$\text{Sledi: } \frac{(-r_A)L^2}{D_{eff}c_{A0}} = \frac{10^5\,\dfrac{\mathrm{mol}}{m^3_{cat.}\,h}\times\left(4\cdot10^{-4}\mathrm{m_{cat.}}\right)^2}{5\cdot10^{-5}\,\dfrac{m^3}{h\,m_{cat.}}\times 20\,\dfrac{\mathrm{mol}}{m^3}} = 16$$

Ker je to razmerje dosti večje od 1, sledi, da notranji snovni transport bistveno vpliva na hitrost katalitske razgradnje reaktanta A.

Naloga # 187

Heterogeno katalizirana reakcija $A \rightarrow 4R$ poteka pri celokupnem tlaku $P_{tot.}$=3.2 bar in T=117° C v pretočnem cevnem reaktorju, v katerem se v strnjenem sloju nahaja $m_{cat.}$=0.01 kg katalizatorja. V reaktor smo uvajali bodisi nezreagiran bodisi delno zreagiran reaktant A s pretokom plinske faze Φ_{v0}=20 L/h. Pri poskusih so bili izmerjeni naslednji podatki:

Poskus	1	2	3	4
$c_{A,vstop,}$ mol/L	0.100	0.080	0.060	0.040
$c_{A,izstop,}$ mol/L	0.084	0.070	0.055	0.038

Poiščite hitrostno enačbo, ki določa to reakcijo.

Rešitev:

Ker največja sprememba med $c_{A,vstop}$ in $c_{A,izstop}$ glede na povprečno koncentracijo v reaktorju znaša le okrog 8 % (poskus 1), lahko predpostavimo, da reaktor obratuje diferencialno.

$$c_{A0} = \frac{n_{A0}}{V} = \frac{p_{A0}}{RT} = \frac{3.2\ \text{bar}}{0.082\ \text{L bar}/(\text{mol K}) \times 390.15\ \text{K}} = 0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

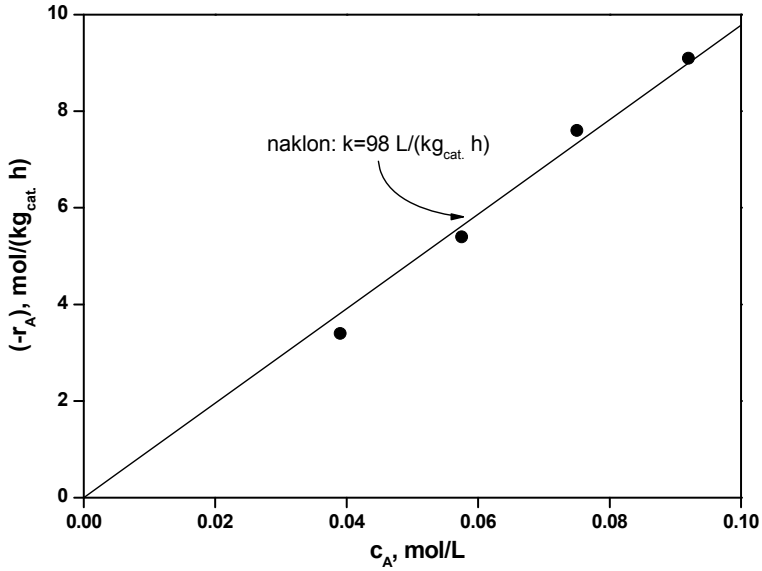
$$F_{A0} = c_{A0}\Phi_{v0} = 0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 20 \frac{\text{L}}{\text{h}} = 2 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$$

$$\varepsilon_A = \frac{4-1}{1} = 3$$

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

$\frac{c_{A,vs}}{c_{A0}}$	$\frac{c_{A,iz}}{c_{A0}}$	$\bar{c}_A$, mol/L	$x_{A,vs} = \frac{1-\frac{c_{A,vs}}{c_{A0}}}{1+\varepsilon_A \frac{c_{A,vs}}{c_{A0}}}$	$x_{A,iz} = \frac{1-\frac{c_{A,iz}}{c_{A0}}}{1+\varepsilon_A \frac{c_{A,iz}}{c_{A0}}}$	$\Delta x_A = x_{A,vs} - x_{A,iz}$	$(-r_A) = \frac{\Delta x_A}{\frac{m_{cat.}}{F_{A0}}}$, $\frac{\text{mol}}{\text{kg}_{cat.}\ \text{h}}$
1	0.84	0.092	$\frac{1-1}{1+3} = 0$	$\frac{1-0.84}{1+3(0.84)} = 0.045$	0.0455	$\frac{0.0455}{\frac{0.01}{2}} = 9.1$
0.8	0.70	0.075	0.0588	0.0968	0.0380	7.6
0.6	0.55	0.0575	0.1429	0.1698	0.0269	5.4
0.4	0.38	0.039	0.2727	0.2897	0.0170	3.4

Narišemo diagram, v katerem na ordinatno os nanašamo reakcijsko hitrost $\left(-\mathrm{r_A}\right)$, na abcisno os pa povprečno koncentracijo reaktanta A ($\overline{\mathrm{c}}_\mathrm{A}$).



Na podlagi linearne odvisnosti v diagramu lahko zaključimo, da je preučevana reakcija prvega reda. Sledi:

$$\left(-\mathrm{r_A}\right)=-\frac{1}{\mathrm{m_{cat.}}}\frac{\mathrm{dn_A}}{\mathrm{dt}}=\left(98\frac{\mathrm{L}}{\mathrm{kg_{cat.}\,h}}\right)\mathrm{c_A}$$

Naloga # 188

Heterogeno katalizirana reakcija $A \rightarrow 4R$ poteka v plinski fazi pri celokupnem tlaku $P_{tot.}$=3.2 bar in T=117° C v pretočnem cevnem reaktorju s strnjenim slojem katalizatorja. V reaktor konstantno doteka čist in nezreagiran reaktant A s pretokom Φ_{v0}=20 L/h. Koncentracija reaktanta A ob izstopu iz reaktorskega sistema je bila izmerjena pri različnih zatehtah katalizatorja:

Poskus	1	2	3	4	5
$m_{cat.}$, kg	0.020	0.040	0.080	0.120	0.160
$c_{A,izstop}$, mol/L	0.074	0.060	0.044	0.035	0.029

a) Z integralno metodo poiščite hitrostno enačbo reakcije.
b) Določite hitrostno enačbo z diferencialno metodo.

Rešitev:

a) integralna metoda:

Iz predhodne naloge lahko privzamemo naslednje podatke:

c_{A0}=0.1 mol/L
F_{A0}=2 mol/h
ε_A=3

$$\frac{m_{cat.}}{F_{A0}} = \int_{x_A=0}^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)}$$

Predpostavimo, da je reakcija prvega reda. Sledi:

$$\frac{m_{cat.}}{F_{A0}} = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{kc_A} = \frac{1}{kc_{A0}} \int_0^{x_A} \frac{1+\varepsilon_A x_A}{1-x_A} dx_A \qquad (1)$$

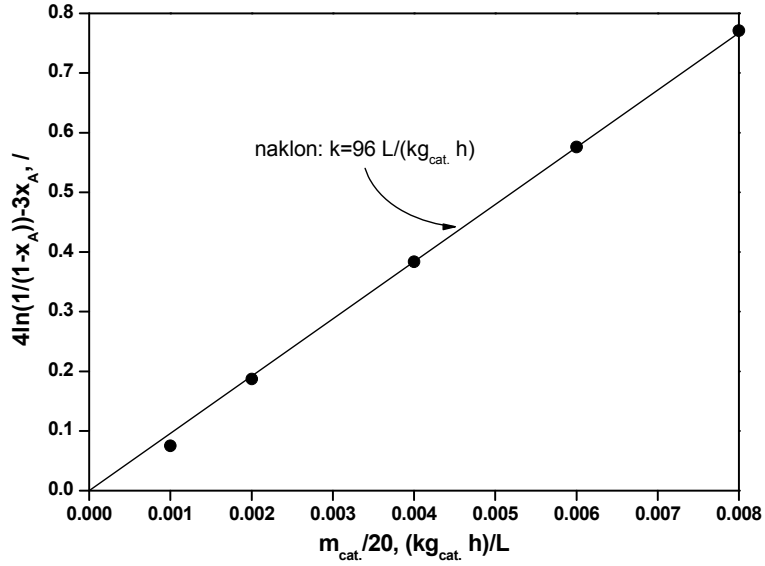
Integral rešimo s pomočjo obrazcev v matematičnem priročniku. Sledi:

$$k\frac{c_{A0} m_{cat.}}{F_{A0}} = (1+\varepsilon_A)\ln\frac{1}{1-x_A} - \varepsilon_A x_A$$

$$\left(4\ln\frac{1}{1-x_A} - 3x_A\right) = k\left(\frac{m_{cat.}}{20}\right)$$

Z uporabo podatkov iz spodnje tabele skonstruiramo diagram, v katerem na ordinatno os nanašamo $\left(4\ln\frac{1}{1-x_A} - 3x_A\right)$, na abcisno os pa pripadajoče vrednosti $\left(\frac{m_{cat.}}{20}\right)$.

$x_A = \frac{1-\frac{c_A}{c_{A0}}}{1+\varepsilon_A\frac{c_A}{c_{A0}}}$	$4\ln\frac{1}{1-x_A}$	$3x_A$	$4\ln\frac{1}{1-x_A}-3x_A$	$m_{cat.}$, kg	$\frac{m_{cat.}}{20}$, $\frac{kg_{cat.}\ h}{L}$
0.0808	0.3372	0.2424	0.0748	0.02	0.001
0.1429	0.6160	0.4287	0.1873	0.04	0.002
0.2415	1.1080	0.7245	0.3835	0.08	0.004
0.317	1.5268	0.951	0.5758	0.12	0.006
0.379	1.908	1.137	0.771	0.16	0.008



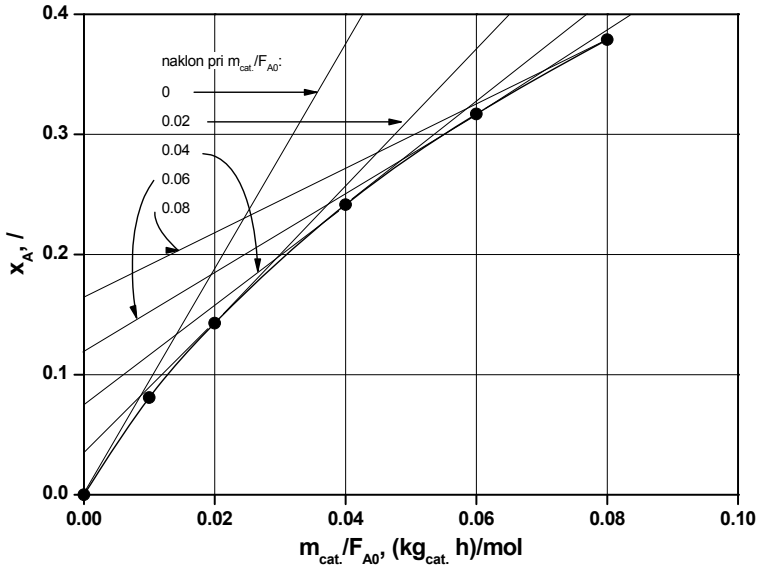
Na osnovi linearne odvisnosti v diagramu lahko zaključimo, da je preučevana reakcija prvega reda. Hitrostna enačba ima tako naslednjo obliko:

$$(-r_A)=\left(96\frac{L}{kg_{cat.}\ h}\right)c_A$$

b) diferencialna metoda:

$$(-r_A)=\frac{dx_A}{d\left(\frac{m_{cat.}}{F_{A0}}\right)}$$

Najprej skonstruiramo diagram, v katerem na ordinatno os nanašamo konverzijo (x_A), na abcisno os pa $\frac{m_{cat.}}{F_{A0}}$.



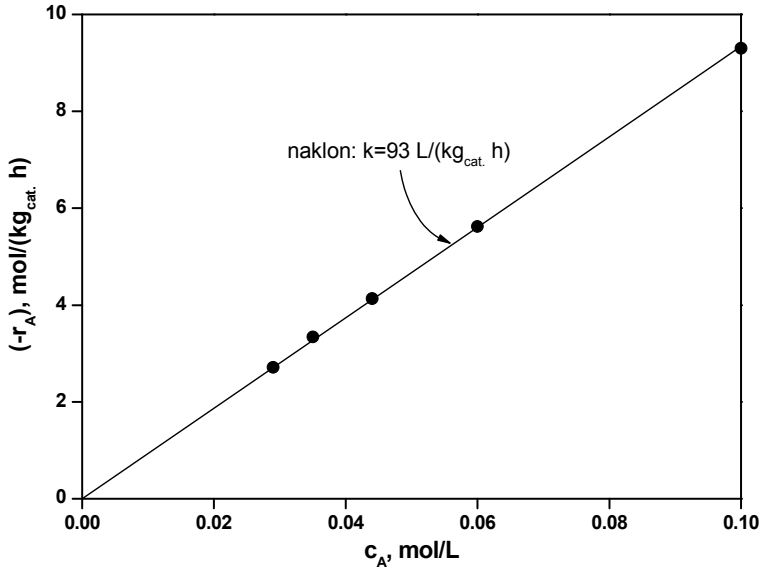
Iz dobljene odvisnosti določimo naklone pri različnih vrednostih $\frac{m_{cat.}}{F_{A0}}$ (in s tem koncentracijah). Nakloni krivulj, ki predstavljajo reakcijsko hitrost $(-r_A)$, so podani v spodnji tabeli.

$m_{cat.}$, kg	$\frac{m_{cat.}}{F_{A0}}, \frac{kg\ h}{mol}$	$\frac{c_{A,iz}}{c_{A0}}$	$x_A = \frac{1-\frac{c_A}{c_{A0}}}{1+\varepsilon_A \frac{c_A}{c_{A0}}}$	$(-r_A) = \frac{dx_A}{d\left(\frac{w}{F_{A0}}\right)}, \frac{mol}{kg_{cat.}\ h}$
0	0	1	0	$\frac{0.4}{0.043} = 9.3$
0.02	0.01	0.74	0.0808	-
0.04	0.02	0.60	0.1429	5.62
0.08	0.04	0.44	0.2415	4.13
0.12	0.06	0.35	0.317	3.34
0.16	0.08	0.29	0.379	2.715

Sedaj skonstruiramo diagram, v katerem na ordinatno os nanašamo reakcijsko hitrost $(-r_A)$, na abcisno os pa c_A.

Na podlagi linearne zveze zaključimo, da je preučevana reakcija prvega reda. Hitrostna enačba ima naslednjo obliko:

$$(-r_A) = \left(93 \frac{L}{kg_{cat.}\ h}\right) c_A$$



Opomba:

Analitična rešitev integrala v enačbi (1):

$$\int_0^{x_A} \frac{1+\varepsilon_A x_A}{1-x_A} dx_A = \underbrace{\int_0^{x_A} \frac{dx_A}{1-x_A}}_{A} + \underbrace{\int_0^{x_A} \frac{\varepsilon_A x_A}{1-x_A} dx_A}_{B}$$

A: $\int \frac{dx_A}{1-x_A} = -\ln(1-x_A)$

B: $\varepsilon_A \int \frac{x_A}{1-x_A} dx_A = -\varepsilon_A \int \frac{1-t}{t} dt = -\varepsilon_A (\ln t - t) = \varepsilon_A \left[(1-x_A) - \ln(1-x_A)\right]$

$$1-x_A = t, x_A = 1-t, dx_A = -dt$$

$$\int_0^{x_A} \frac{1+\varepsilon_A x_A}{1-x_A} dx_A = \left[-\ln(1-x_A) + \varepsilon_A (1-x_A) - \varepsilon_A \ln(1-x_A)\right]\Big|_0^{x_A} =$$

$$= \varepsilon_A (1-x_A) - \varepsilon_A \ln(1-x_A) - \ln(1-x_A) - \varepsilon_A = (1+\varepsilon_A) \ln \frac{1}{1-x_A} - \varepsilon_A x_A$$

Naloga # 189

V pretočnem cevnem reaktorju s strnjenim slojem katalizatorja preučujemo heterogeno kataliziranо reakcijo $A \rightarrow 4R$, katere hitrostna enačba glasi:

$$(-r_A) = \left(96 \frac{L}{kg_{cat.}\, h}\right) c_A \qquad [c_A] = \frac{mol}{L}$$

V reaktor, ki obratuje pri T=117^o C in $P_{tot.}$=3.2 bar, uvajamo čisti reaktant A (c_{A0}=0.1 mol/L) z molsko napajalno hitrostjo F_{A0}=2000 mol/h. Izračunajte maso katalizatorja, potrebno za 35 %-no pretvorbo reaktanta A.

Rešitev:

$$\varepsilon_A = \frac{4-1}{1} = 3$$

$$c_A = c_{A0} \frac{1-x_A}{1+\varepsilon_A x_A} = c_{A0} \frac{1-x_A}{1+3x_A}$$

Snovna bilanca za pretočni cevni reaktor s strnjenim slojem katalizatorja:

$$F_{A0} dx_A = (-r_A) dm_{cat.}$$

$$\frac{m_{cat.}}{F_{A0}} = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)} = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{kc_A} = \frac{1}{kc_{A0}} \int_0^{x_A} \frac{1+\varepsilon_A x_A}{1-x_A} dx_A$$

Integral rešimo s pomočjo tabel v matematičnem priročniku (za analitično rešitev glejte nalogo št. 188). Sledi:

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

$$m_{cat.} = \frac{2000 \frac{mol}{h}}{96 \frac{L}{kg_{cat.}\, h} \times 0.1 \frac{mol}{L}} \times \left[4 \ln \frac{1}{1-0.35} - 3 \times 0.35 \right] = 140\ kg$$

Naloga # 190

V pretočnem cevnem reaktorju s strnjenim slojem katalizatorja preučujemo heterogeno kataliziranо reakcijo $A \rightarrow 4R$. V reaktor, ki obratuje pri T=117^o C in $P_{tot.}$=3.2 bar, uvajamo čisti reaktant A (c_{A0}=0.1 mol/L) z molsko napajalno hitrostjo F_{A0}=2000 mol/h. S poskusi so bili pridobljeni naslednji podatki:

$c_{A,izst}$, mol/L	$(-r_A), \frac{mol}{kg_{cat.}\ h}$
0.032	2.7
0.039	3.4
0.0575	5.4
0.075	7.6
0.092	9.1
0.099	9.5

S pomočjo grafične ali numerične integracije izračunajte maso katalizatorja, potrebno za 35 %-no pretvorbo reaktanta A.

Rešitev:

$$\varepsilon_A = \frac{4-1}{1} = 3$$

$$c_A = c_{A0}\frac{1-x_A}{1+\varepsilon_A x_A} = c_{A0}\frac{1-x_A}{1+3x_A} \Rightarrow x_A = \frac{1-\frac{c_A}{c_{A0}}}{1+3\frac{c_A}{c_{A0}}}$$

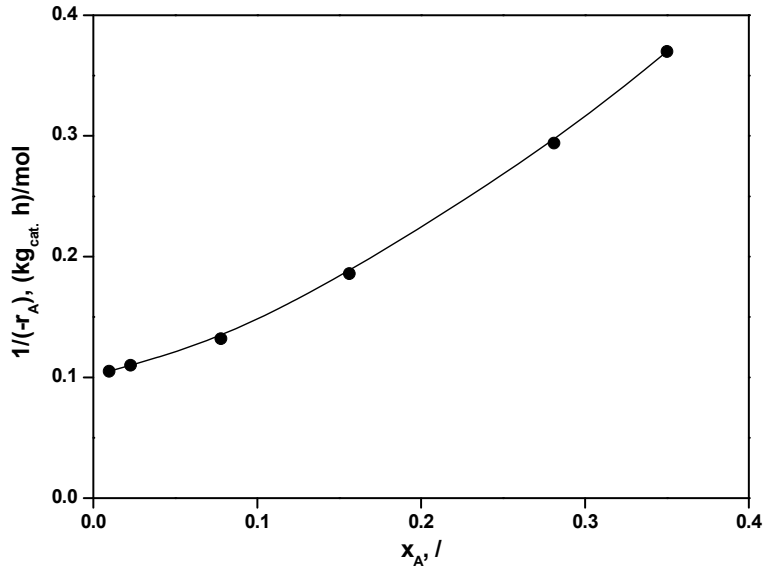
Snovna bilanca za pretočni cevni reaktor s strnjenim slojem katalizatorja:

$$F_{A0}dx_A = (-r_A)dm_{cat.}$$

$$\frac{m_{cat.}}{F_{A0}} = \int_0^{x_A}\frac{dx_A}{(-r_A)} = \int_0^{0.35}\frac{dx_A}{(-r_A)}$$

Podatki, potrebni za izračun vrednosti integrala, so podani v spodnji tabeli in diagramu:

$c_{A,izst}$, mol/L	x_A, /	$(-r_A), \frac{mol}{kg_{cat.}\ h}$	$\frac{1}{(-r_A)}, \frac{kg_{cat.}\ h}{mol}$
0.0317	0.3501	2.7	0.370
0.039	0.2812	3.4	0.294
0.0575	0.1563	5.4	0.186
0.075	0.0778	7.6	0.132
0.092	0.0228	9.1	0.110
0.099	0.0097	9.5	0.105



Vrednost integrala (površina pod krivuljo v gornjem diagramu) določimo s trapezno formulo.

Sledi:

$$\int_0^{0.35} \frac{dx_A}{(-r_A)} \cong \frac{0.370+0.294}{2} \times (0.3501-0.2812) + \frac{0.294+0.186}{2} \times (0.2812-0.1563) +$$

$$+ \frac{0.186+0.132}{2} \times (0.1563-0.0778) + \frac{0.132+0.110}{2} \times (0.0778-0.0228) +$$

$$+ \frac{0.110+0.105}{2} \times (0.0228-0.0097) \cong 0.0734 \frac{kg_{cat.}\ h}{mol}$$

$$m_{cat.} = F_{A0} \int_0^{0.35} \frac{dx_A}{(-r_A)} = 2000 \frac{mol}{h} \times 0.0734 \frac{kg_{cat.}\ h}{mol} \cong 147\ kg$$

Naloga # 191

Heterogeno katalizirana reakcija $A \rightarrow 2B$ je bila preučevana v diferencialnem reaktorju. Pri tem so bili izmerjeni naslednji podatki:

p_A, bar	$(-r_A), \frac{mol}{kg_{cat.}\ h}$	$\sqrt{p_A}, bar^{1/2}$	$\frac{p_A}{(-r_A)}, \frac{bar\ kg_{cat.}\ h}{mol}$	$\sqrt{\frac{p_A}{(-r_A)}}, \left(\frac{bar\ kg_{cat.}\ h}{mol}\right)^{1/2}$
2.0	2.834	1.414	0.706	0.840
1.6	2.699	1.265	0.593	0.770
1.2	2.367	1.095	0.507	0.712
0.8	2.198	0.894	0.364	0.603
0.6	1.986	0.775	0.302	0.550
0.4	1.698	0.632	0.236	0.485
0.2	1.230	0.447	0.163	0.403
0.1	0.864	0.316	0.115	0.340

Ugotovite, če lahko izmerjene podatke popišemo z naslednjima hitrostnima enačbama:

$$(-r_A)_1 = \frac{k_1 p_A}{1 + k_2 p_A} \tag{1}$$

$$(-r_A)_2 = \frac{k_1 p_A}{\left(1 + k_2 \sqrt{p_A}\right)^2} \tag{2}$$

Rešitev:

Hitrostni enačbi linealiziramo:

$$y_1 = \frac{p_A}{(-r_A)_1} = \frac{1}{k_1} + \frac{k_2}{k_1} p_A \tag{1a}$$

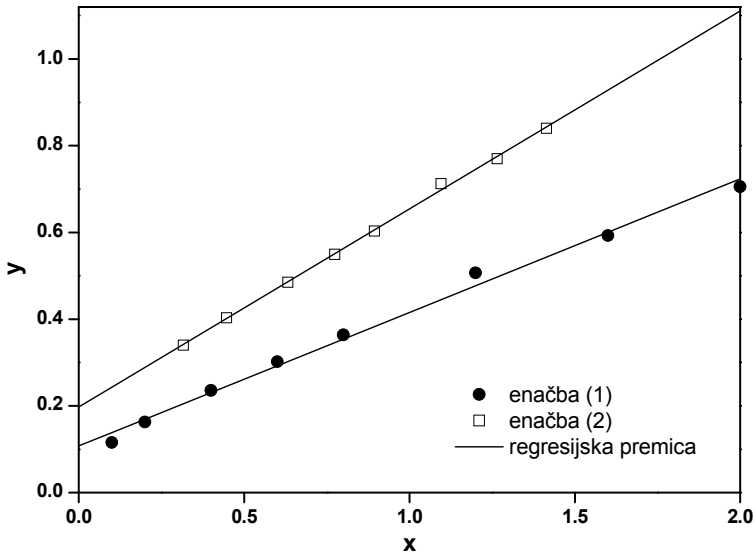
$$y_2 = \sqrt{\frac{p_A}{(-r_A)_2}} = \frac{1}{\sqrt{k_1}} + \frac{k_2}{\sqrt{k_1}} \sqrt{p_A} \tag{2a}$$

Iz diagrama je razvidno, da enačba (2) bolje pokrije eksperimentalne podatke.

$$y_2 = 0.198 + 0.457 \sqrt{p_A}$$

Odtod:

$$k_1 = 25.5 \frac{mol}{kg_{cat.}\ h\ bar} \qquad k_2 = 2.27\ bar^{-1/2}$$


1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
y
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
x
enačba (1)
enačba (2)
regresijska premica

Naloga # 192

Hitrostna enačba neke heterogeno katalizirane reakcije ima naslednjo obliko:

$$(-r_A) = \frac{k_1 p_A \left(p_A - \frac{(-r_A)}{k_2} \right)}{1 + k_3 p_B}$$

S pomočjo poznanih podatkov:

p_A, bar	p_B, bar	$(-r_A), \frac{mol}{g_{cat.}\ h}$
1.5	0.7	1.8863
1.2	1.0	1.2293
0.8	1.0	0.6588

določite vrednosti konstant k_1, k_2 in k_3.

Rešitev:

Hitrostno enačbo najprej zapišemo v eksplicitni obliki:

$$(-r_A) = \frac{k_1 p_A^2}{1 + \frac{k_1}{k_2} p_A + k_3 p_B}$$

in jo nato linearizirамo:

$$\frac{p_A^2}{(-r_A)} = \frac{1 + \frac{k_1}{k_2} p_A + k_3 p_B}{k_1}$$

Vstavimo podatke in dobimo sistem treh linearnih enačb:

$$1.1928 = a + 1.5b + 0.7c$$
$$1.1714 = a + 1.2b + c$$
$$0.9715 = a + 0.8b + c$$

Sledi: a=0.1435, b=0.4998, c=0.4281

Odtod: $k_1 = 6.9686 \frac{mol}{g_{cat.}\ h\ bar^2}$, $k_2 = 2.001 \frac{mol}{g_{cat.}\ h\ bar}$, $k_3 = 2.983\ bar^{-1}$

Naloga # 193

Pri preučevanju heterogeno katalizirane reakcije $2A \rightarrow B$ so bile izmerjene naslednje začetne hitrosti reakcije v odvisnosti od celotnega tlaka:

$P_{tot.}$, bar	$(-r_A)_0, \frac{mol}{g_{cat.}\,min}$	$\frac{P_{tot.}}{\sqrt{(-r_A)_0}}, \left(\frac{bar^2 g_{cat.}\,min}{mol}\right)^{1/2}$	$\sqrt{\frac{P_{tot.}}{(-r_A)_0}}, \left(\frac{bar\, g_{cat.}\,min}{mol}\right)^{1/2}$
2	0.75	2.309	1.633
4	1.24	3.592	1.796
8	1.75	6.047	2.138
10	1.87	7.313	2.312
12	1.96	8.57	2.474

V pretočni cevni reaktor, napolnjen s strnjenim slojem katalizatorja, smo uvajali čisti reaktant A. Ugotovite, če lahko izmerjene podatke popišemo z naslednjima hitrostnima enačbama:

$$(-r_A)_1 = \frac{k_1 p_A^2}{(1 + k_A p_A + k_B p_B)^2} \tag{1}$$

$$(-r_A)_2 = \frac{k_1 p_A}{(1 + k_A p_A + k_B p_B)^2} \tag{2}$$

Rešitev:

Hitrostni enačbi najprej linealiziramo:

$$y_1 = \frac{p_A}{\sqrt{(-r_A)_1}} = a + b p_A + c p_B \tag{1a}$$

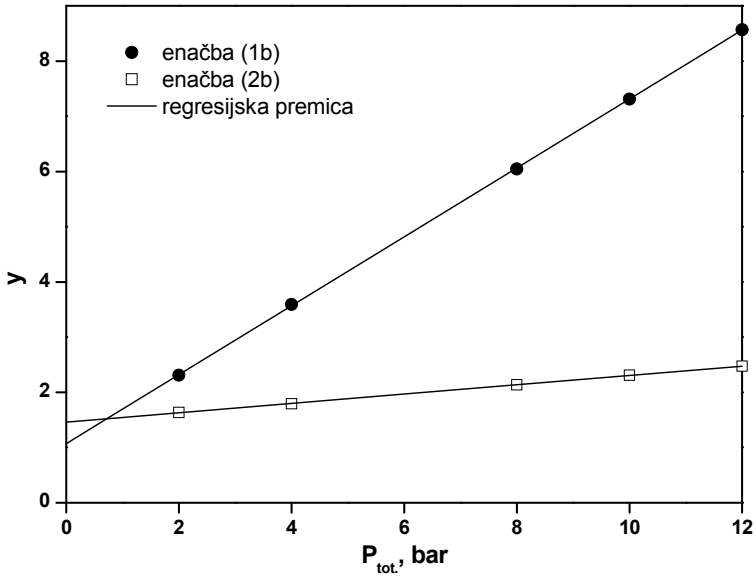
$$y_2 = \sqrt{\frac{p_A}{(-r_A)_2}} = a + b p_A + c p_B \tag{2a}$$

Ker uvajamo v reaktor čisti reaktant A, je $p_{B0}=0$ in zato $p_{A0}=P_{tot.}$. Sledi:

$$y_1' = \frac{P_{tot.}}{\sqrt{(-r_A)_1}} = a + b P_{tot.} \tag{1b}$$

$$y_2' = \sqrt{\frac{P_{tot.}}{(-r_A)_2}} = a + b P_{tot.} \tag{2b}$$

Na spodnjem diagramu vidimo, da obe hitrostni enačbi zadovoljivo popišeta izmerjene podatke. Zato so potrebne dodatne meritve (pri višjih konverzijah reaktanta A), na osnovi katerih bomo lahko sklepali o tem, kateri reakcijski mehanizem je ustreznejši.


enačba (1b)
enačba (2b)
regresijska premica
y
0
2
4
6
8
0
2
4
6
8
10
12
P tot., bar

Naloga # 194

Pri preučevanju heterogeno katalizirane reakcije $A \leftrightarrow B$ v pretočnem cevnem reaktorju s strnjenim slojem katalizatorja so bili izmerjeni naslednji podatki:

p_A, bar	p_B, bar	$(-r_A), \frac{mol}{g_{cat.}\,min}$	$\frac{p_A}{(-r_A)}, \frac{bar\,g_{cat.}\,min}{mol}$
1.6	0	0.123	13.0
1.4	0.2	0.094	14.9
1.2	0.4	0.0722	16.6
1.0	0.6	0.0547	18.3
0.8	0.8	0.0395	20.2
0.6	1.0	0.0272	22.1

Adsorpcija produkta B na površino katalizatorja je zanemarljiva v primerjavi z adsorpcijo reaktanta A. Preverite veljavnost naslednjih reakcijskih mehanizmov: a) hitrost površinske reakcije določa hitrost zginevanja reaktanta A; b) hitrost adsorpcije reaktanta A določa celokupno hitrost reakcije.

Rešitev:

Ustrezni hitrostni enačbi imata naslednjo obliko:

$$\text{a)}\ (-r_A)_1 = k\vartheta_A = \frac{k_1 p_A}{1 + k_2 p_A} \tag{1}$$

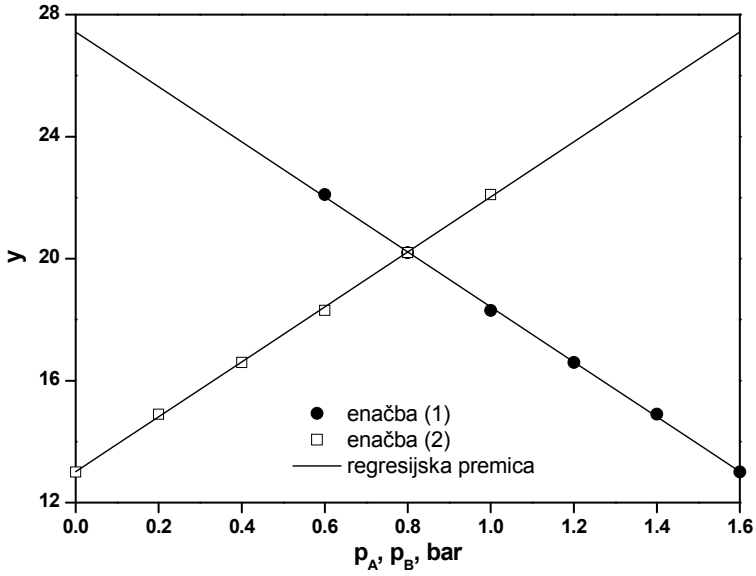
$$\text{b)}\ (-r_A)_2 = k p_A \vartheta_V^* = \frac{k_1 p_A}{1 + k_A p_A^*} = \frac{k_1 p_A}{1 + k_A \frac{p_B}{K}} \tag{2}$$

Enačbi linealiziramo:

$$y_1 = \frac{p_A}{(-r_A)_1} = a + b p_A \tag{1a}$$

$$y_2 = \frac{p_A}{(-r_A)_2} = a + b p_B \tag{2a}$$

Iz spodnjega diagrama vidimo, da je naklon premice, ki predstavlja linealizirano obliko prve hitrostne enačbe, negativen. Na osnovi tega lahko zaključimo, da predpostavka o tem, da hitrost površinske reakcije določa celokupno hitrost reakcije, ne drži. Druga hitrostna enačba, ki temelji na predpostavki, da je celokupna hitrost procesa določena z adsorpcijo reaktanta A na površino katalizatorja, zadovoljivo popiše izmerjene vrednosti.


28
24
20
16
12
y
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4
1.6
p_A, p_B, bar
enačba (1)
enačba (2)
regresijska premica

Naloga # 195

Preverite, če lahko v tabeli navedene podatke:

p_A, bar	$(-r_A), \frac{mol}{g_{cat.}\ min}$	$\sqrt{p_A}, bar^{1/2}$	$\frac{p_A}{(-r_A)}, \frac{bar\ g_{cat.}\ min}{mol}$	$\sqrt{\frac{p_A}{(-r_A)}}, \left(\frac{bar\ g_{cat.}\ min}{mol}\right)^{1/2}$
3.0	0.1502	1.732	19.98	4.47
2.5	0.1438	1.581	17.39	4.17
2.0	0.1363	1.414	14.67	3.83
1.5	0.1261	1.225	11.90	3.45
1.0	0.1111	1.00	9.0	3.00

ki so bili izmerjeni med preučevanjem heterogeno katalizirane reakcije v plinski fazi, popišemo z naslednjimi hitrostnimi enačbami:

$$(-r_A)_1 = \frac{k_1 p_A}{1 + k_2 p_A} \tag{1}$$

$$(-r_A)_2 = \frac{k_1 p_A}{1 + k_2 \sqrt{p_A}} \tag{2}$$

$$(-r_A)_3 = \frac{k_1 p_A}{\left(1 + k_2 \sqrt{p_A}\right)} \tag{3}$$

Rešitev:

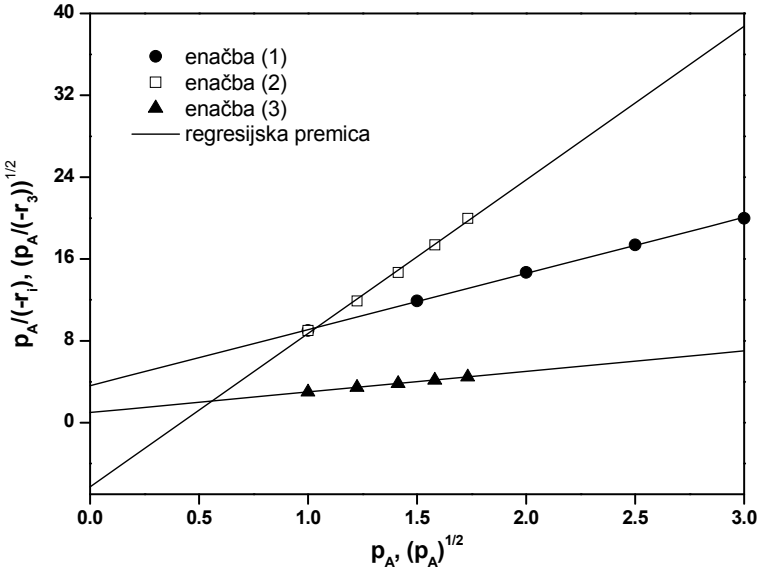
Hitrostne enačbe pretvorimo v linealizirano obliko. Sledi:

$$\frac{p_A}{(-r_A)_1} = \frac{1 + k_2 p_A}{k_1} \tag{1a}$$

$$\frac{p_A}{(-r_A)_2} = \frac{1 + k_2 \sqrt{p_A}}{k_1} \tag{2a}$$

$$\sqrt{\frac{p_A}{(-r_A)_3}} = \frac{1 + k_2 \sqrt{p_A}}{\sqrt{k_1}} \tag{3a}$$

Iz spodnjega diagrama je razvidno, da s hitrostno enačbo #2 ne moremo ustrezno popisati izmerjenih kinetičnih podatkov, saj ta enačba napoveduje negativno vrednost konstante k_1 (negativni odsek na ordinatni osi). Preostali hitrostni enačbi zadovoljivo popišeta eksperimentalne vrednosti.


enačba (1)
enačba (2)
enačba (3)
regresijska premica
40
32
24
16
8
0
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
$p_A/(-r_i)$, $(p_A/(-r_3))^{1/2}$
p_A, $(p_A)^{1/2}$

Naloga # 196

Pri študiju heterogeno katalizirane dehidratacije 1-butanola, za katero se predpostavlja, da je celokupna hitrost zginevanja 1-butanola pogojena s hitrostjo površinske reakcije, so bile izmerjene naslednje začetne hitrosti reakcije v odvisnosti od fugativnosti:

f, mbar	$(-r_A)_0, \frac{mol}{kg_{cat.}\ h}$	$\sqrt{\frac{f}{(-r_A)_0}}, \left(\frac{mbar\ kg_{cat.}\ h}{mol}\right)^{1/2}$
15	0.27	7.45
409	0.51	28.3
676	0.76	29.8
1653	0.76	46.6
3370	0.52	80.5

Hitrostna enačba za to reakcijo ima naslednjo obliko:

$$(-r_A)_0 = \frac{k_1 f}{(1+k_2 f)^2}$$

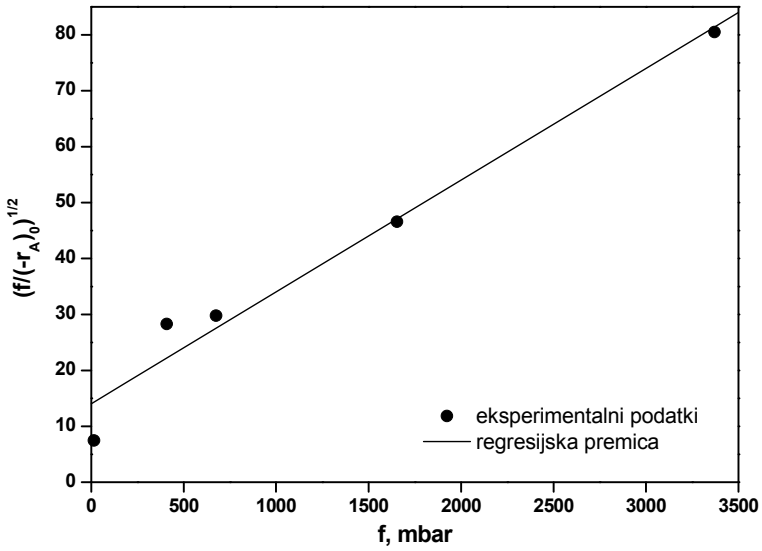
Določite vrednost konstant k_1 in k_2.

Rešitev:

Hitrostno enačbo pretvorimo v linearizirano obliko:

$$\sqrt{\frac{f}{(-r_A)_0}} = \frac{1+k_2 f}{\sqrt{k_1}}$$

Iz odseka na ordinatni osi in naklona regresijske premice v diagramu:



dobimo naslednje vrednosti:

$$\frac{1}{\sqrt{k_1}} = 14.052 \left(\frac{\text{mbar kg}_{\text{cat.}}\ \text{h}}{\text{mol}} \right)^{1/2}$$

$$\frac{k_2}{\sqrt{k_1}} = 0.020 \left(\frac{\text{kg}_{\text{cat.}}\ \text{h}}{\text{mol mbar}} \right)^{1/2}$$

Sledi:

$$k_1 = 0.00506 \frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{cat.}}\ \text{h mbar}}$$

$$k_2 = 0.00143\ \text{mbar}^{-1}$$

Naloga # 197

Hitrostna enačba za heterogeno katalizirano reakcijo $A \rightarrow 2B$, ki poteka v plinski fazi pri $P_{tot.}$=5 bar, glasi:

$$(-r_A) = \frac{0.2 p_A}{1 + 0.5 p_A} \qquad [(-r_A)] = \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3_{\text{cat.}}\ \text{h}}$$

V pretočni cevni reaktor s strnjenim slojem katalizatorja vodimo čisti plinski reaktant A z molsko napajalno hitrostjo F_{A0}=6.0 mol/h. Kolikšna bo konverzija reaktanta A, ko bo volumen katalizatorja znašal $V_{cat.}$=5 dm^3?

Rešitev:

$$p_A = \frac{n_A}{n_t} P_{tot.} = \frac{n_A}{2n_{A0} - n_A} P_{tot.} = \frac{5f}{2 - f} \qquad f = \frac{n_A}{n_{A0}}$$

$$-dF_A = (-r_A) dV_{cat.}$$

$$V_{cat.} = -\int_{F_{A0}}^{F_A} \frac{dF_A}{(-r_A)} = -F_{A0} \int_1^f \frac{df}{(-r_A)} = 6 \int_f^1 \frac{(2-f)\left(1 + 0.5\frac{5f}{2-f}\right)}{0.2 \times 5f} df = 5\ \text{dm}^3$$

S poskušanjem in numeričnim integriranjem določimo, da je $V_{cat.}$=5 dm^3 pri f=0.779. Odtod:

$$x_A = 1 - f = 1 - 0.779 = 0.221$$

Naloga # 198

Plinsko mešanico, ki vsebuje 50 mol. % reaktanta A in 50 mol. % inertnih snovi, vodimo v pretočni cevni reaktor s strnjenim slojem katalizatorja z molsko napajalno hitrostjo F=50 mol/h. Reaktor, v katerem poteka reakcija $A \rightarrow 2B$, obratuje pri T=171^{o} C in $P_{tot.}$=5 bar. Hitrost zginevanja reaktanta A podaja naslednja hitrostna enačba:

$$\left(-r_A\right)=\frac{1}{m_{cat.}}\frac{dn_A}{dt}=\frac{25p_A}{\left(1+2.25\sqrt{p_A}\right)^2} \qquad \left[\left(-r_A\right)\right]=\frac{mol}{g_{cat.}\,h}$$

Določite maso katalizatorja, potrebno za 90 %-no snovno pretvorbo reaktanta A.

Rešitev:

$$p_A=\frac{n_A}{n_t}P_{tot.}=\frac{n_A}{n_{t0}+n_{A0}-n_A}P_{tot.}=\frac{5n_A}{75-n_A}=\frac{5F_A}{75-F_A}$$

$$-dF_A=\left(-r_A\right)dm_{cat.}$$

$$m_{cat.}=\int_{F_A}^{F_{A0}}\frac{dF_A}{\left(-r_A\right)}=\int_{F_A}^{F_{A0}}\frac{\left(1+2.25\sqrt{p_A}\right)^2}{25p_A}dF_A=\int_{2.5}^{25}\frac{\left(75-F_A\right)\left(1+2.25\sqrt{\frac{5F_A}{75-F_A}}\right)^2}{125F_A}dF_A$$

Vrednost integrala izračunamo numerično (npr. z uporabo trapezne ali Simpsonove metode). Sledi:

$$m_{cat.}=10.12\ g$$

Naloga # 199

Hitrostna enačba za heterogeno katalizirano pretvorbo etena v etilbenzen v prebitku metana:

$$C_2H_4(A) + HCl(B) \leftrightarrow C_2H_5Cl(C)$$

glasi:

$$(-r_A) = \frac{4.67 \cdot 10^{-4}(p_A p_B - p_C / 35.5)}{(1 + 27.42p_A + 34.54p_B + 36.76p_C + 2.20p_I)^2} \qquad [(-r_A)] = \frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{cat.}}\,\text{h}},\ [p_i] = \text{bar}$$

Pri celokupnem tlaku $P_{tot.}$=28.2 bar vodimo v reaktor plinsko zmes, ki vsebuje 84.85 mol. % metana, 10.10 mol. % etilena in 5.05 mol. % HCl. Izračunajte hitrost reakcije, ko konverzija etena znaša 40 odstotkov.

Rešitev:

Na osnovi stehiometrije reakcije pri x_A=0.40 velja:

$$n_A = 0.60 \times 0.1010 = 0.0606$$
$$n_B = 0.0505 - 0.40 \times 0.1010 = 0.0101$$
$$n_C = 0.40 \times 0.1010 = 0.0404$$
$$n_{CH_4} = n_I = 0.8485$$
$$n_t = 0.9596$$
$$p_i = \frac{n_i}{n_t} P_{tot.} = \frac{n_i}{0.9596} \times 28.2 \text{ bar}$$

$$p_A = 1.78 \text{ bar},\ p_B = 0.296 \text{ bar},\ p_C = 1.184 \text{ bar},\ p_{CH_4} = p_I = 24.94 \text{ bar}$$

Pri teh vrednostih parcialnih tlakov posameznih komponent reakcijska hitrost znaša:

$$(-r_A) = 92.5 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{cat.}}\,\text{h}}$$

Naloga # 200

Hitrostna enačba procesa katalitske hidrogenacije ogljikovega dioksida (A) z vodikom (B) v metan (C) glasi:

$$r_C = \frac{7.0 p_A p_B^4}{(1 + 0.3 p_A + 1.73 p_B)^5} \qquad [r_C] = \frac{\text{kmol}_{CH_4}}{\text{kg}_{\text{cat.}}\ \text{h atm}^5}$$

Reakcijo izvajamo v pretočnem cevnem reaktorju s strnjenim slojem katalizatorja pri T=314^o C in $P_{tot.}$=30 bar. V reaktor vodimo 100 kmol/h CO_2 in stehiometrijsko množino vodika. Izračunajte maso katalizatorja, ki zagotavlja 20 %-no snovno pretvorbo CO_2.

Rešitev:

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$$

$$1-\varepsilon \quad 4(1-\varepsilon) \qquad \varepsilon \qquad 2\varepsilon \qquad \sum n = 5 - 2\varepsilon$$

$$p_A = \frac{n_A}{n_t} P_{tot.} = 30 \frac{1-\varepsilon}{5-2\varepsilon}$$

$$p_B = \frac{n_B}{n_t} P_{tot.} = 120 \frac{1-\varepsilon}{5-2\varepsilon}$$

$$-dF_A = r_C dm_{cat.}$$

$$m_{cat.} = \int_{80}^{100} \frac{dF_A}{r_C}$$

ε, /	F_A, kmol/h	p_A, bar	p_B, bar	$1/r_C$, $\frac{\text{kg}_{\text{cat.}}\ \text{h atm}^5}{\text{kmol}_{CH_4}}$
0	100	6.000	24.000	12.272
0.05	95	5.816	23.265	12.316
0.10	90	5.625	22.500	12.364
0.15	85	5.426	21.702	12.418
0.20	80	5.217	20.870	12.482

Vrednost integrala določimo numerično (npr. s trapezno metodo). Sledi:

$$m_{cat.} = 247.4\ \text{kg}$$

Naloga # 201

V pretočnem cevnem reaktorju, napolnjenim s strnjenim slojem katalizatorja, izvajamo v plinski fazi reakcijo $2A \rightarrow 3B$, katere hitrostna enačba glasi:

$$(-r_A) = 0.5\left(\frac{p_A}{1 + 0.2p_A + 0.1p_B}\right)^2 \qquad [(-r_A)] = \frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{cat.}}\ \text{h}},\ [p_i] = \text{bar}$$

Celokupni tlak znaša $P_{tot.}$=5.0 bar, F_{t0}=10.0 kmol/h, F_{A0}=3.0 kmol/h, F_{B0}=0, F_{I0}=7.0 kmol/h. Izračunajte maso katalizatorja, potrebno za 80 %-no konverzijo reaktanta A.

Rešitev:

$$F_B = F_{B0} + 1.5(F_{A0} - F_A) = 1.5(3 - F_A)$$

$$F_t = F_A + F_B + F_I = F_A + 1.5(3 - F_A) + 7 = 11.5 - 0.5F_A$$

$$p_A = \frac{F_A}{F_t} P_{tot.} = \frac{5F_A}{11.5 - 0.5F_A}$$

$$p_B = \frac{F_B}{F_t} P_{tot.} = \frac{7.5(3 - F_A)}{11.5 - 0.5F_A}$$

$$-dF_A = (-r_A)dm_{cat.}$$

$$m_{cat.} = \int_{F_A}^{F_{A0}} \frac{dF_A}{(-r_A)} = \int_{0.6}^{3.0} \frac{(11.5 - 0.5F_A)^2\left(1 + 0.2\frac{5F_A}{11.5 - 0.5F_A} + 0.1\frac{7.5(3 - F_A)}{11.5 - 0.5F_A}\right)^2}{0.5 \times 25F_A^2} dF_A$$

F_A, kmol/h	p_A, bar	p_B, bar	$\frac{1}{(-r_A)}, \frac{\text{kg}_{\text{cat.}}\ \text{h}}{\text{kmol}}$
3.0	1.5	0.0	1.502
2.6	1.2745	0.2941	2.031
2.2	1.0577	0.5769	2.880
1.8	0.8491	0.8491	4.368
1.4	0.6482	1.1111	7.329
1.0	0.4546	1.3636	14.58
0.8	0.3604	1.4865	22.95
0.6	0.2679	1.6071	41.10

Vrednost integrala določimo numerično (npr. s trapezno metodo). Sledi:

$$m_{cat.} = 20.0\ \text{kg}$$

Naloga # 202

Katalitska hidratacija etena, ki poteka po naslednji reakciji: $C_2H_4 + H_2O \leftrightarrow C_2H_5OH$, je bila preučevana v plinski fazi pri T=271^o C in $P_{tot.}$=136 bar v pretočnem cevnem reaktorju s strnjenim slojem katalizatorja. V reaktor vodimo ekvimolarno zmes etena in vodne pare. Hitrostna enačba glasi:

$$(-r_A) = \frac{5.26 \cdot 10^{-7}\left(p_A p_B - \frac{p_C}{225}\right)}{(1 + 0.00889(p_A + p_B))^2} \qquad [(-r_A)] = \frac{\text{mol}}{g_{cat.}\ \text{h}},\ [p_i] = \text{bar}$$

Določite vrednost kvocienta $m_{cat.}/F_{A0}$ za 20 %-no konverzijo reaktantov.

Rešitev:

x ... delež pretvorbe etena

Eten: $p_A = y_A P_{tot.} = \frac{1-x}{2-x} P_{tot.} = 136 \frac{1-x}{2-x}$

Vodna para: $p_B = y_B P_{tot.} = \frac{1-x}{2-x} P_{tot.} = 136 \frac{1-x}{2-x}$

Etanol: $p_C = y_C P_{tot.} = \frac{x}{2-x} P_{tot.} = 136 \frac{x}{2-x}$

$$F_{A0} dx_A = (-r_A) dm_{cat.}$$

$$\frac{m_{cat.}}{F_{A0}} = \int_0^{0.20} \frac{dx_A}{(-r_A)}$$

$x_A=x_B$, /	$\frac{1}{(-r_A)}, \frac{g_{cat.}\ h}{mol}$
0	2006
0.05	2054
0.10	2109
0.15	2170
0.20	2240

Vrednost integrala določimo numerično (npr. s trapezno metodo). Sledi:

$$\frac{m_{cat.}}{F_{A0}} = 423 \frac{g_{cat.}\ h}{mol}$$

Naloga # 203

Oksidacija NO, ki poteka po naslednji reakciji: $NO + 0.5O_2 \leftrightarrow NO_2$, je bila preučevana pri T=30^o C in $P_{tot.}$=3.0 bar v pretočnem cevnem reaktorju, napolnjenim s strnjenim slojem aktivnega oglja kot katalizatorja. Hitrostna enačba glasi:

$$(-r_A) = \frac{p_A^2 p_B}{0.0001619 + 4.842 p_A^2 + 0.001352 p_C} \qquad [(-r_A)] = \frac{\text{mol}}{g_{cat.}\ \text{h}},\ [p_i] = \text{bar}$$

Plinska mešanica ob vstopu v reaktor vsebuje 1.5 mol. % NO, 20.68 mol. % O_2 in 77.82 mol. % N_2. Določite vrednost kvocienta $m_{cat.}/F_t$ za 90 %-no konverzijo NO.

Rešitev:

x ... mol zreagiranega NO/mol napajalne zmesi

NO: $p_A = y_A P_{tot.} = \frac{0.015 - x}{1 - 0.5x} P_{tot.} = 3\frac{0.015 - x}{1 - 0.5x}$

O_2: $p_B = y_B P_{tot.} = \frac{0.2068 - 0.5x}{1 - 0.5x} P_{tot.} = 3\frac{0.2068 - 0.5x}{1 - 0.5x}$

NO_2: $p_C = y_C P_{tot.} = \frac{x}{1 - 0.5x} P_{tot.} = 3\frac{x}{1 - 0.5x}$

$$F_t dx = (-r_A) dm_{cat.} \quad \Rightarrow \quad \frac{m_{cat.}}{F_t} = \int_0^{0.0135} \frac{dx}{(-r_A)}$$

1000x, /	$\frac{1}{(-r_A)}, \frac{g_{cat.}\ h}{\text{mol}}$
0	7.82
1.5	7.85
3.0	7.89
4.5	7.93
6.0	7.99
7.5	8.07
9.0	8.21
10.5	8.49
12.0	10.35
13.5	13.76

Vrednost integrala določimo numerično (npr. s trapezno metodo). Sledi:

$$\frac{m_{cat.}}{F_t} = 0.116 \frac{g_{cat.}\ h}{\text{mol}_{\text{napajalna zmes}}}$$

Naloga # 204

Hitrostna enačba za reakcijo $A + B \rightarrow C$, ki jo izvajamo v kapljevinasti fazi v pretočnem cevnem reaktorju, napolnjenim s strnjenim slojem katalizatorja, glasi:

$$(-r_A) = \frac{172.1 c_A c_B}{(1 + 2.16 c_A + 632.6 c_B)^2} \qquad [(-r_A)] = \frac{\text{mol}}{L_{\text{cat.}}\,\text{s}},\ [c_i] = \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Koncentraciji reaktantov A in B v napajalni raztopini sta enaki $c_{A0}=c_{B0}=0.1$ mol/L. Volumska napajalna hitrost znaša $\Phi_{v0}=100$ L/min. Izračunajte volumen katalizatorja, ki je potreben za produkcijo 5 mol/min produkta C.

Rešitev:

Ker sta vstopni koncentraciji reaktantov enaki in ker reaktanta A in B reagirata v razmerju 1:1, lahko hitrostno enačbo zapišemo v naslednji obliki:

$$(-r_A) = 172.1 \left(\frac{c}{1 + 634.76 c} \right)^2$$

$$\tau = \frac{V_{\text{cat.}}}{\Phi_{v0}} = -\int_{c_{A0}}^{c_{A,izst}} \frac{dc_A}{(-r_A)} \Rightarrow V_{\text{cat.}} = \Phi_{v0} \int_{c_{A,izst}}^{c_{A0}} \frac{dc_A}{(-r_A)}$$

Za produkcijo 5 mol/min produkta C mora konverzija reaktanta A znašati 50 %; odtod: $c_{A,izst}=0.05$ mol/L. Sledi:

$$V_{\text{cat.}} = \Phi_{v0} \int_{0.05}^{0.1} \frac{dc_A}{(-r_A)} = \frac{100\ \text{L}}{60\ \text{s}} \int_{0.05}^{0.1} \frac{(1 + 634.76c)^2}{172.1 c^2} dc$$

Vrednost integrala izračunamo numerično (npr. s pomočjo trapezne ali Simpsonove metode). Sledi:

$V_{\text{cat.}}=203.7$ L

Naloga # 205

Pri preučevanju heterogeno katalizirane reakcije, katere hitrostna enačba ima naslednjo obliko:

$$(-r_A) = \frac{k_1 p_S}{1 + k_2 p_S} \qquad [(-r_A)] = \frac{\text{mol}}{g_{\text{cat.}}\ \text{h}}$$

kjer je parcialni tlak p_S merilo za koncentracijo reaktanta na površini katalizatorja, so bile izmerjene naslednje vrednosti globalne reakcijske hitrosti v odvisnosti od parcialnega tlaka reaktanta A:

p_A, bar	$(-r_A)_{\text{globalna}}, \frac{\text{mol}}{g_{\text{cat.}}\ \text{h}}$	p_S, bar	$\frac{p_S}{(-r_A)_{\text{globalna}}}, \frac{\text{bar}\ g_{\text{cat.}}\ \text{h}}{\text{mol}}$
1	0.2814	0.4372	1.5537
2	0.5420	0.9160	1.6900
3	0.7814	1.4372	1.8393
4	1.0000	2.0000	2.0000
5	1.1984	2.6032	2.1722
6	1.3775	3.2450	2.3557
8	1.6834	4.6332	2.7523
10	1.9293	6.1414	3.1832

Koeficient snovnega prenosa plin-trdno v preučevanem reakcijskem sistemu znaša $k_g a = 0.5 \frac{\text{mol}}{g_{\text{cat.}}\ \text{h bar}}$. Izračunajte vrednosti konstant k_1 in k_2.

Rešitev:

V stacionarnem stanju velja:

$$(-r_A)_{\text{globalna}} = k_g a (p_A - p_S) = \frac{k_1 p_S}{1 + k_2 p_S} \qquad (1)$$

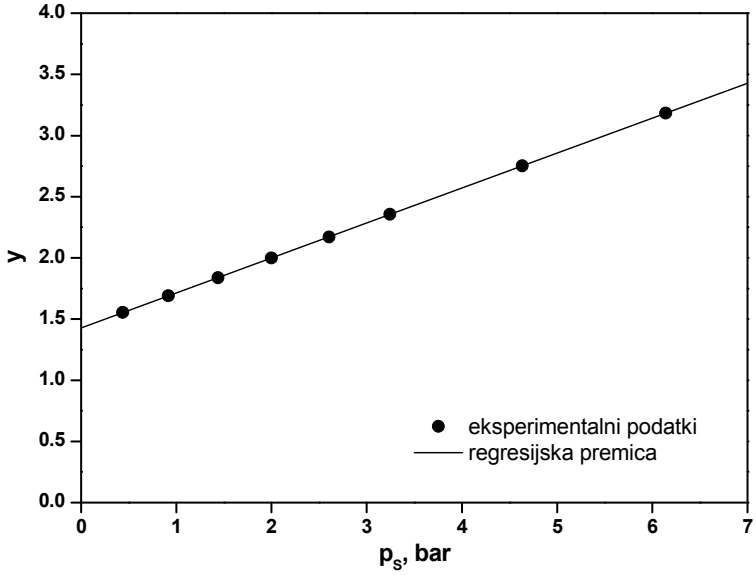
Sledi: $p_S = p_A - \frac{(-r_A)_{\text{globalna}}}{k_g a}$

Izračunane vrednosti p_S so podane v tretji koloni gornje tabele.

Na podlagi zveze (1) lahko zapišemo tudi:

$$y = \frac{p_S}{(-r_A)_{\text{globalna}}} = \frac{1 + k_2 p_S}{k_1} = \frac{1}{k_1} + \frac{k_2}{k_1} p_S$$

Vrednosti konstant k_1 in k_2 določimo s pomočjo diagrama $\frac{p_S}{(-r_A)_{globalna}}$ *vs.* p_S.



Sledi: $y = 1.4286 + 0.2857 p_S$

Odtod:

$$k_1 = 0.700 \frac{\text{mol}}{g_{cat.}\ \text{h bar}}$$

$$k_2 = 0.200\ \text{bar}^{-1}$$

Naloga # 206

Heterogeno katalizirana reakcija v kapljevinasti fazi je določena s snovnim transportom reaktantov na površino katalizatorja in s hitrostjo površinskih (reakcijskih) procesov. Eksperimentalno je bila določena naslednja zveza:

$$(-r_A) = 2(c_A - c_S) = \frac{1.5 c_S}{1 + 0.8 c_S} \qquad [(-r_A)] = \frac{\text{mol}}{\text{L h}},\ [c_i] = \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

V kolikšnem času se bo koncentracija reaktanta A zmanjšala z 2.0 mol/L na 0.6 mol/L, če proces vodimo v šaržnem reaktorju?

Rešitev:

Iz gornje zveze sledi:

$$c_S = c_A - \frac{(-r_A)}{2}$$

$$(-r_A) = \frac{1.5\left(c_A - \frac{(-r_A)}{2}\right)}{1 + 0.8\left(c_A - \frac{(-r_A)}{2}\right)} \qquad (1)$$

Za šaržni reaktor velja naslednja obratovalna enačba: $t = -\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{(-r_A)} = \int_{0.6}^{2.0} \frac{dc_A}{(-r_A)}$

Na podlagi enačbe (1) s poskušanjem ali z uporabo numeričnih metod (npr. bisekcije) izračunamo recipročne vrednosti reakcijske hitrosti ($1/(-r_A)$) za različne koncentracije (c_A) reaktanta A v glavni masi kapljevinaste faze:

c_A, mol/L	$\frac{1}{(-r_A)}, \frac{\text{L h}}{\text{mol}}$
2	0.9804
1.8	1.0390
1.6	1.1127
1.4	1.2093
1.2	1.3396
1.0	1.5244
0.8	1.8057
0.6	2.2831

Vrednost integrala izračunamo numerično (npr. s pomočjo trapezne ali Simpsonove metode). Sledi:

t=1.93 h

Naloga # 207

Hitrostna enačba heterogeno katalizirane reakcije $A_2 + B \rightarrow C$ glasi:

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

Laboratorijski poskusi so bili izvedeni v rotirajočem reaktorju s košarico, v katerem so snovni upori zanemarljivi. V reaktor ($\varepsilon_A = 0$) smo vodili ekvimolarno mešanico reaktantov A in B. Izmerjeni so bili naslednji podatki:

c_A, mol/L	$(-r_A), \frac{\text{mol}}{L_{cat.}\,\text{min}}$	$\sqrt{c_A}, (\text{mol/L})^{1/2}$	$\frac{c_A}{\sqrt{(-r_A)}}, \frac{\sqrt{\text{mol}\,L_{cat.}\,\text{min}}}{L}$
3	1.8093	1.7321	2.2303
2.5	1.3640	1.5811	2.1401
2	0.9608	1.4141	2.0404
1.5	0.6058	1.2247	1.9272
1	0.3111	1.0000	1.7928
0.5	0.0955	0.7071	1.6180

a) Izračunajte vrednosti konstant k_1 in k_2.
b) V kolikšnem času dosežemo 80 %-no konverzijo reaktantov v pretočnem mešalnem reaktorju (c_{A0}=c_{B0}=3.0 mol/L), v katerem je hitrost reakcije omejena s snovnim transportom reaktanta B na površino katalizatorja, tako da velja: $r_{diff} = 0.9(c_B - c_{BS})$.
c) V kolikšnem času dosežemo 80 %-no konverzijo reaktantov v pretočnem cevnem reaktorju (c_{A0}=c_{B0}=3.0 mol/L), v katerem je hitrost reakcije omejena s snovnim transportom reaktanta B na površino katalizatorja, tako da velja: $r_{diff} = 0.9(c_B - c_{BS})$.

Rešitev:

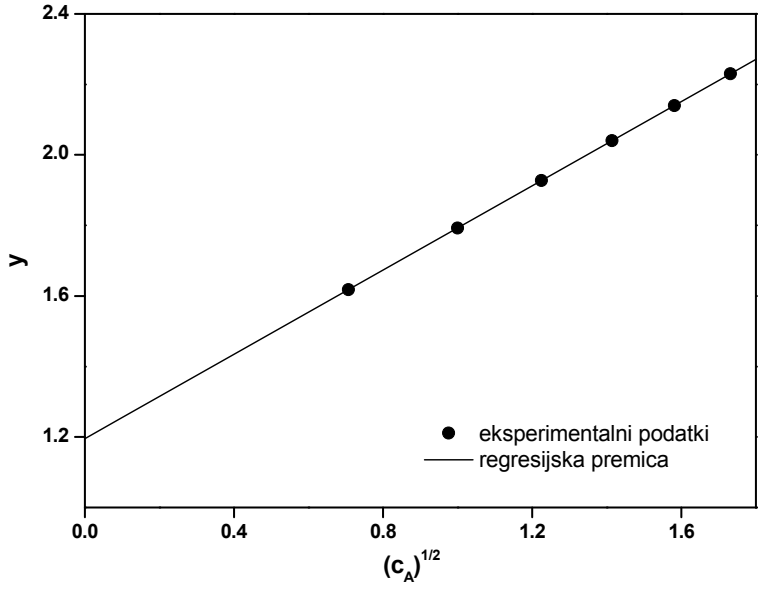
a) Ko preučevana reakcija ni pogojena s procesi prenosa snovi na aktivno mesto katalizatorja, velja: c_A=c_B. Hitrostno enačbo lahko tako zapišemo v naslednji obliki:

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

Enačbo linealiziramo:

$$y = \frac{c_A}{\sqrt{(-r_A)}} = \frac{1 + k_2\sqrt{c_A}}{\sqrt{k_1}}$$

Vrednosti konstant k_1 in k_2 v hitrostni enačbi določimo s pomočjo diagrama $\frac{c_A}{\sqrt{(-r_A)}}$ *vs.* $\sqrt{c_A}$.



Sledi: $y = 1.1955 + 0.5974\sqrt{c_A}$

Odtod: $k_1 = 0.6997 \frac{L^2}{\text{mol}\, L_{\text{cat.}}\, \text{min}}$, $k_2 = 0.4997 \left(\frac{L}{\text{mol}} \right)^{1/2}$

b) V stacionarnem stanju velja:

$$(-r_A) = \frac{k_1 c_A c_{BS}}{\left(1 + k_2 \sqrt{c_A}\right)^2} = k_{diff} (c_B - c_{BS})$$

Ker je c_A=c_B, sledi:

$$c_{BS} = c_B - \frac{(-r_A)}{k_{diff}} = c_A - \frac{(-r_A)}{k_{diff}}$$

$$(-r_A) = \frac{k_1 c_A \left(c_A - \frac{(-r_A)}{k_{diff}} \right)}{\left(1 + k_2 \sqrt{c_A}\right)^2}$$

$$(-r_A) = \frac{k_1 c_A^2}{\left(1 + k_2 \sqrt{c_A}\right)^2 + \frac{k_1}{k_{diff}} c_A} = \frac{0.6997 c_A^2}{\left(1 + 0.4997 \sqrt{c_A}\right)^2 + 0.7774 c_A}$$

Pri 80 %-ni konverziji reaktanta A: $c_{A,izst} = (1-0.80)\times 3\frac{mol}{L} = 0.6\frac{mol}{L}$

Reakcijska hitrost pri tej koncentraciji znaša: $(-r_A) = 0.1054\frac{mol}{L_{cat.}\,min}$

Pretočni mešalni reaktor: $\tau = \frac{c_{A0}-c_{A,izst}}{(-r_A)} = \frac{(3.0-0.6)\,mol/L}{0.1054\frac{mol}{L_{cat.}\,min}} = 22.77\,min$

c)

$$(-r_A) = \frac{0.6997c_A^2}{\left(1+0.4997\sqrt{c_A}\right)^2 + 0.7774c_A}$$

Za pretočni cevni reaktor velja naslednja obratovalna enačba:

$$\tau = \frac{V_{cat.}}{\Phi_{v0}} = -\int_{c_{A0}}^{c_{A,izst}} \frac{dc_A}{(-r_A)} = \int_{0.6}^{3.0} \frac{\left(1+0.4997\sqrt{c_A}\right)^2 + 0.7774c_A}{0.6997c_A^2} dc_A$$

Vrednost integrala izračunamo numerično (npr. z uporabo trapezne ali Simpsonove metode).

Sledi: $\tau = 6.31\,min$

Naloga # 208

Pri preučevanju heterogeno katalizirane reakcije v plinski fazi: $2A \rightarrow B$, pri čemer smo v reaktor uvajali čisti reaktant A, so bili izmerjeni naslednji podatki:

p_A, bar	$(-r_A), \frac{mol}{L_{cat.}\ h}$	p_{AS}, bar	$\frac{p_{AS}}{\sqrt{(-r_A)}}, \left(\frac{bar^2\ L_{cat.}\ h}{mol}\right)^{1/2}$	f, /	$\frac{1}{(-r_A)}, \frac{L_{cat.}\ h}{mol}$
10	0.83	5.85	6.4212	1.000	1.2048
8	0.68	4.60	5.5783	0.667	1.4706
6	0.52	3.40	4.7150	0.529	1.9231
5	0.425	2.875	4.4101	0.333	2.3529
4	0.335	2.325	4.0170	0.250	2.9851
3	0.235	1.825	3.7647	0.176	4.2553
2	0.147	1.265	3.2994	0.111	6.8027
1.82	0.133	1.155	3.1671	0.100	7.5188

Hitrostna enačba preučevane reakcije ima naslednjo obliko:

$$(-r_A) = \frac{k_1 p_{AS}^2}{(1 + k_2 p_{AS})^2},$$

medtem ko je snovni prenos reaktanta A na površino katalizatorja opredeljen z naslednjo zvezo: $r_{diff} = 0.2(p_A - p_{AS})$.

Določite volumen katalizatorja v pretočnem cevnem reaktorju, potreben za 90 %-no konverzijo reaktanta A, če je $P_{tot.}$=10 bar in F_{A0}=50 mol/h.

Rešitev:

V stacionarnem stanju velja:

$$(-r_A) = 0.2(p_A - p_{AS}) = \frac{k_1 p_{AS}^2}{(1 + k_2 p_{AS})^2}$$

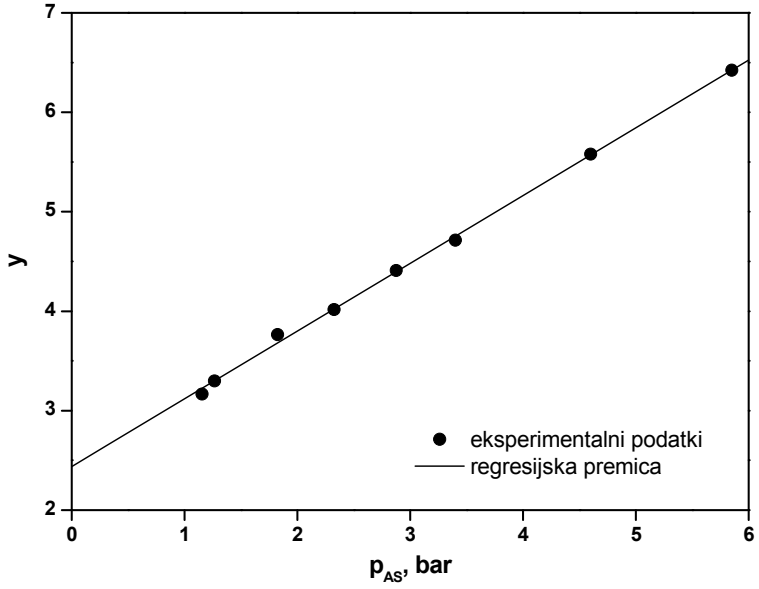
$$p_{AS} = p_A - \frac{(-r_A)}{0.2}$$

$$y = \frac{p_{AS}}{\sqrt{(-r_A)}} = \frac{1 + k_2 p_{AS}}{\sqrt{k_1}}$$

Vrednosti konstant k_1 in k_2 v hitrostni enačbi določimo s pomočjo diagrama $\frac{p_{AS}}{\sqrt{(-r_A)}}$ *vs.* p_{AS}.

Sledi: $y = 2.438 + 0.681 p_{AS}$

Odtod: $k_1 = 0.1682 \dfrac{\text{mol}}{L_{\text{cat.}}\ \text{h bar}^2}$, $k_2 = 0.279\ \text{bar}^{-1}$



Hitrostna enačba ima tako naslednjo obliko:

$$(-r_A) = \frac{0.1682 p_{AS}^2}{(1 + 0.279 p_{AS})^2}$$

Izračun volumna katalizatorja v pretočnem cevnem reaktorju:

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

$$p_A = \frac{2f}{1+f} P_{\text{tot.}}$$

$$f = \frac{p_A}{20 - p_A}$$

$$\frac{V_{\text{cat.}}}{F_{A0}} = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)} = \int_f^1 \frac{df}{(-r_A)}$$

Vrednost integrala določimo numerično (npr. s pomočjo trapezne metode). Sledi:

$$\frac{V_{\text{cat.}}}{F_{A0}} = 2.026 \frac{L_{\text{cat.}}\ \text{h}}{\text{mol}} \Rightarrow V_{\text{cat.}} = 50 \frac{\text{mol}}{\text{h}} \times 2.026 \frac{L_{\text{cat.}}\ \text{h}}{\text{mol}} = 101.3\ \text{L}$$

Naloga # 209

Pri preučevanju heterogeno katalizirane reakcije v plinski fazi: $A_2 \rightarrow 2B$, pri čemer smo v reaktor uvajali čisti reaktant A, so bili izmerjeni naslednji podatki:

p_A, bar	$(-r_A), \frac{mol}{kg_{cat.}\ h}$	p_{AS}, bar	f, /	$\frac{1}{(-r_A)}, \frac{kg_{cat.}\ h}{mol}$
2.0	0.1412	1.7176	1.0000	7.0822
1.8	0.1378	1.5244	0.9474	7.2569
1.6	0.1337	1.3326	0.8889	7.4794
1.4	0.1292	1.1416	0.8235	7.7399
1.2	0.1235	0.9530	0.7500	8.0972
1.0	0.1166	0.7668	0.6667	8.5763
0.8	0.1077	0.5846	0.5714	9.2851
0.6	0.0966	0.4068	0.4615	10.3520
0.4	0.0790	0.2420	0.3333	12.6582
0.2	0.0417	0.1166	0.1818	23.9808

Hitrostna enačba preučevane reakcije ima naslednjo obliko:

$$(-r_A) = \frac{2p_{AS}}{\left(1+3\sqrt{p_{AS}}\right)^2},$$

medtem ko je snovni prenos reaktanta A na površino katalizatorja opredeljen z naslednjo zvezo: $r_{diff} = 0.5(p_A - p_{AS})$.

Določite maso katalizatorja v pretočnem cevnem reaktorju, potrebno za 90 %-no znižanje parcialnega tlaka reaktanta A, če je $P_{tot.}$=2 bar in F_{A0}=10 mol/h.

Rešitev:

V stacionarnem stanju velja:

$$(-r_A) = 0.5(p_A - p_{AS}) = \frac{2p_{AS}}{\left(1+3\sqrt{p_{AS}}\right)^2} = \frac{2(p_A - 2(-r_A))}{\left(1+3\sqrt{p_A - 2(-r_A)}\right)^2}$$

$$p_{AS} = p_A - \frac{(-r_A)}{0.5}$$

Izračun volumna katalizatorja v pretočnem cevnem reaktorju:

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

$$p_A = \frac{f}{2-f} P_{tot.} = \frac{2f}{2-f}$$

$$f = \frac{2p_A}{2+p_A}$$

$$\frac{m_{cat.}}{F_{A0}} = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)} = \int_f^1 \frac{df}{(-r_A)}$$

Vrednost integrala določimo numerično (npr. s pomočjo trapezne metode). Sledi:

$$\frac{m_{cat.}}{F_{A0}} = 8.763 \frac{kg_{cat.}\ h}{mol} \Rightarrow m_{cat.} = 10 \frac{mol}{h} \times 8.763 \frac{kg_{cat.}\ h}{mol} = 87.6\ kg$$

Naloga # 210

Heterogeno katalizirana, irreverzibilna reakcija prvega reda je bila preučevana v prisotnosti katalizatorja z različnim premerom delcev v obliki kroglic. Izmerjene reakcijske hitrosti so v odvisnosti od premera delcev podane v spodnji tabeli:

d_p, cm	$(-r_A), \frac{mol}{cm^3\ h}$	η, /	ϕ, /	$D_{eff}, \frac{cm^2}{h}$
0.25	0.22	0.0917	31.59	0.1879
0.075	0.70	0.2917	9.16	0.2011
0.025	1.60	0.6667	3.04	0.2029
0.0075	2.40	1		

Koncentracija reaktanta A na površini katalizatorja je znašala c_{AS}=0.0002 mol/cm^3. Določite konstanto reakcijske hitrosti k in efektivno difuzivnost D_{eff}.

Rešitev:

Hitrostna enačba ima naslednjo obliko: $(-r_A) = \eta k c_{AS}$

Predpostavimo, da je $\eta = 1$ pri d_p=0.0075 cm. Odtod:

$$k = \frac{(-r_A)}{c_{AS}} = \frac{2.40 \frac{mol}{cm^3\ h}}{0.0002 \frac{mol}{cm^3}} = 12000\ h^{-1}$$

Na osnovi te predpostavke lahko vrednosti efektivnostnega faktorja pri drugih d_p izračunamo s pomočjo naslednje zveze:

$$\eta = \frac{(-r_A)}{2.40}$$

Za reakcije prvega reda in katalizatorska zrna v obliki kroglic velja:

$$\eta = \frac{3}{\phi^2}\left(\frac{\phi}{\tanh\phi} - 1\right)$$

kjer je Thielejev modul $\phi = r_P\sqrt{\frac{k}{D_{eff}}}$

Odtod:

$$D_{eff} = \frac{k d_p^2}{4\phi^2} = \frac{3000 d_p^2}{\phi^2}$$

Vrednosti ϕ pri različnih efektivnostnih faktorjih η določimo s poskušanjem ali numerično (npr. z metodo bisekcije) in nato izračunamo pripadajoče vrednosti efektivne difuzivnosti D_{eff}.

Iz zgornje tabele je razvidno, da so dobljene vrednosti efektivne difuzivnosti D_{eff} približno enake, kar potrjuje pravilnost predpostavk.

Naloga # 211

Katalitski kreking uparjenega plinskega olja izvajamo pri T=630^o C in $P_{tot.}$=1.0 bar v pretočnem cevnem reaktorju ($\varepsilon_A = 0$), napolnjenim s strnjenim slojem SiO_2-Al_2O_3 katalizatorja v obliki kroglic s polmerom r_P=0.088 cm. Reakcija je psevdo prvega reda. Pri napajalni hitrosti 0.2 mol/h/cm^3 sloja je bila dosežena 50 %-na konverzija. Efektivna difuzivnost v katalitskem zrnu znaša D_{eff}=0.0008 cm^2/s. Izračunajte vrednost efektivnostnega faktorja η.

Rešitev:

Volumska napajalna hitrost na enoto katalitskega sloja je enaka:

$$\frac{\Phi_{v0}}{V_{cat.}} = \frac{0.2\,\frac{\text{mol}}{\text{h cm}^3_{\text{sloja}}} \times 22414\,\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \times 903.15\,\text{K}}{3600\,\frac{\text{s}}{\text{h}} \times 273.15\,\text{K}} = 4.12\,\frac{\text{cm}^3}{\text{s cm}^3_{\text{sloja}}}$$

Snovna bilanca za pretočni cevni reaktor s strnjenim slojem katalizatorja:

$$-\Phi_{v0} dc_A = \eta k c_A dV_{cat.}$$

$$\ln\frac{c_{A0}}{c_A} = \eta k \frac{V_{cat.}}{\Phi_{v0}} \Rightarrow \eta k = \ln\frac{c_{A0}}{c_A}\frac{\Phi_{v0}}{V_{cat.}} = \ln 2 \times 4.12\,\frac{\text{cm}^3}{\text{s cm}^3_{\text{sloja}}} = 2.86\,\text{s}^{-1}$$

$$\phi = r_P\sqrt{\frac{k}{D_{eff}}} = r_P\sqrt{\frac{2.86}{\eta D_{eff}}} = 0.088\text{cm}\sqrt{\frac{2.86\,\text{s}^{-1}}{\eta \times 0.0008\,\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}}} = \frac{5.26}{\sqrt{\eta}}$$

Za reakcijo prvega reda velja:

$$\eta = \frac{3}{\phi^2}\left(\frac{\phi}{\tanh\phi} - 1\right) = \frac{3}{\left(\frac{5.26}{\sqrt{\eta}}\right)^2}\left(\frac{\frac{5.26}{\sqrt{\eta}}}{\tanh\frac{5.26}{\sqrt{\eta}}} - 1\right)$$

Vrednost efektivnostnega faktorja η v zgornji enačbi določimo bodisi s poskušanjem bodisi numerično (npr. z metodo bisekcije).

Sledi: $\eta = 0.265$ in $\phi = 10.22$

Naloga # 212

Heterogeno katalizirano reakcijo, katere hitrostna enačba glasi:

$$(-r_A) = \eta k c_{AS}^{1.5}, \qquad [(-r_A)] = \frac{\text{mol}}{L_{cat.}\,\text{h}}$$

izvajamo v pretočnem cevnem reaktorju v prisotnosti trdnega katalizatorja z delci sferične oblike. Vstopna koncentracija reaktanta A je enaka c_{A0}=2.5 mol/L. Pri tej koncentraciji znaša Thielejev modul $\phi = 8.0$. Določite vrednost kvocienta $\frac{kV_{cat.}}{\Phi_{v0}}$ za 80 %-no konverzijo reaktanta A.

Rešitev:

Iz Bischoffove zveze sledi: $\phi \propto \sqrt{c_{AS}^{n-1}}$

V tem primeru je n=1.5. Sledi: $\phi \propto c_{AS}^{1/4}$

$$\phi = \phi_0 \left(\frac{c_{AS}}{c_{AS,0}} \right)^{1/4} = 8.0 \left(\frac{c_{AS}}{2.5} \right)^{1/4} = 6.36 c_{AS}^{1/4} \qquad \eta = \frac{3}{\phi^2} \left(\frac{\phi}{\tanh \phi} - 1 \right)$$

Snovna bilanca za pretočni cevni reaktor s strnjenim slojem katalizatorja:

$$-\Phi_{v0} dc_{AS} = \eta k c_{AS}^{1.5} dV_{cat.}$$

$$\frac{kV_{cat.}}{\Phi_{v0}} = -\int_{2.5}^{0.5} \frac{dc_{AS}}{\eta c_{AS}^{1.5}} = \int_{0.5}^{2.5} \frac{dc_{AS}}{\eta c_{AS}^{1.5}}$$

c_{AS}, mol/L	ϕ, /	η, /	Integrand, $\frac{L^{1.5}}{mol^{1.5}}$
2.5	8.000	0.328	0.771
2.0	7.566	0.344	1.027
1.5	7.041	0.366	1.489
1.0	6.362	0.397	2.516
0.5	5.350	0.456	6.203

Vrednost integrala izračunamo numerično (npr. z uporabo trapezne metode). Sledi:

$$\frac{kV_{cat.}}{\Phi_{v0}} = \left(\frac{0.771+1.027}{2} \times 0.5 + \frac{1.027+1.489}{2} \times 0.5 + \frac{1.489+2.516}{2} \times 0.5 + \right. \\ \left. + \frac{2.516+6.203}{2} \times 0.5 \right) \frac{L^{0.5}}{mol^{0.5}} =$$

$$= 4.26 \frac{L^{0.5}}{mol^{0.5}}$$

Naloga # 213

Heterogeno katalizirano reakcijo drugega reda izvajamo v pretočnem cevnem reaktorju, napolnjenim z katalizatorjem, katerega delci so lamelne oblike. Vstopna koncentracija reaktanta A je enaka c_{A0}=2.0 mol/L. Pri tej koncentraciji znaša Thielejev modul $\phi = 4.0$. Zvezo med Thielejevim modulom in efektivnostnim faktorjem podaja naslednja enačba:

$$\eta = \frac{0.9958 + 0.9039\phi + 0.00159\phi^2}{1 + 0.7592\phi + 1.1718\phi^2}$$

Določite vrednost kvocienta $\frac{kV_{cat.}}{\Phi_{v0}}$ za 90 %-no konverzijo reaktanta A.

Rešitev:

Iz Bischoffove zveze sledi: $\phi \propto \sqrt{c_{AS}^{n-1}}$

V tem primeru je n=2. Sledi: $\phi \propto c_{AS}^{1/2}$

$$\phi = \phi_0 \left(\frac{c_{AS}}{c_{AS,0}} \right)^{1/2} = 4.0 \left(\frac{c_{AS}}{2.0} \right)^{1/2} = 2.828 c_{AS}^{1/2}$$

Snovna bilanca za pretočni cevni reaktor s strnjenim slojem katalizatorja:

$$-\Phi_{v0} dc_{AS} = \eta k c_{AS}^2 dV_{cat.} \qquad \Rightarrow \qquad \frac{kV_{cat.}}{\Phi_{v0}} = \int_{0.2}^{2.0} \frac{dc_{AS}}{\eta c_{AS}^2}$$

c_{AS}, mol/L	ϕ, /	η, /	Integrand, $\frac{L^2}{mol^2}$
2.0	4.00	0.2035	1.2285
1.8	3.79	0.2144	1.4397
1.6	3.58	0.2271	1.7199
1.4	3.35	0.2424	2.1050
1.2	3.10	0.2611	2.6598
1.0	2.83	0.2848	3.5118
0.8	2.53	0.3160	4.9441
0.6	2.19	0.3601	7.7147
0.4	1.79	0.4287	14.5805
0.2	1.26	0.5585	44.7637

Vrednost integrala izračunamo numerično (npr. z uporabo trapezne metode). Sledi:

$$\frac{kV_{cat.}}{\Phi_{v0}} = 12.33 \frac{L}{mol}$$

Naloga # 214

Hitrostna enačba za heterogeno katalizirano reakcijo, ki jo izvajamo v pretočnem mešalnem reaktorju z goščo, glasi:

$$\left(-r_A\right)=\eta k c_{AS}^{1.5}=12.5\left(c_A-c_{AS}\right)$$

Prostorski čas znaša $\tau=5\,\text{min}$, medtem ko sta vstopna in izstopna koncentracija reaktanta A enaki c_{A0}=1.2 mol/L in c_A=0.24 mol/L. Thielejev modul in efektivnostni faktor sta podana z naslednjima zvezama:

$$\phi=4.382\sqrt{k c_{AS}^{0.5}}$$

$$\eta=\frac{1.0357+0.3173\phi+0.000437\phi^2}{1+0.4172\phi+0.139\phi^2} \qquad (1)$$

Izračunajte vrednost konstante reakcijske hitrosti k.

Rešitev:

Za pretočni mešalni reaktor z goščo velja:

$$\tau=\frac{c_{A0}-c_A}{\left(-r_A\right)}\Rightarrow\left(-r_A\right)=\frac{c_{A0}-c_A}{\tau}=\frac{(1.2-0.24)\,\text{mol/L}}{5\,\text{min}}=0.192\frac{\text{mol}}{\text{L min}}$$

$$c_{AS}=c_A-\frac{\left(-r_A\right)}{12.5}=\left[0.24-\frac{0.192}{12.5}\right]\frac{\text{mol}}{\text{L}}=0.2246\frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\eta k=\frac{\left(-r_A\right)}{c_{AS}^{1.5}}=\frac{0.192\dfrac{\text{mol}}{\text{L min}}}{0.2246^{1.5}\left(\dfrac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^{1.5}}=1.804\frac{\text{L}^{0.5}}{\text{mol}^{0.5}\,\text{min}}$$

$$\phi=4.382\sqrt{k c_{AS}^{0.5}}=4.382\left(0.2246\right)^{0.25}\sqrt{k}=3.0166\sqrt{k}=\frac{3.0166\sqrt{1.804}}{\sqrt{\eta}}=\frac{4.0518}{\sqrt{\eta}} \qquad (2)$$

Na podlagi enačb (1) in (2) lahko s poskušanjem ali z uporabo numeričnih metod (npr. bisekcije) določimo, da znašata $\phi=7.590$ in $\eta=0.285$. Sledi:

$$k=\frac{1.804\dfrac{\text{L}^{0.5}}{\text{mol}^{0.5}\,\text{min}}}{\eta}=\frac{1.804\dfrac{\text{L}^{0.5}}{\text{mol}^{0.5}\,\text{min}}}{0.285}=6.33\frac{\text{L}^{0.5}}{\text{mol}^{0.5}\,\text{min}}$$

Naloga # 215

Hitrostna enačba za heterogeno katalizirano reakcijo $2A \rightarrow B + C$, ki jo izvajamo v kapljevinasti fazi v pretočnem cevnem reaktorju s strnjenim slojem katalizatorja, glasi:

$$(-r_A) = 8\eta c_A^2 \qquad [(-r_A)] = \frac{\text{mol}}{L_{cat.}\,\text{h}}$$

Volumska napajalna hitrost znaša $\Phi_{v0} = 100\,\text{L/h}$, medtem ko je vstopna koncentracija reaktanta A enaka c_{A0}=0.5 mol/L. Pri tej koncentraciji Thielejev modul znaša $\phi = 15$. Efektivnostni faktor je podan z naslednjo zvezo:

$$\eta = \frac{1.0357 + 0.3173\phi + 0.000437\phi^2}{1 + 0.4172\phi + 0.139\phi^2}$$

Izračunajte volumen katalizatorja za 90 %-no snovno pretvorbo reaktanta A.

Rešitev:

Iz Bischoffove zveze sledi: $\phi \propto \sqrt{c_A^{n-1}}$

V tem primeru je n=2. Sledi: $\phi \propto c_A^{1/2}$

$$\phi = \phi_0\left(\frac{c_A}{c_{A0}}\right)^{1/2} = 15.0\left(\frac{c_A}{0.5}\right)^{1/2} = 21.21c_A^{1/2}$$

Snovna bilanca za pretočni cevni reaktor s strnjenim slojem katalizatorja:

$$-\Phi_{v0}dc_A = \eta k c_A^2 dV_{cat.} \qquad \Rightarrow \qquad V_{cat.} = \frac{\Phi_{v0}}{8}\int_{0.05}^{0.5}\frac{dc_A}{\eta c_A^2}$$

c_A, mol/L	ϕ, /	η, /	$\frac{1}{\eta c_A^2}, \frac{L^2}{mol^2}$
0.5	15.00	0.1530	26.149
0.4	13.41	0.1700	36.784
0.3	11.62	0.1943	57.187
0.2	9.49	0.2339	106.88
0.1	6.71	0.3167	315.73
0.05	4.74	0.4177	957.53

Vrednost integrala izračunamo numerično (npr. z uporabo trapezne metode). Sledi:

$$\int_{0.05}^{0.5} \frac{dc_A}{\eta c_A^2} = 69.01 \frac{L}{mol}$$

$$V_{cat.} = \frac{100 \frac{L}{h}}{8 \frac{L^2}{mol\, L_{cat.}\, h}} \times 69.01 \frac{L}{mol} = 862.6\, L_{cat.}$$

Naloga # 216

Hitrost heterogeno katalizirane reakcije $A \rightarrow B$ je pogojena s snovnim transportom reaktanta A na površino katalizatorja in s hitrostjo same površinske reakcije:

$$r_{diff} = \frac{k_1(p_A - p_{AS})}{\ln \frac{P_{tot.} - p_A}{P_{tot.} - p_{AS}}}$$

$$(-r_A) = k_2 p_{AS}$$

Pri celokupnem tlaku $P_{tot.}$=5 bar so bili izmerjeni naslednji podatki:

p_A, bar	$(-r_A), \frac{mol}{g_{cat.}\,min}$
1.00	0.50
2.00	0.75

Izračunajte vrednost reakcijskih konstant k_1 in k_2.

Rešitev:

V stacionarnem stanju velja:

$$r_{diff} = \frac{k_1(p_A - p_{AS})}{\ln \frac{P_{tot.} - p_A}{P_{tot.} - p_{AS}}} = k_2 p_{AS}$$

$$p_{AS} = \frac{(-r_A)}{k_2}$$

$$(-r_A) \ln \frac{5 - p_A}{5 - \frac{(-r_A)}{k_2}} = k_1 \left(p_A - \frac{(-r_A)}{k_2} \right)$$

$$0.50 \ln \frac{5-1}{5 - \frac{0.50}{k_2}} = k_1 \left(1 - \frac{0.50}{k_2} \right) \qquad \text{in} \qquad 0.75 \ln \frac{5-2}{5 - \frac{0.75}{k_2}} = k_1 \left(2 - \frac{0.75}{k_2} \right)$$

Odtod: $k_1 = 0.239 \frac{mol}{g_{cat.}\,min\,bar}$, $k_2 = 1.512 \frac{mol}{g_{cat.}\,min\,bar}$

Naloga # 217

Hitrost heterogeno katalizirane reakcije $A + B \rightarrow C$, ki poteka v plinski fazi, je pogojena s snovnim transportom reaktanta A na površino katalizatorja in s hitrostjo same površinske reakcije:

$$(-r_A) = 0.25(p_A - p_{AS}) = \frac{0.04 p_{AS} p_B}{(1 + 0.2 p_{AS} + 0.1 p_B)^2} \qquad [(-r_A)] = \frac{\text{mol}}{g_{cat.}\,\text{min}}$$

V reaktor vodimo ekvimolarno plinsko zmes reaktantov A in B. Celokupni tlak je enak $P_{tot.}$=10.0 bar. Izračunajte reakcijsko hitrost pri 50 %-ni konverziji reaktanta A.

Rešitev:

$$n_{A0} = n_{B0} \Rightarrow p_A = p_B$$

$$n_t = n_A + n_B + n_C = n_A + n_B + (n_{A0} - n_A) = n_{A0} + n_A$$

$$n_A = 0.5 n_{A0}: \; p_A = p_B = \frac{n_A}{n_t} P_{tot.} = \frac{0.5 n_{A0}}{n_{A0} + 0.5 n_{A0}} \times 10\,\text{bar} = \frac{10}{3}\,\text{bar}$$

Sledi: $0.25(3.333 - p_{AS}) = \dfrac{0.04 \times 3.333 p_{AS}}{(1 + 0.2 p_{AS} + 0.1 \times 3.333)^2}$

S poskušanjem določimo, da je $p_{AS} = 2.91\,\text{bar}$.

Pri teh pogojih reakcijska hitrost znaša:

$$(-r_A) = 0.25 \times (3.333 - 2.91) \frac{\text{mol}}{g_{cat.}\,\text{min}} = 0.106 \frac{\text{mol}}{g_{cat.}\,\text{min}}$$

Naloga # 218

Hitrostna enačba za heterogeno katalizirano reakcijo $2\mathrm{A} \rightarrow \mathrm{B} + \mathrm{C}$, ki jo izvajamo v kapljevinasti fazi v pretočnem cevnem reaktorju s strnjenim slojem katalizatorja, glasi:

$$(-\mathrm{r_A}) = 8\eta \mathrm{c_{AS}^2} \qquad [(-\mathrm{r_A})] = \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L_{cat.}\ h}}$$

Snovni transport reaktanta A na površino katalizatorja je opredeljen z naslednjo enačbo:

$$(-\mathrm{r_A}) = 1.3(\mathrm{c_A} - \mathrm{c_{AS}})$$

Volumska napajalna hitrost znaša $\Phi_{v0} = 100\,\mathrm{L/h}$, medtem ko je vstopna koncentracija reaktanta A enaka c_{A0}=0.5 mol/L. Pri tej koncentraciji Thielejev modul znaša $\phi = 15$. Zveza med efektivnostnim faktorjem in Thielejevim modulom je naslednja:

$$\eta = \frac{1.0357 + 0.3173\phi + 0.000437\phi^2}{1 + 0.4172\phi + 0.139\phi^2}$$

Izračunajte volumen katalizatorja za 90 %-no snovno pretvorbo reaktanta A.

Rešitev:

Iz Bischoffove zveze sledi: $\phi \propto \sqrt{\mathrm{c_{AS}^{n-1}}}$

V tem primeru je n=2. Sledi: $\phi \propto \mathrm{c_{AS}^{1/2}}$

$$\phi = \phi_0 \left(\frac{\mathrm{c_{AS}}}{\mathrm{c_{A0}}} \right)^{1/2} = 15.0 \left(\frac{\mathrm{c_{AS}}}{0.5} \right)^{1/2} = 21.21 \mathrm{c_{AS}^{1/2}}$$

V stacionarnem stanju velja:

$$(-\mathrm{r_A}) = 8\eta \mathrm{c_{AS}^2} = 1.3(\mathrm{c_A} - \mathrm{c_{AS}})$$

$$1.3(\mathrm{c_A} - \mathrm{c_{AS}}) = 8\mathrm{c_{AS}^2} \frac{1.0357 + 0.3173 \times 21.21 \mathrm{c_{AS}^{1/2}} + 0.000437 \times 21.21^2 \mathrm{c_{AS}}}{1 + 0.4172 \times 21.21 \mathrm{c_{AS}^{1/2}} + 0.139 \times 21.21^2 \mathrm{c_{AS}}}$$

$$1.3(\mathrm{c_A} - \mathrm{c_{AS}}) = 8\mathrm{c_{AS}^2} \frac{1.0357 + 6.7299 \mathrm{c_{AS}^{1/2}} + 0.1966 \mathrm{c_{AS}}}{1 + 8.8488 \mathrm{c_{AS}^{1/2}} + 62.5311 \mathrm{c_{AS}}}$$

Vrednosti koncentracij reaktanta A na površini katalizatorja (c_{AS}) za različne koncentracije reaktanta A v glavni masi plinske faze (c_A) izračunamo s poskušanjem ali numerično (npr. z

metodo bisekcije). Ko je vrednost c_{AS} poznana, z uporabo gornjih enačb izračunamo pripadajoče vrednosti ϕ in η.

c_A, mol/L	c_{AS}, mol/L	ϕ, /	η, /	$\frac{1}{c_A - c_{AS}}, \frac{L}{mol}$
0.5	0.3585	12.69	0.179	7.0671
0.45	0.3271	12.12	0.186	8.1367
0.4	0.2951	11.52	0.196	9.5329
0.35	0.2624	10.85	0.207	11.4155
0.3	0.2290	10.14	0.221	14.0845
0.25	0.1947	9.36	0.237	18.0832
0.2	0.1595	8.47	0.259	24.6914
0.15	0.1230	7.43	0.291	37.0370
0.1	0.0849	6.18	0.339	66.2252
0.05	0.0447	4.48	0.436	188.6793

Snovna bilanca za pretočni cevni reaktor s strnjenim slojem katalizatorja:

$$-\Phi_{v0} dc_A = \eta k c_{AS}^2 dV_{cat.} = 1.3(c_A - c_{AS}) dV_{cat.} \qquad \Rightarrow \qquad V_{cat.} = \frac{\Phi_{v0}}{1.3} \int_{0.05}^{0.5} \frac{dc_A}{c_A - c_{AS}}$$

Vrednost integrala izračunamo numerično (npr. z uporabo trapezne metode). Sledi:

$$\int_{0.05}^{0.5} \frac{dc_A}{c_A - c_{AS}} = 14.35$$

$$V_{cat.} = \frac{100 \frac{L}{h}}{1.3 \frac{L}{L_{cat.}\, h}} \times 14.35 = 1103.8\, L_{cat.}$$

Naloga # 219

Hitrost heterogeno katalizirane reakcije $A \rightarrow 2B$ je pogojena s snovnim transportom reaktanta A na površino katalizatorja in s hitrostjo same površinske reakcije:

$$(-r_A) = 0.2(p_A - p_{AS}) = \frac{0.5 p_{AS}^2}{(1 + 0.2 p_{AS} + 0.1 p_B)^2} \qquad [(-r_A)] = \frac{\text{mol}}{g_{cat.}\ \text{h}}$$

Molska napajalna hitrost reaktanta A v pretočnem mešalnem, trifaznem reaktorju z goščo znaša F_{A0}=4 kmol/h. Molska napajalna hitrost inertnih snovi prav tako znaša F_I=4 kmol/h. Celokupni tlak je enak $P_{tot.}$=10.0 bar, parcialni tlak reaktanta A ob vstopu v reaktor znaša p_{A0}=5.0 bar. Izračunajte maso katalizatorja, potrebno za 80 %-no konverzijo reaktanta A.

Rešitev:

Pretočni mešalni reaktor z goščo obratuje pri pogojih, ki vladajo na izpustu suspenzije iz reaktorskega sistema. V stacionarnem stanju velja:

$$F_A = F_{A0}(1 - x_A) = 4\frac{\text{kmol}}{\text{h}} \times 0.20 = 0.8\frac{\text{kmol}}{\text{h}}$$

$$F_B = F_{B0} + 2(F_{A0} - F_A) = (0 + 2 \times 3.2)\frac{\text{kmol}}{\text{h}} = 6.4\frac{\text{kmol}}{\text{h}}$$

$$F_t = F_A + F_B + F_I = (0.8 + 6.4 + 4.0)\frac{\text{kmol}}{\text{h}} = 11.2\frac{\text{kmol}}{\text{h}}$$

$$p_A = \frac{F_A}{F_t} P_{tot.} = \frac{0.8}{11.2} \times 10\ \text{bar} = 0.714\ \text{bar}$$

$$p_B = \frac{F_B}{F_t} P_{tot.} = \frac{6.4}{11.2} \times 10\ \text{bar} = 5.714\ \text{bar}$$

$$p_{AS} = p_A - \frac{(-r_A)}{0.2} = 0.714 - 5(-r_A)$$

$$(-r_A) = \frac{0.5(0.714 - 5(-r_A))^2}{(1 + 0.2(0.714 - 5(-r_A)) + 0.1 \times 5.714)^2}$$

Vrednost $(-r_A)$ pri pogojih na izpustu iz reaktorja določimo s poskušanjem. Sledi:

$$(-r_A) = 0.2973\frac{\text{mol}}{g_{cat.}\ \text{h}}$$

Odtod:

$$m_{cat.} = \frac{F_{A0} - F_A}{(-r_A)} = \frac{(4.0 - 0.8)\frac{kmol}{h}}{0.2973\frac{mol}{g_{cat.}\,h} \times 0.001\frac{kmol}{mol}} = 10764\,g = 10.76\,kg$$

Naloga # 220

Hitrost heterogeno katalizirane reakcije $A \rightarrow B$, ki poteka v plinski fazi, je pogojena s snovnim transportom reaktanta A na površino katalizatorja in s hitrostjo same površinske reakcije:

$$(-r_A) = 2(p_A - p_{AS}) = \frac{1.2 p_{AS}}{1 + 2.4 p_{AS}} \qquad [(-r_A)] = \frac{\text{mol}}{g_{cat.}\ \text{h}}$$

V pretočni cevni reaktor, napolnjen s strnjenim slojem katalizatorja, uvajamo čisti reaktant A z molsko napajalno hitrostjo F_{A0}=10 mol/h. Celokupni tlak znaša $P_{tot.}$=2.0 bar. Izračunajte maso katalizatorja, potrebno za 90 %-no konverzijo reaktanta A.

Rešitev:

$$F_A = F_t \frac{p_A}{P_{tot.}} = 10 \frac{p_A}{2} = 5 p_A$$

$$p_{AS} = p_A - \frac{(-r_A)}{2}$$

Hitrostno enačbo preoblikujemo v naslednjo obliko:

$$(-r_A) = \frac{1.2\left(p_A - \frac{(-r_A)}{2}\right)}{1 + 2.4\left(p_A - \frac{(-r_A)}{2}\right)}$$

Vrednosti $(-r_A)$ za različne vrednosti p_A določimo s poskušanjem ali numerično (npr. z metodo bisekcije).

p_A, bar	$(-r_A)$, $\frac{\text{mol}}{g_{cat.}\ \text{h}}$
2.0	0.4057
1.8	0.3969
1.6	0.3857
1.4	0.3721
1.2	0.3552
1.0	0.3334
0.8	0.3042
0.6	0.2643
0.4	0.2078
0.2	0.1243

Snovna bilanca za pretočni cevni reaktor s strnjenim slojem katalizatorja:

$$-dF_A = -5dp_A = (-r_A)dm_{cat.}$$

$$m_{cat.} = 5\int_{0.2}^{2.0} \frac{dp_A}{(-r_A)}$$

Vrednost integrala izračunamo numerično (npr. z uporabo trapezne metode). Sledi:

$$m_{cat.} = 30.8\,g$$

Naloga # 221

Hitrost heterogeno katalizirane, irreverzibilne reakcije drugega reda, ki poteka v sistemu plin-trdno, je pogojena s snovnim transportom reaktanta A na površino katalizatorja, z difuzijo reaktanta v porah katalizatorja in s hitrostjo same površinske reakcije:

$$(-r_A) = k_g a(c_A - c_{AS}) = 1500\eta c_{AS}^2 \qquad [(-r_A)] = \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3_{\text{cat.}}\,\text{s}}$$

V pretočni cevni reaktor, napolnjen s strnjenim slojem katalizatorja (d_p=0.6 cm, D_{eff}=0.013 cm^2/s), uvajamo čisti reaktant A z molsko napajalno hitrostjo F_{A0}=10 mol/h; vstopna koncentracija znaša c_{A0}=0.01 mol/cm^3.

Zveza med efektivnostnim faktorjem in Thielejevim modulom je naslednja:

$$\eta = \frac{1.0357 + 0.3173\phi + 0.000437\phi^2}{1 + 0.4172\phi + 0.139\phi^2}$$

Za izračun koeficienta snovnega prenosa uporabite naslednjo korelacijo:

$$j_D = \frac{k_g Sc^{2/3}}{u} = \frac{0.765}{Re^{0.82}} + \frac{0.365}{Re^{0.386}}$$

Drugi podatki:

u=100 cm/s; Sc=2.5; Re=10; a=6 cm^2/cm^3

Izračunajte volumen katalizatorja, potreben za 90 %-no konverzijo reaktanta A.

Rešitev:

V gornjo korelacijo vstavimo podane vrednosti za u, Sc in Re. Sledi:

$$k_g = 14.43\frac{\text{cm}}{\text{s}} \Rightarrow k_g a = 86.6\,\text{s}^{-1}$$

Hitrostna enačba ima tako naslednjo obliko:

$$86.6(c_A - c_{AS}) = 1500\eta c_{AS}^2$$

oziroma

$$86.6(f - f_S) = 1500\eta c_{A0} f_S^2 = 15\eta f_S^2 \qquad f = \frac{c_A}{c_{A0}},\ f_S = \frac{c_{AS}}{c_{A0}}$$

$$\phi = \frac{d_p}{2}\sqrt{\frac{kc_{AS}}{D_{eff}}} = \frac{0.6}{2}\sqrt{\frac{1500c_{A0}f}{0.013}} = 0.3\sqrt{\frac{1500\times 0.01\times f_S}{0.013}} = 10.19\sqrt{f_S}$$

Vrednosti f_S za različne vrednosti f izračunamo s simultanim reševanjem hitrostne enačbe in enačb za Thielejev modul ter efektivnostni faktor. Vrednosti slednjih nato izračunamo ob poznavanju vrednosti f_S.

f, /	f_S, /	ϕ, /	η, /	$\frac{1}{\eta f_S^2}$, /
1.0	0.964	10.01	0.223	4.825
0.9	0.869	9.50	0.234	5.659
0.8	0.774	8.97	0.246	6.786
0.7	0.679	8.40	0.261	8.310
0.6	0.584	7.78	0.279	10.509
0.5	0.488	7.12	0.302	13.904
0.4	0.391	6.37	0.331	19.761
0.3	0.294	5.53	0.371	31.184
0.2	0.197	4.52	0.433	59.509
0.1	0.099	3.21	0.547	186.527

Snovna bilanca za pretočni cevni reaktor s strnjenim slojem katalizatorja:

$$-\Phi_{v0}dc_A = \eta kc_{AS}^2 dV_{cat.} = 1500\eta c_{AS}^2 dV_{cat.}$$

$$V_{cat.} = \frac{\Phi_{v0}}{1500}\int_{c_A}^{c_{A0}}\frac{dc_A}{\eta c_{AS}^2} = \frac{\Phi_{v0}}{1500}\int_f^1\frac{c_{A0}df}{\eta c_{A0}^2 f_S^2} = \frac{F_{A0}}{1500c_{A0}^2}\int_f^1\frac{df}{\eta f_S^2}$$

Vrednost integrala določimo numerično (npr. s pomočjo trapezne metode). Sledi:

$$V_{cat.} = \frac{F_{A0}}{1500c_{A0}^2}\int_f^1\frac{df}{\eta f_S^2} = \frac{10\frac{mol}{h}}{1500\frac{cm^3}{mol\,s}\times\left(0.01\frac{mol}{cm^3}\right)^2\times 3600\frac{s}{h}}\times 25.13 = 0.47\,cm^3$$

Naloga # 222

Hidrogenacija acetona v isopropanol je bila preučevana v prisotnosti Raney-Ni katalizatorja v trifaznem reaktorju z goščo pri T=14^o C in $P_{tot.}$=10.0 bar. Reakcija je polovičnega reda z ozirom na koncentracijo vodika, konstanta reakcijske hitrosti je enaka:

$$k = 2.35 \cdot 10^{-3} \frac{\left(cm^3\ mol\right)^{1/2}}{g_{cat.}\ s}$$

Koncentracija katalizatorja v reakcijski mešanici znaša w=0.025 g/cm^3. Drugi podatki so naslednji:

- ravnotežna koncentracija raztopljenega vodika: $c^* = 2.75 \cdot 10^{-5} \frac{mol}{cm^3}$

- koeficient snovnega prenosa plin-kapljevina: $k_L a_B = 0.0186\ s^{-1}$

- koeficient snovnega prenosa kapljevina-trdno: $k_S a_P = 0.266\ s^{-1}$

Izračunajte koncentracijo na površini katalizatorja.

Rešitev:

V stacionarno obratujočem trifaznem reaktorju z goščo velja:

$$\left(-r_A\right) = k_L a_B \left(c^* - c_L\right) = k_S a_P \left(c_L - c_S\right) = w k c_S^n$$

$$c_L = c^* - \frac{\left(-r_A\right)}{k_L a_B}$$

$$c_S = \left(\frac{\left(-r_A\right)}{wk}\right)^{1/n}$$

$$\left(-r_A\right) = k_S a_P \left(c^* - \frac{\left(-r_A\right)}{k_L a_B} - \left(\frac{\left(-r_A\right)}{wk}\right)^{1/n}\right)$$

Za n=1/2 je eksplicitna rešitev naslednja:

$$\left(-r_A\right) = \frac{(wk)^2}{2M_A}\left[\left(1 + \frac{4c^* M_A^2}{(wk)^2}\right)^{1/2} - 1\right]$$

kjer je: $\frac{1}{M_A} = \frac{1}{k_L a_B} + \frac{1}{k_S a_P}$

V tem primeru je $M_A = \frac{1}{\frac{1}{0.0186\,s^{-1}} + \frac{1}{0.266\,s^{-1}}} = 0.0174\,s^{-1}$

Sledi: $\left(-r_A\right) = 2.24 \cdot 10^{-7}\,\frac{mol}{cm^3\,s}$

$$c_S = c^* - \frac{\left(-r_A\right)}{M_A} = \left(2.75 \cdot 10^{-5} - \frac{2.24 \cdot 10^{-7}}{0.0174}\right)\frac{mol}{cm^3} = 1.46 \cdot 10^{-5}\,\frac{mol}{cm^3}$$

Primerjava koncentracij c^* in c_S kaže v tem primeru na znaten vpliv snovnih uporov pri transportu vodika do aktivnih mest na površini katalizatorja.

Naloga # 223

Izomerizacija *n*-butana v prisotnosti trdnega SiO_2-Al_2O_3 katalizatorja je bila preučevana v laboratorijskem reaktorju pri T=50^o C in $P_{tot.}$=5.0 bar. S poskusi je bilo potrjeno, da zaradi turbulentnega toka plinske faze okrog delcev katalizatorja zunanji snovni upor ne vpliva na reakcijsko hitrost (c_A=c_{AS}). Preučevana reakcija je reverzibilna reakcija prvega reda, ravnotežna konverzija pri T=50^o C znaša x_{Ae}=0.85. Efektivna difuzivnost znaša D_{eff}=0.08 cm^2/s, gostota delcev katalizatorja je enaka ρ_P =1.0 g/cm^3. Za različne velikosti delcev katalizatorja in ob uvajanju čistega reaktanta v reaktor so bile izmerjene naslednje reakcijske hitrosti:

r_P, cm	$(-r_A), \frac{\text{mol}}{g_{cat.}\ \text{s}}$
0.159	$4.85\cdot10^{-4}$
0.318	$4.01\cdot10^{-4}$
0.476	$3.54\cdot10^{-4}$

a) Pri kateri velikost delcev katalizatorja notranji snovni upor še ne vpliva bistveno na izmerjeno reakcijsko hitrost?
b) Izračunajte efektivnostni faktor za vse velikosti delcev katalizatorja.

Rešitev:

a) Za ravnotežno reakcijo prvega reda velja:

$$(-r_A) = k_1 c_A - k_2 c_R = k_1 \frac{K+1}{K}(c_A - c_{Ae})$$

Za heterogeno katalizirano reakcijo hitrostno enačbo ustrezno zapišemo kot:

$$(-r_A) = \eta k_1 \frac{K+1}{K}(c_{AS} - c_{Ae})$$

Da bo imel notranji snovni upor zanemarljiv vpliv na izmerjeno reakcijsko hitrost, mora biti izpolnjen naslednji pogoj:

$$r_P^2 \frac{k_1(K+1)\rho_P}{K D_{eff}} \le 1$$

Ko se efektivnosti faktor približuje vrednosti 1 ($\eta \to 1$), velja:

$$k_1 \frac{K+1}{K} = \frac{(-r_A)}{c_{AS} - c_{Ae}}$$

Odtod:

$$r_P^2 \frac{(-r_A)\rho_P}{D_{eff}(c_{AS}-c_{Ae})} \le 1$$

$$\frac{c_{AS}-c_{Ae}}{c_{AS}} = 0.85 \Rightarrow c_{AS}-c_{Ae} = 0.85\frac{p_A}{RT} = 0.85\frac{5\times10^5\,N/m^2}{8.3144\,J/(mol\,K)\times 323.15\,K} = 1.58\cdot10^{-4}\,\frac{mol}{cm^3}$$

$$r_P^2(-r_A)\frac{1.0}{0.08\times1.58\cdot10^{-4}} = 7.91\cdot10^4 r_P^2(-r_A) \le 1$$

r_P, cm	$7.91\cdot10^4 r_P^2(-r_A)$
0.159	0.968
0.318	3.208
0.476	6.344

Samo delci katalizatorja s polmerom r_P=0.159 cm omogočajo izvajanje preučevane reakcije brez bistvenega vpliva notranjega snovnega upora na reakcijsko hitrost.

b) $\phi = r_P\sqrt{\frac{k_1(K+1)\rho_P}{KD_{eff}}} = r_P\sqrt{\frac{(-r_A)\rho_P}{\eta D_{eff}(c_{AS}-c_{Ae})}}$

r_P, cm	ϕ, /	η, /	$\phi_{izr.}$, /
0.159	$0.159\sqrt{\frac{38.37}{\eta}}$	0.937	1.017
0.318	$0.318\sqrt{\frac{31.72}{\eta}}$	0.807	1.994
0.476	$0.476\sqrt{\frac{28.01}{\eta}}$	0.659	3.103

Vrednost efektivnostnega faktorja izračunamo s poskušanjem ali numerično (npr. z metodo bisekcije), tako da za vsakokratno vrednost r_P izraz za ϕ v drugi koloni gornje tabele vstavimo v spodnjo enačbo:

$$\eta = \frac{3}{\phi^2}\left(\frac{\phi}{\tanh\phi} - 1\right)$$

Tako izračunane vrednosti efektivnostnega faktorja so podane v tretji koloni gornje tabele.

Opomba:

Za ravnotežno reakcijo prvega reda (V=konst.):

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B$$

t=0: $c_A=c_{A0}$, $c_B=0$

velja:

$$(-r_A) = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B = k_1 c_A - k_2 (c_{A0} - c_A) = (k_1 + k_2) c_A - k_2 c_{A0}$$

$$(-r_A) = k'(c_A - c_{Ae}) = (k_1 + k_2) c_A - k_2 c_{A0}$$

$$k' = \frac{(k_1 + k_2) c_A - k_2 c_{A0}}{c_A - c_{Ae}}$$

V ravnotežju: $\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt} = 0 \Rightarrow k_1 c_{Ae} = k_2 c_{Be} = k_2 (c_{A0} - c_{Ae})$

$$c_{Ae} = \frac{k_2 c_{A0}}{k_1 + k_2}$$

Sledi:

$$k' = \frac{(k_1 + k_2) c_A - k_2 c_{A0}}{c_A - c_{Ae}} = \frac{(k_1 + k_2) c_A - k_2 c_{A0}}{c_A - \frac{k_2 c_{A0}}{k_1 + k_2}} = \frac{(k_1 + k_2) c_A - k_2 c_{A0}}{\frac{(k_1 + k_2) c_A - k_2 c_{A0}}{k_1 + k_2}} = k_1 + k_2$$

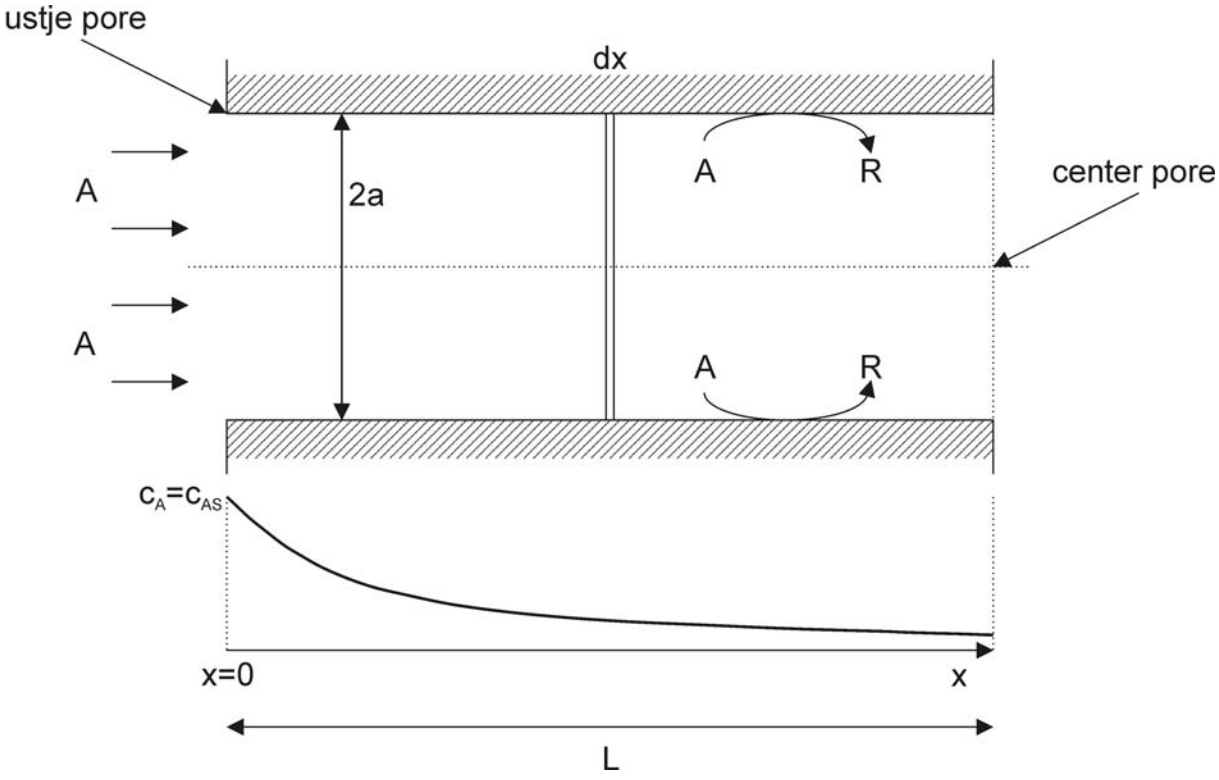
$$k' = k_1 + k_2 = k_1 + \frac{k_1}{K} = k_1 \left(1 + \frac{1}{K}\right) = k_1 \left(\frac{K+1}{K}\right) \qquad K = \frac{k_1}{k_2}$$

Odtod:

$$(-r_A) = k'(c_A - c_{Ae}) = k_1 \left(\frac{K+1}{K}\right)(c_A - c_{Ae})$$

Naloga # 224

V ravni cilindrični pori s premerom 2a in dolžino 2L poteka v plinski fazi irreverzibilna reakcija prvega reda $A \rightarrow R$. Oba konca pore sta dostopna reaktantu A; koncentracija slednjega je ob ustju pore enaka c_{AS}. Kot je razvidno iz spodnje sheme, reakcija poteka na stenah pore. Reakcijska hitrost ($-r_A$) je izražena v mol/(cm^2 s), medtem ko ima konstanta reakcijske hitrosti enote cm/s. Izpeljite definiciji za Thielejev modul ϕ_P in efektivnostni faktor η ter zvezo za napoved c_A/c_{AS} v aksialni smeri.



Rešitev:

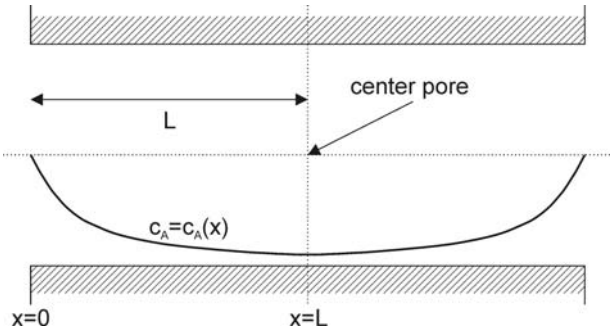
$$\left(-D_{eff}\frac{dc_A}{dx}\pi a^2\right)_x-\left(-D_{eff}\frac{dc_A}{dx}\pi a^2\right)_{x+\Delta x}-r_{pora}2\pi a dx=0$$

$$D_{eff}a^2\frac{dc_A^2}{dx}-2a\times r_{pora}=0$$

$$\frac{dc_A^2}{dx}-\frac{2r_{pora}}{aD_{eff}}=0$$

$$\frac{dc_A^2}{dx}-\frac{2k_S}{aD_{eff}}c_A=0 \qquad r_{pora}\left[\frac{mol}{cm^2\,s}\right]=k_S\left[\frac{cm}{s}\right]\times c_A\left[\frac{mol}{cm^3}\right],\ c_A=c_A(x)$$

$$\phi_P = L\sqrt{\frac{2k_S}{aD_{eff}}}$$



$$\frac{dc_A^2}{dx} - \frac{\phi_P^2}{L^2}c_A = 0$$

$$c_A = A_1 e^{\frac{\phi_P}{L}x} + A_2 e^{-\frac{\phi_P}{L}x}$$

Robni pogoji: x=0, $c_A = c_{AS}$

x=L, $\frac{dc_A}{dx} = 0$

Sledi:

$$c_{AS} = A_1 + A_2$$

$$\frac{dc_A}{dx} = A_1\frac{\phi_P}{L}e^{\phi_P} - A_2\frac{\phi_P}{L}e^{-\phi_P} = \frac{\phi_P}{L}\left(A_1 e^{\phi_P} - A_2 e^{-\phi_P}\right) = 0$$

$$A_1 e^{\phi_P} = \left(c_{AS} - A_1\right)e^{-\phi_P}$$

$$A_1 e^{\phi_P} + A_1 e^{-\phi_P} = c_{AS}e^{-\phi_P}$$

$$A_1 = \frac{c_{AS}e^{-\phi_P}}{e^{\phi_P} + e^{-\phi_P}}$$

$$A_2 = c_{AS} - A_1 = c_{AS} - \frac{c_{AS}e^{-\phi_P}}{e^{\phi_P} + e^{-\phi_P}} = \frac{c_{AS}e^{\phi_P}}{e^{\phi_P} + e^{-\phi_P}}$$

$$\frac{c_A}{c_{AS}} = \frac{e^{-\phi_P}e^{\frac{\phi_P}{L}x} + e^{\phi_P}e^{-\frac{\phi_P}{L}x}}{e^{\phi_P} + e^{-\phi_P}} = \frac{e^{\phi_P(1-x/L)} + e^{-\phi_P(1-x/L)}}{e^{\phi_P} + e^{-\phi_P}} = \frac{\cosh\phi_P(1-x/L)}{\cosh\phi_P}$$

$$\left(-D_{eff}\frac{dc_A}{dx}\pi a^2\right)\Big|_{x=0} = \eta \times r_{pora} \times 2\pi aL = \eta \times k_S c_{AS} \times 2\pi aL$$

$$\frac{dc_A}{dx} = \frac{c_{AS}}{\cosh\phi_P}\frac{\phi_P}{(-L)}\sinh\phi_P(1-x/L)$$

$$\left(-D_{eff}\frac{dc_A}{dx}\pi a^2\right)\Big|_{x=0} = -\frac{D_{eff}c_{AS}}{\cosh\phi_P}\frac{\phi_P}{(-L)}\left[\sinh\phi_P(1-x/L)\right]_{x=0}\pi a^2 = \frac{D_{eff}c_{AS}\phi_P}{L}\left(\tanh\phi_P\right)\pi a^2 =$$

$$= \frac{2k_S L^2}{aL\phi_P^2}c_{AS}\phi_P\left(\tanh\phi_P\right)\pi a^2 = \frac{\tanh\phi_P}{\phi_P}k_S c_{AS}\left(2\pi aL\right) = \eta\times k_S c_{AS}\times 2\pi aL$$

Odtod:

$$\eta = \frac{\tanh\phi_P}{\phi_P}$$

Naloga # 225

Hidrogenacija sezamovega olja, ki jo lahko obravnavamo kot irreverzibilno reakcijo prvega reda, je bila preučevana v prisotnosti Ni/SiO_2 katalizatorja v trifaznem reaktorju z goščo. Pri $T=180^o$ C, $P_{tot.}=1.0$ bar, $N_{mešalo}=750$ obr/min in $\Phi_{vol.,H_2}=60$ L/h so bile pri različnih koncentracijah katalizatorja izmerjene naslednje vrednosti globalne reakcijske hitrosti:

$c_{cat.}$, % Ni v olju	$10^5 \cdot (-r_A), \frac{mol}{cm^3\ min}$	$\frac{1}{c_{cat.}}, (\%\ Ni\ v\ olju)^{-1}$	$\frac{c_A}{(-r_A)}, min$
0.018	5.2	55.556	0.517
0.038	8.5	26.316	0.316
0.07	10	14.286	0.269
0.14	12	7.143	0.224
0.28	13.6	3.571	0.198
1.0	14.6	1.000	0.184

Pri teh obratovalnih pogojih je aglomeracija delcev katalizatorja v reakcijski suspenziji zanemarljiva. Izračunajte vrednost kvocienta $\frac{k_l a_g}{H}$.

Rešitev:

Za irreverzibilno reakcijo prvega reda lahko globalno reakcijsko hitrost v reaktorju z goščo zapišemo z naslednjo enačbo:

$$(-r_A) = k_0 a_S c_A ,$$

kjer je k_0 globalna konstanta reakcijske hitrosti, definirana kot:

$$\frac{1}{k_0 H} = \frac{a_s}{a_g}\frac{1}{k_l} + \frac{1}{k_s} + \frac{1}{k} .$$

Ker sta volumska hitrost plinske faze (tj. vodika) in hitrost mešala konstantni, se k_s, k_l in a_g od poskusa do poskusa ne spreminjajo. Ker so bili le-ti izvedeni pri eni sami temperaturi (180^o C), lahko tudi vrednost konstante reakcijske hitrosti, k, smatramo za konstantno.

Sledi:

$$(-r_A) = \frac{a_s c_A}{H\left[\frac{a_s}{a_g}\frac{1}{k_l} + \frac{1}{k_s} + \frac{1}{k}\right]} = \frac{c_A}{H\left[\frac{1}{a_g k_l} + \frac{1}{a_s}\left(\frac{1}{k_s} + \frac{1}{k}\right)\right]}$$

oziroma

$$\frac{c_A}{(-r_A)} = \frac{H}{a_g k_l} + \frac{H}{a_s}\left(\frac{1}{k_s} + \frac{1}{k}\right)$$

Stično površino med kapljevinasto in trdno fazo, tj. med oljem in delci Ni/SiO_2 katalizatorja, opredelimo z naslednjo enačbo:

$$a_s = \frac{6c_{cat.}}{d_p \rho_p}$$

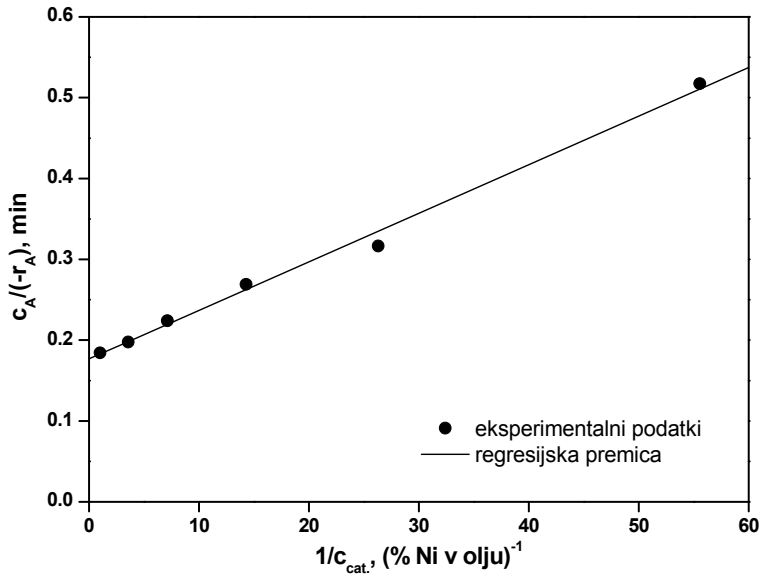
Sledi:

$$\frac{c_A}{(-r_A)} = \frac{H}{a_g k_l} + \frac{H}{a_s}\left(\frac{1}{k_s} + \frac{1}{k}\right) = \frac{H}{a_g k_l} + \frac{H d_p \rho_p}{6c_{cat.}}\left(\frac{1}{k_s} + \frac{1}{k}\right) = \frac{H}{a_g k_l} + \frac{AH}{c_{cat.}}\left(\frac{1}{k_s} + \frac{1}{k}\right)$$

kjer je A proporcionalnostna konstanta.

$$c_A = \frac{P_{tot.}}{RT} = \frac{1.013 \cdot 10^5 \frac{N}{m^2}}{8.3144 \frac{Nm}{mol\,K} \times 453.15\,K} = 26.89 \frac{mol}{m^3} = 2.69 \cdot 10^{-5} \frac{mol}{cm^3}$$

Vrednost kvocienta $\frac{H}{a_g k_l}$ določimo s pomočjo $\frac{c_A}{(-r_A)}$ *vs.* $\frac{1}{c_{cat.}}$ diagrama.



Sledi:

$$\frac{H}{a_g k_l} = \left[\frac{c_A}{(-r_A)}\right]_{\frac{1}{c_{cat.}} \to 0} = 0.160\,min \Rightarrow \frac{k_l a_g}{H} = 6.25\,min^{-1}$$

Naloga # 226

Pri preučevanju heterogeno katalizirane pretvorbe reaktanta A v produkte, izvajane v Carberry-jevem reaktorju s košarico, so bili pri pogojih, pri katerih je notranji snovni upor zanemarljiv ($\eta = 1$), izmerjeni naslednji podatki:

Poskus #	d_p, mm	$c_{A,izst}$, mol/L	Hitrost rotacije košaric	$(-r_A), \frac{mol}{g_{cat.}\,min}$
1	1.0	1.0	visoka	3
2	3.0	1.0	nizka	1
3	3.0	1.0	visoka	1

Reakcija v sistemu plin-trdno je irreverzibilna in prvega reda, katalizatorska zrna imajo sferično obliko. Reakcijska temperatura je bila v vseh poskusih enaka. Komentirajte izmerjene reakcijske hitrosti v luči vpliva zunanjega snovnega upora.

Rešitev:

Za irreverzibilno reakcijo prvega reda velja:

$$(-r_A) = k_0 c_A = \frac{1}{\frac{1}{k} + \frac{1}{k_s a_s}} c_A = \frac{1}{\frac{1}{k} + \frac{d_p \rho_p}{6 k_s m_{cat.}}} c_A$$

V poskusih št. 2 in 3 sta bili izmerjeni enaki globalni hitrosti izginevanja reaktanta A. Odtod sledi, da sta bila poskusa izvedena pri takšnih obratovalnih pogojih v reaktorju, kjer globalna reakcijska hitrost ni odvisna od hitrosti rotacije košaric; z drugimi besedami, zunanji snovni upor ne vpliva na hitrost snovne pretvorbe reaktanta A.

V poskusu št. 1 so bili uporabljeni delci katalizatorja manjših dimenzij (d_p=1 mm), zaradi česar se je povečala stična površina med plinsko fazo in katalizatorjem (a_s), kar je posledično rezultiralo v večjo reakcijsko hitrost. Vpliv velikosti delcev katalizatorja na globalno hitrost reakcije je sicer eksplicitno izražen v zgornji enačbi. Tudi v poskusu št. 1 hitrost rotacije ne vpliva na vrednost k_s, $(-r_A)$ naraste zaradi povečanja a_s oziroma zmanjšanja d_p.

Naloga # 227

Pri preučevanju heterogeno katalizirane pretvorbe reaktanta A v produkte, izvajane v Carberry-jevem reaktorju s košarico, so bili izmerjeni naslednji podatki:

Poskus #	d_p, mm	$c_{A,izst}$, mol/L	Hitrost rotacije košaric	$(-r_A)$, $\frac{mol}{g_{cat.}\,min}$
1	1.0	1.0	visoka	3
2	3.0	1.0	nizka	1
3	3.0	1.0	visoka	1

Reakcija v sistemu plin-trdno je irreverzibilna in prvega reda, katalizatorska zrna imajo sferično obliko in so porozna. Reakcijska temperatura je bila v vseh poskusih enaka. Komentirajte izmerjene reakcijske hitrosti v luči vpliva notranjega snovnega upora.

Rešitev:

V poskusih št. 2 in 3 sta bili izmerjeni enaki globalni hitrosti izginevanja reaktanta A. Odtod sledi, da sta bila poskusa izvedena pri takšnih obratovalnih pogojih v reaktorju, kjer globalna reakcijska hitrost ni odvisna od hitrosti rotacije košaric; z drugimi besedami, zunanji snovni upor ne vpliva na hitrost snovne pretvorbe reaktanta A. Zato v tem primeru velja:

$$(-r_A) = k_0 c_A = \frac{1}{\frac{1}{\eta k} + \frac{1}{k_s a_s}} c_A = \eta k c_A \qquad \left(\frac{1}{k_s a_s} \to 0\right)$$

V poskusu št. 1 so bili pri visoki hitrosti rotacije košaric v reaktorju uporabljeni delci katalizatorja manjših dimenzij (d_p=1 mm). Ker lahko zunanji snovni upor zanemarimo, posledično večjo reakcijsko hitrost glede na poskus št. 3 pripišemo manjšemu notranjemu snovnemu uporu v delcih katalizatorja z manjšim premerom. Z zmanjšanjem premera katalizatorskih kroglic se zmanjša vrednost Thielejevega modula, zaradi česar se poveča vrednost efektivnostnega faktorja.

Ob predpostavki, da je:

$$\eta = \frac{3}{\phi} = \frac{3}{r_P}\sqrt{\frac{D_{eff}}{k\rho_P}}$$

sledi:

$$\frac{(-r_A)_1}{(-r_A)_3} = \frac{3}{1} = \frac{\eta_1 k c_A}{\eta_3 k c_A} = \frac{\eta_1}{\eta_3} = \frac{\phi_3}{\phi_1} = \frac{d_{P,3}}{d_{P,1}} = \frac{3}{1}$$

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.

Lanny D. Schmidt, *The Engineering of Chemical Reactions*, 2. izdaja, Oxford University Press, New York (NY), ZDA, 2004.

Joe M. Smith, *Chemical Engineering Kinetics*, 3. izdaja, McGraw-Hill, Singapur, 1981.

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