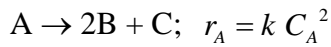


## Primjeri riješenih zadataka

1. Izvesti izraz za volumen reaktora koji se koristi kod odgovarajućeg molarnog protoka  $F_{A0}$  za sljedeću reakciju



uz pretpostavku da se radi o reakciji idealnih plinova i reakcija se provodi u PKR-u i CR-u.

$$N_A = N_{A0}(1 - X_A)$$

$$N_B = 2N_{A0}X_A$$

$$N_C = N_{A0}X_A$$

$$N_T = N_{A0}(1 + 2X_A)$$

Za  $X_A=100\%$

1 mol A  $\rightarrow$  3 mola produkta

$$V = V_0(1 + 2X_A)$$

$$C_A = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{A0}(1 - X_A)}{V_0(1 + 2X_A)} = C_{A0} \frac{(1 - X_A)}{(1 + 2X_A)}$$

$$r_A = k C_A^2 = k C_{A0}^2 \left( \frac{1 - X_A}{1 + 2X_A} \right)^2$$

$$V_{PKR} = F_{A0} \frac{X_A}{r_A(X_A)} = \frac{F_{A0}}{k C_{A0}^2} \frac{X_A(1 + 2X_A)^2}{(1 - X_A)^2}$$

$$V_{CR} = F_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{r_A(X_A)} = \frac{F_{A0}}{k C_{A0}^2} \int_0^{X_A} \frac{(1 + 2X_A)^2}{(1 - X_A)^2} dX_A$$

$$V_{CR} = \frac{F_{A0}}{k C_{A0}^2} \left[ 4X_A - 9 - 12 \ln(1 - X_A) + \frac{9}{1 - X_A} \right]$$

2. Reakcija  $A \rightarrow B$ ,  $r_A = k C_A$  odigrava se u N PKR-a jednakih volumena uz vrijeme zadržavanja  $\tau$  i 90 % tnu konverziju.

Ako je zadano:

$$k = 0,5 \text{ min}^{-1}$$

$$C_{A0} = 2 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$V_0 = 4 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$$

koje vrijeme zadržavanja i volumen će biti potrebni za 1, 2, 3 i 4 PKR-a?

$$\frac{C_{A0}}{C_{An}} = (1 + k\tau_N)^N$$

$$\Rightarrow C_{An} = \frac{C_{A0}}{(1 + k\tau_N)^N}$$

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

$$C_A = C_{A0}(1 - X_A) = 2(1 - 0,9) = 0,2 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\tau_1 = \frac{C_{A0} - C_{A1}}{kC_{A1}} = \frac{2 - 0,2}{0,5 \cdot 0,2} = 18 \text{ min} = \frac{1}{k} \left[ \left( \frac{C_{A0}}{C_A} \right)^{1/1} - 1 \right]$$

$$\tau_2 = 2\tau = \frac{2}{k} \left[ \left( \frac{C_{A0}}{C_A} \right)^{1/2} - 1 \right] = \frac{2}{0,5} [10^{1/2} - 1] = 8,65 \text{ min}$$

$$\tau_3 = 3\tau = \frac{3}{k} \left[ \left( \frac{C_{A0}}{C_A} \right)^{1/3} - 1 \right] = \frac{3}{0,5} [10^{1/3} - 1] = 6,92 \text{ min}$$

$$\tau_4 = 4\tau = \frac{4}{k} \left[ \left( \frac{C_{A0}}{C_A} \right)^{1/4} - 1 \right] = \frac{4}{0,5} [10^{1/4} - 1] = 6,22 \text{ min}$$

$$n = 1 \Rightarrow \tau = 18 \text{ min (za 1 PKR)}$$

$$n = N \Rightarrow \tau = \tau_{CR} = 4,61 \text{ min} = \frac{1}{k} \ln \frac{C_{A0}}{C_A}$$

$$V_1 = V_0 \cdot \tau_N = 4 \frac{\text{dm}^3}{\text{min}} \cdot 18 \text{ min} = 72 \text{ dm}^3$$

$$V_2 = 4 \cdot 8,65 = 34,6 \text{ dm}^3$$

$$V_3 = 4 \cdot 6,92 = 27,68 \text{ dm}^3$$

$$V_4 = 4 \cdot 6,22 = 24,9 \text{ dm}^3$$

$$N \rightarrow \infty \Rightarrow V_{uk}(\text{PKR}) \rightarrow V_{CR} = 4 \cdot 4,61 = 18,4 \text{ dm}^3$$

3. Ireverzibilnom reakcijom 1. reda ostvaruje se konverzija od 95 % u kotlastom reaktoru u vremenu od  $t = 20$  min.
- Kolika će biti konverzija za tu reakciju u PKR-u uz  $\tau = 20$  min?
  - Koliki  $\tau$  je potreban za 95 % tnu konverziju u PKR-u?
  - Koliki  $\tau$  je potreban za 99 % tnu konverziju u PKR-u?

Kotlasti reaktor:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A$$

$$\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -k t$$

$$C_A = C_{A0}(1 - X_A)$$

$$\ln(1 - X_A) = -k t$$

$$\ln(1 - 0,95) = -k \cdot 20 \text{ min}$$

$$k = 0,15 \text{ min}^{-1}$$

- a) PKR,  $\tau = 20$  min

$$X_A = \frac{k\tau}{1 + k\tau} = \frac{0,15 \cdot 20}{1 + 0,15 \cdot 20} = 0,75 \approx 75\%$$

- b) PKR,  $X_A = 95$  %

$$\tau = \frac{1}{k} \frac{X_A}{1 - X_A} = \frac{1}{0,15} \frac{0,95}{(1 - 0,95)} = 127 \text{ min}$$

- c) PKR,  $X_A = 99$  %

$$\tau = \frac{1}{k} \frac{X_A}{1 - X_A} = \frac{1}{0,15} \frac{0,99}{(1 - 0,99)} = 661 \text{ min}$$

4. Reakcija  $A \rightarrow B$ ,  $r_A = k C_A$  provodi se u PKR-u uz početnu koncentraciju  $C_{A0} = 3 \text{ mol dm}^3$  te uz  $k = 2 \text{ min}^{-1}$  i  $V_0 = 5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ .

a) Izračunati volumen PKR-a potreban za  $X_A = 50 \%$ ?

b) Izračunati volumen CR-a potreban za  $X_A = 50 \%$ ?

a) PKR

$$\tau = \frac{1}{k} \frac{X_A}{1 - X_A} = \frac{1}{2} \frac{0,5}{1 - 0,5} = 0,5 \text{ min}$$

$$V = \tau \cdot V_0 = 0,5 \text{ min} \cdot 5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1} = 2,5 \text{ dm}^3$$

b) CR

$$\tau = \frac{V}{V_0} = -\frac{1}{k} \ln(1 - X_A) = -\frac{1}{2} \ln(1 - 0,5) = 0,347 \text{ min}$$

$$V = \tau \cdot V_0 = 0,347 \cdot 5 = 1,7 \text{ dm}^3$$

**5. Usporedba kotlastog, PKR i CR reaktora s obzirom na brzinu dovođenja/odvođenja topline razvijene kemijskog reakcijom**

Reakcija  $A \rightarrow B$ ,  $r_A = k C_A$

provodi se u reaktoru volumena  $V = 5 \text{ dm}^3$  uz  $C_{A0} = 2 \text{ mol/dm}^3$  te pri temperaturi od 300 K. Kojom brzinom treba odvoditi toplinu da reaktor može raditi izotermno pri  $T = 300 \text{ K}$  uz 95 %tnu konverziju:

a) u kotlastom reaktoru,

b) u PKR-u i

c) u CR-u?

Zadano je sljedeće:

$$k = 2 \text{ min}^{-1}$$

$$\Delta H_r = -30 \text{ kcal/mol}$$

$$V = 5 \text{ dm}^3$$

$$C_{A0} = 2 \text{ mol/dm}^3$$

$$T_0 = 300 \text{ K}$$

$$X_A = 95 \%$$

Osnovne bilance:

$$V \frac{dC_A}{dt} = -V r_A$$

$$V \rho C_p \frac{dT}{dt} = V(-\Delta H_r) r_A - UA_s(T - T_c)$$

Sređivanjem:

$$\frac{dC_A}{dt} = -r_A$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(-\Delta H_r)}{\rho C_p} r_A - \frac{UA_s}{V \rho C_p} (T - T_c)$$

**a) Kotlasti reaktor u izotermnom radu**

$$V \rho C_p \frac{dT}{dt} = 0$$

$$V(-\Delta H_r) r_A = \dot{Q}(t)$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A$$

$$C_A = C_{A0} e^{-kt}$$

$$\dot{Q}(t) = V(-\Delta H_r)kC_{A0}e^{-kt} = 5dm^3 \cdot 30 \frac{kcal}{mol} 2 \frac{1}{min} 2 \frac{mol}{dm^3} e^{-2t}$$

$$\dot{Q}(t) = 600e^{-2t} \frac{kcal}{min}$$

Uz  $X_A = 95\%$  slijedi:

$$C_A = C_{A0}(1 - X_A) = C_{A0}e^{-kt}$$

$$t = \frac{\ln(1 - X_A)}{-k} = \frac{\ln(1 - 0,95)}{-2} = 1,498 \text{ min}$$

$$\dot{Q}(t)_{\text{prosj.}} = \frac{1}{\Delta t} \int_0^t \dot{Q}(t) dt = \frac{1}{1,498} \int_0^{1,498} 600e^{-2t} dt = 190 \frac{kcal}{min}$$

**b) PKR u izotermnom radu uz  $X_A = 95\%$**

$$\dot{Q}(\tau) = V(-\Delta H_r)kC_A = 5dm^3 \cdot 30 \frac{kcal}{mol} 2 \frac{1}{min} 0,1 \frac{mol}{dm^3}$$

$$\dot{Q}(\tau) = 30 \frac{kcal}{min}$$

(konstantno uklanjanje topline)

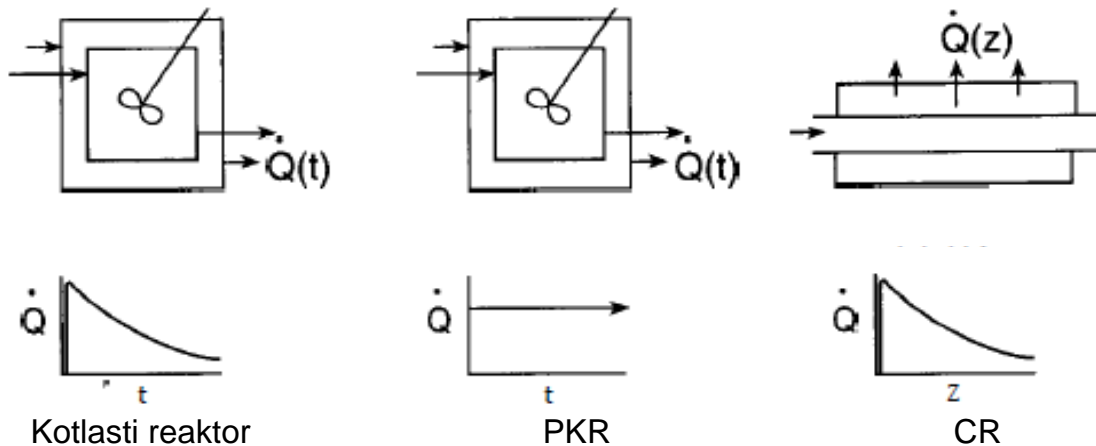
**c) CR u izotermnom radu uz  $X_A = 95\%$**

⇒ isto kao u kotlastom reaktoru, samo se varijabla  $t$  zamijeni s varijablom  $\tau$

$$\dot{Q}(\tau) = 600e^{-\frac{2z}{u}} \frac{kcal}{min}$$

$$\tau = \frac{z}{u}$$

U ovom slučaju (CR) uklanjanje topline zavisi o položaju unutar reaktora,  $z$ .

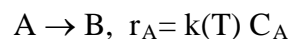


Kada bi reakcija bila endotermna u prethodnom izrazu bismo imali negativan predznak. Prema tome kotlasti reaktor zahtijeva programiranje  $\dot{Q}(t)$ , a cijevni reaktor za izoterman rad zahtijeva ili jako velik produkt  $UA_c$  (da se osigura  $T(z)$ ) ili programiranje  $\dot{Q}(z)$ .

PKR radi s konstantnom vrijednošću  $\dot{Q}$ , jer je temperatura jednolika u svakoj točki reaktora pri danim uvjetima i pri stacionarnom radu  $\dot{Q}$  ne zavisi o vremenu. Zbog toga je PKR mnogo jednostavnije dizajnirati za stabilnu izmjenu topline. Za PKR su karakteristične i nešto veće vrijednosti koeficijenta prijenosa topline s obzirom da se s miješanjem povećava konvektivni prijenos topline, pa je stoga i ukupni koeficijent prijenosa topline,  $U$  često viši u PKR-u.

S obzirom da je generiranje topline reakcijom proporcionalno volumenu reaktora i grijanje/hlađenje će biti proporcionalno s površinom izmjene topline  $A$ . Zbog toga je kod velikih reaktora teško postići izoterman rad i stoga veliki reaktori često rade adijabatski. Proračun adijabatskih reaktora izuzetno je važan zbog sigurnosnih razloga, posebice kod egzotermnih reakcija.

## 6. Reakcija



$$\Delta H_r = -25000 \text{ cal/mol}$$

$$\rho C_p = 1000 \text{ cal/dm}^3\text{K}$$

provodi se u vodenoj otopini pri atmosferskom tlaku.

- Ako reaktor radi adijabatski i  $T_0 = 300 \text{ K}$ , koju je najvišu početnu koncentraciju reaktanta,  $C_{A0}$  u reaktoru potrebno osigurati da ne dođe do vrenja reakcijske smjese u reaktoru.
- Nađeno je da  $k$  pri  $300 \text{ K}$  iznosi  $0,2 \text{ min}^{-1}$ , a energija aktivacije iznosi  $30 \text{ kcal/mol}$ . Izračunati  $X_A(\tau)$  u adijabatskom CR i adijabatskom PKR-u pri  $C_{A0} = 2 \text{ mol/dm}^3$ .

- Do vrenja vode dolazi pri  $373 \text{ K}$

**Adijabatski reaktor:**

$$T - T_0 = \frac{(-\Delta H_r)}{\rho C_p} C_{A0} X_A$$

U najgorem slučaju kod  $X_A = 1$  (ili  $100 \%$ )

$$373 - 300K = \frac{25 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}}{1 \frac{\text{kcal}}{\text{dm}^3 \text{K}}} C_{A0}$$

$$C_{A0} = 2,92 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

b)

$$k = k_0 e^{-E_a/RT}$$

$$0,2 \text{ min}^{-1} = k_0 \exp\left(\frac{-30000 \text{ cal/mol}}{(1,986 \frac{\text{cal}}{\text{molK}}) 300K}\right)$$

$$k_0 = 1,48 \cdot 10^{21} \text{ min}^{-1}$$

$$k = 1,48 \cdot 10^{21} \exp\left(-\frac{30000}{1,986 \cdot T}\right)$$

#### **Adijabatski PKR:**

Bilanca tvari:

$$C_{A0} X_A = \tau r_A$$

$$C_{A0} X_A = \tau k(\tau) C_{A0} (1 - X_A)$$

$$\frac{X_A}{(1 - X_A)} = \tau \cdot k(\tau) \quad (1)$$

Bilanca topline:

$$T - T_0 = \frac{(-\Delta H_r)}{\rho C_p} C_{A0} X_A$$

$$T = T_0 + \frac{(-\Delta H_r)}{\rho C_p} C_{A0} X_A = T_0 + \frac{25 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}}{1 \frac{\text{kcal}}{\text{dm}^3 \text{K}}} 2 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} X_A$$

$$T = T_0 + 50 X_A$$

Uvrštavanjem u izraz (1) dobiva se:

$$\frac{X_A}{(1 - X_A)} = \tau \cdot 1,48 \cdot 10^{21} \exp\left(\frac{-30000}{1,986(T_0 + 50 X_A)}\right)$$

*Implicitno rješenje za  $X_A(\tau)$ !*

#### **Adijabatski CR:**



Bilanca topline ista kao i prethodno,  $T = T_0 + 50 X_A$

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -kC_A$$

$$-C_{A0} \frac{dX_A}{d\tau} = -kC_{A0}(1 - X_A)$$

$$\frac{dX_A}{d\tau} = (1,48 \cdot 10^{21}) \exp\left(\frac{-30000}{1,986(T_0 + 50X_A)}\right)(1 - X_A)$$

Može se riješiti za  $X_A(\tau)$ !