

Primjer 1 - Usporedba volumena PKR-a i CR-a

1. Reakcija prvog reda, $A \rightarrow B$, $-r_A = k C_A$ provodi se neovisno u PKR-u i CR-u pri sljedećim radnim uvjetima:

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

$$F_{A0}/C_{A0} = 1 \text{ dm}^3/\text{s}$$

$$X_A = 0,8$$

Izračunati volumene PKR-a odnosno CR-a.

a) Volumen PKR-a:

$$V_{PKR} = \frac{F_{A0} X_A}{-r_A} = \frac{F_{A0} X_A}{k C_{A0} (1 - X_A)} = \frac{1 \frac{\text{dm}^3}{\text{s}} \cdot 0,8}{0,5 \text{ s}^{-1} (1 - 0,8)} = 8 \text{ dm}^3$$

b) Volumen CR-a:

$$\begin{aligned} V_{CR} &= F_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} = F_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{k C_{A0} (1 - X_A)} = \frac{F_{A0}}{k C_{A0}} [-\ln(1 - X_A)] = \\ &= \frac{1}{0,5} [-\ln(1 - 0,8)] = 3,22 \text{ dm}^3 \end{aligned}$$

Zaključak:

$$V_{CR} < V_{PKR}$$

za isti X_A

Primjer 2 – Usporedba KR, PKR i CR

Zadatak: Reakcija drugog reda, $2A \rightarrow B$

provodi se u plinskoj fazi. Na ulazu u reaktor nalazi se samo reaktant A.

Reakcija se provodi pri sljedećim uvjetima:

$$T_0 = 500 \text{ K}$$

$$P_0 = 8,2 \text{ atm}$$

$$C_{A0} = 0,2 \text{ mol/dm}^3$$

$$k = 0,5 \text{ dm}^3/\text{mol s}$$

$$v_0 = 2,5 \text{ dm}^3/\text{s}$$

Izračunati karakteristična vremena (t i τ) i volumene reaktora potrebne za postizanje 90 %-tne konverzije ukoliko se reakcija provodi u kotlastom (KR), protočnom kotlastom (PKR) i cijevnom reaktoru (CR)!

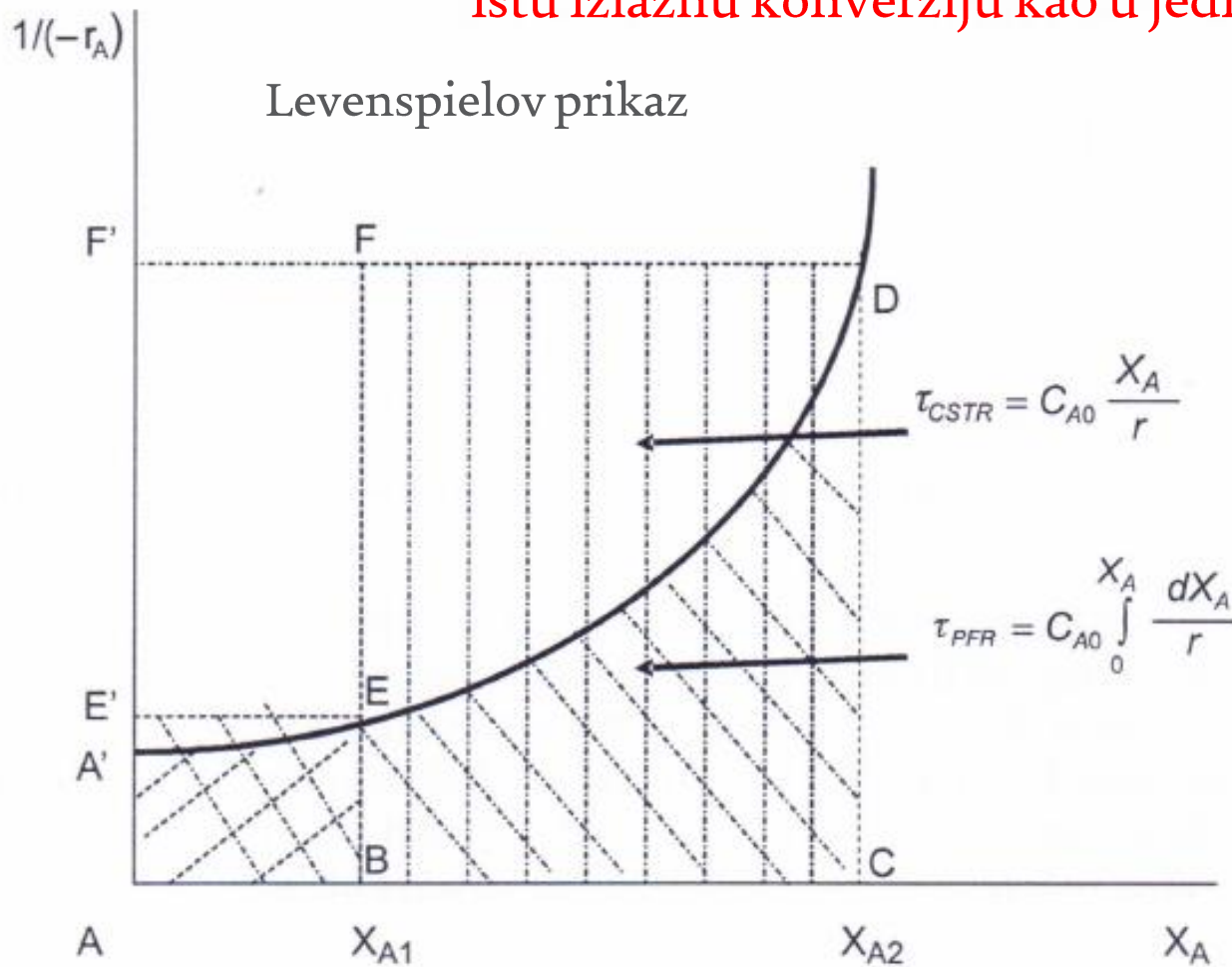
	KR	PKR	CR
iz bilance:	$t = N_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A V}$	$V = \frac{F_{A0} X_A}{-r_A}$	$V = F_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A}$
brzina reakcije	$-r_A = k C_A^2$	$-r_A = k C_A^2$	$-r_A = k C_A^2$
stehiometrija	plinska faza, $V=V_0$	plinska faza: $T=T_0, P=P_0$	plinska faza: $T=T_0, P=P_0$
$2A \rightarrow B$		po molu A: $A \rightarrow \frac{B}{2}$ $\varepsilon = 1,0(\frac{1}{2}-1) = -0,5$	po molu A: $A \rightarrow \frac{B}{2}$ $\varepsilon = 1,0(\frac{1}{2}-1) = -0,5$
	$C_A = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{A0}(1-X_A)}{V_0}$	$C_A = \frac{F_A}{v} = \frac{F_{A0}(1-X_A)}{v_0(1+\varepsilon X_A)}$	$C_A = \frac{F_A}{v} = \frac{F_{A0}(1-X_A)}{v_0(1+\varepsilon X_A)}$
	$C_A = C_{A0}(1-X_A)$	$C_A = C_{A0} \frac{(1-X_A)}{(1+\varepsilon X_A)}$	$C_A = C_{A0} \frac{(1-X_A)}{(1+\varepsilon X_A)}$
	$C_B = \frac{N_B}{V} = \frac{N_{A0}(\frac{1}{2}X_A)}{V_0}$	$C_B = \frac{F_B}{v} = \frac{F_{A0}(\frac{1}{2}X_A)}{v_0(1+\varepsilon X_A)}$	$C_B = \frac{F_B}{v} = \frac{F_{A0}(\frac{1}{2}X_A)}{v_0(1+\varepsilon X_A)}$
	$C_B = \frac{C_{A0} X_A}{2}$	$C_B = \frac{C_{A0} X_A}{2(1+\varepsilon X_A)}$	$C_B = \frac{C_{A0} X_A}{2(1+\varepsilon X_A)}$

	KR	PKR	CR
kombiniranjem	$t = \frac{1}{kC_{A0}} \int_0^{X_A} \left[\frac{1}{(1-X_A)^2} \right] dX_A$	$V = \frac{F_{A0} X_A (1-0,5X_A)^2}{kC_{A0}^2 (1-X_A)^2}$	$V = \frac{F_{A0} X_A}{kC_{A0}^2} \int_0^{X_A} \frac{(1-0,5X_A)^2}{(1-X_A)^2} dX_A$
integriranjem	$t = \frac{1}{kC_{A0}} \left[\frac{X_A}{1-X_A} \right]$		$V = \frac{F_{A0} X_A}{kC_{A0}^2} \left[2\varepsilon(1+\varepsilon) \ln(1-X_A) + \varepsilon^2 X_A + \frac{(1+\varepsilon)^2 X_A}{1-X_A} \right]$
izračunavanjem	$kC_{A0} = \left(\frac{0,2 \text{ dm}^3}{\text{mol s}} \right) \left(\frac{0,5 \text{ mol}}{\text{dm}^3} \right)$ $kC_{A0} = 0,1 \text{ s}^{-1}$	$kC_{A0}^2 = 0,5 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol s}} \left(0,2 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right)^2$ $kC_{A0}^2 = 0,02 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \text{ s}}$ $V = \frac{0,5 \frac{\text{mol}}{\text{s}} (0,9)(1-0,5(0,9))^2}{0,020 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \text{ s}} (1-0,9)^2}$	$F_{A0} = 0,5 \frac{\text{mol}}{\text{s}}$ $kC_{A0}^2 = 0,02 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \text{ s}}$ $V = \frac{0,5 \frac{\text{mol}}{\text{s}} (0,9)}{0,020 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \text{ s}}} \left[2(-0,5)(1-0,5) \ln(1-0,9) + (-0,5)^2 (0,9) + \frac{(1-0,5)^2 (0,9)}{1-0,9} \right]$
za $X_A=0,9$	$t = \frac{1}{0,1 \text{ s}^{-1}} \left[\frac{0,9}{1-0,9} \right]$	$V = 680,6 \text{ dm}^3$	$V = 90,7 \text{ dm}^3$
	$t = 90 \text{ s}$	$\tau = \frac{V}{v_0} = 272,3 \text{ s}$	$\tau = \frac{V}{v_0} = 36,3 \text{ s} \quad \tau = \frac{L}{u}; \quad u = \frac{v_0}{A}$

Sustavi koji uključuju više serijski povezanih kemijskih reaktora

Kako povezivati reaktore u seriju na optimalan način?

- Način kombiniranja PKR reaktora različitih volumena (ili različitih τ)
- pogodna kombinacija reaktora $\Rightarrow$ smanjenje ukupnog volumena reaktora serijski povezanih PKR reaktora uz istu izlaznu konverziju kao u jednom PKR-u!



2 CR u nizu:
ABEA' – 1. CR
BCDE – 2. CR
 $V_1 + V_2 = V_{CR}$

2 PKR-a u nizu:
ABEE' – 1. PKR
BCDF – 2. PKR
 $V_1 + V_2 < V_{PKR}$ (samo 1PKR: ACDF')

Kako kombinirati PKR reaktore različitih veličina (volumena) u seriji u cilju maksimiziranja konačne konverzije ako je red reakcije, $n \neq 1$?

- za $n > 0 \Rightarrow$

poželjno je na početku koristiti manji PKR, a kasnije veće PKR-ove za maksimiziranje konverzije

$$V1 (\text{PKR}) < V2 (\text{PKR}) < V3 (\text{PKR}) \dots$$

- za $n < 0 \Rightarrow$

obrnuto, tj. veći PKR na početku serije, a manji PKR-ovi u kasnijim stupnjevima u seriji

$$V1 (\text{PKR}) > V2 (\text{PKR}) > V3 (\text{PKR}) \dots$$

a) ako koristimo 2 PKR reaktora u seriji za postizanje određene izlazne konverzije:

- za $n=1 \Rightarrow$ izabrati 2 PKR reaktora jednakih volumena za minimiziranje ukupnog volumena reaktora
- za $n > 1 \Rightarrow$ 1. PKR treba biti $<$ 2. PKR-a
- za $n < 1 \Rightarrow$ 1. PKR treba biti $>$ 2. PKR-a

b) ako koristimo kombinaciju CR + PKR u seriji reaktora za postizanje određene konverzije:

- Ukupna konverzija zavisi o načinu kako su reaktori povezani u seriji, osim za $n=1$ i $n=0$
- za $n > 1 \Rightarrow$ potrebne su veće brzine (više koncentracije) ako se želi maksimizirati konverzija; s obzirom da CR daje veće brzine on se treba smjestiti prije PKR-a u seriji
- ⁸ ▪ za $n < 1 \Rightarrow$ PKR treba smjestiti prije CR-a

c) ako koristimo kombinaciju jednog CR i 2 PKR reaktora u seriji za postizanje maksimalne konverzije poželjan je sljedeći raspored reaktora u seriji:

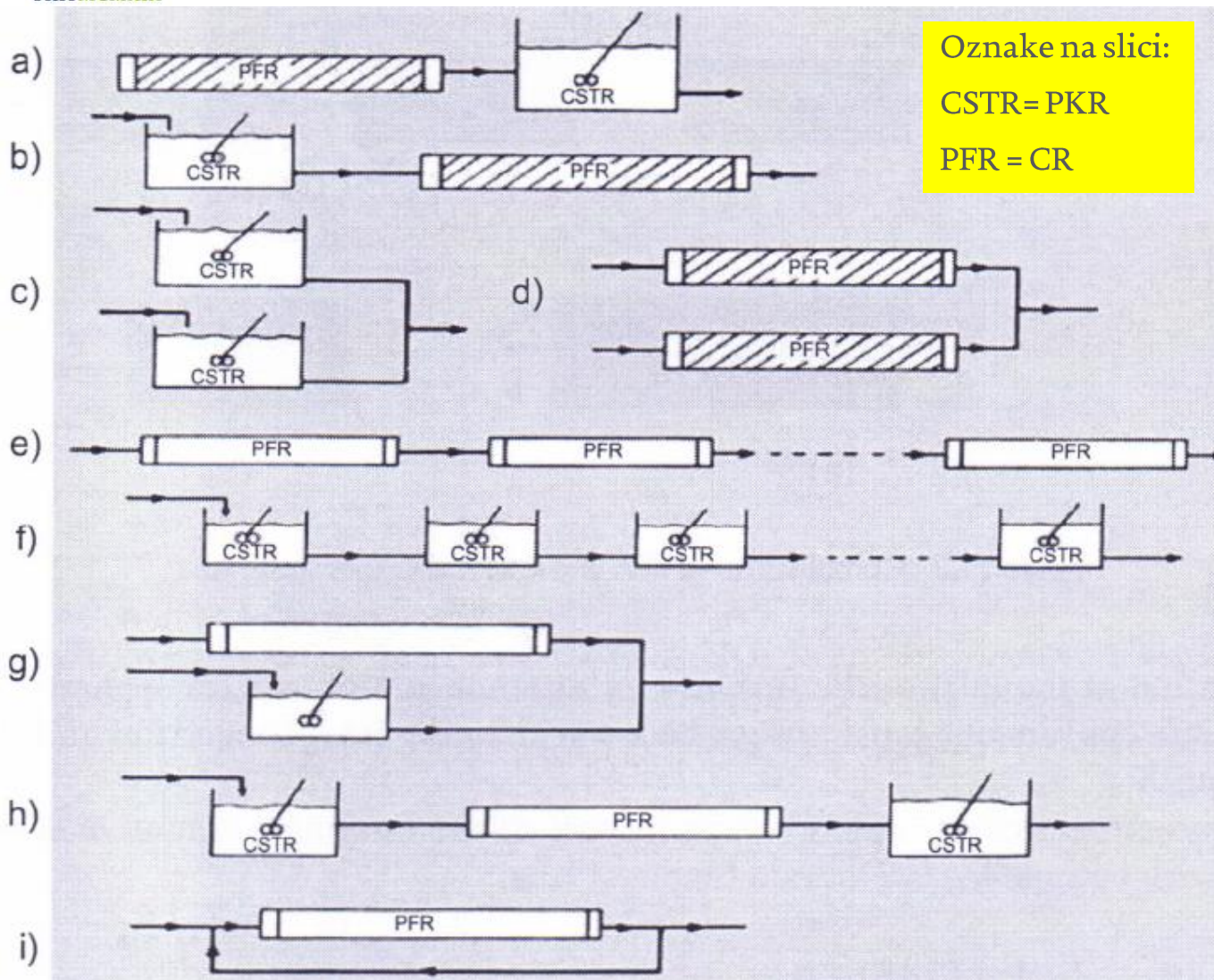
- za bilo koju reakciju reda $n > 1$, reaktore treba povezati tako da se koncentracija reaktanta održava što većom, pa bi redoslijed reaktora trebao biti CR, pa manji PKR s idealnim miješanjem, pa veći PKR, a za reakcije $n < 1$ redoslijed bi trebao biti obrnut,
- za reakcije čija krivulja ovisnosti $(-1/r_A) = f(C_A)$ (ili $f(X_A)$) pokazuje maksimum ili minimum, redoslijed povezivanja reaktora zavisi od oblika krivulje, željenog stupnja konverzije i raspoloživih reaktora te u tom slučaju ne postoje jednoznačna pravila povezivanja reaktora.



FKIT MCMXIX



Potencijalne kombinacije



Oznake na slici:

CSTR = PKR

PFR = CR

a i b – za postizanje viših konverzija

c i d – paralelno spajanje (ključno je da su izlazne konverzije iz oba reaktora jednake)

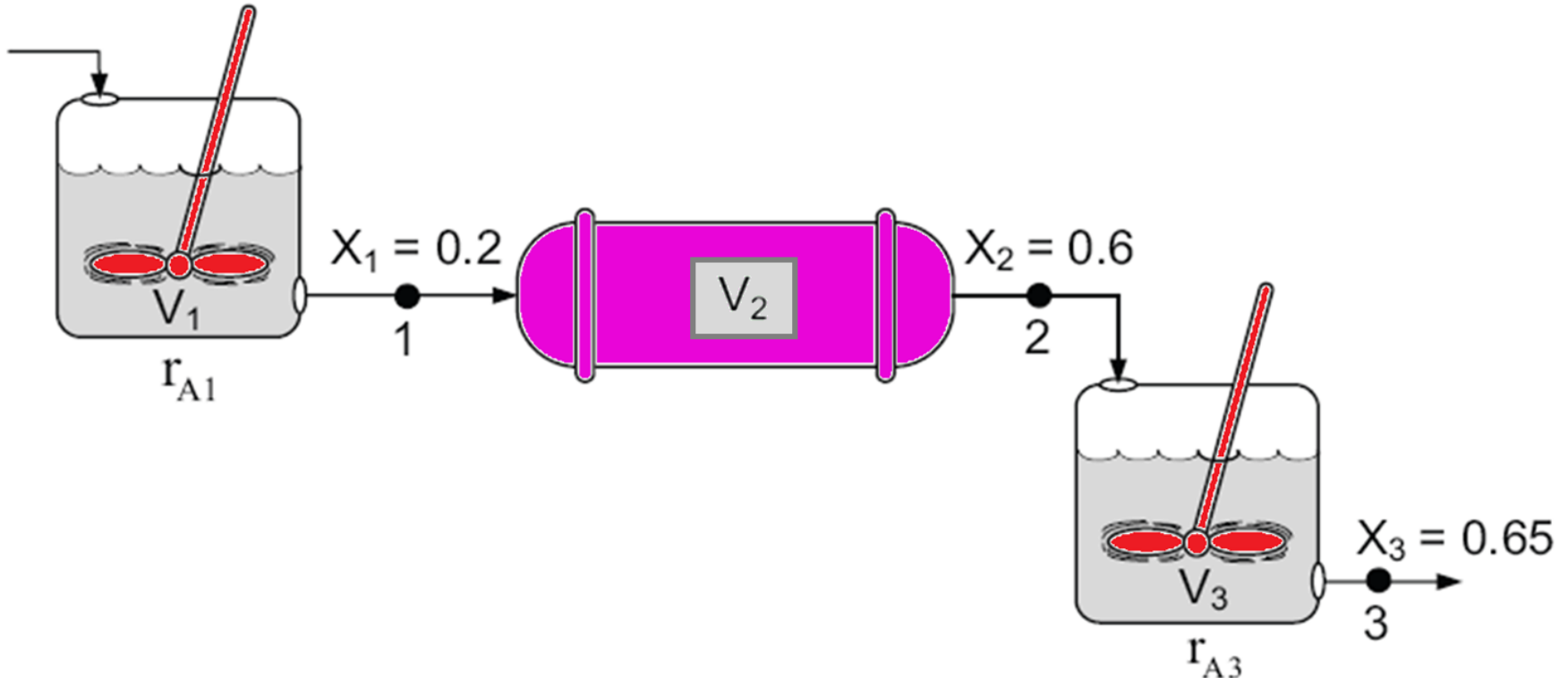
e i f - serijsko povezivanje (smanjenje volumena za f)

g – neobična kombinacija; uvjet je ista konverzija na izlazu iz oba reaktora (ali reaktori mogu biti različitih volumena)

h - optimiranje volumena i iskorištenja

Primjer 3 – Serija reaktora koja uključuje 2 PKR-a i 1 CR

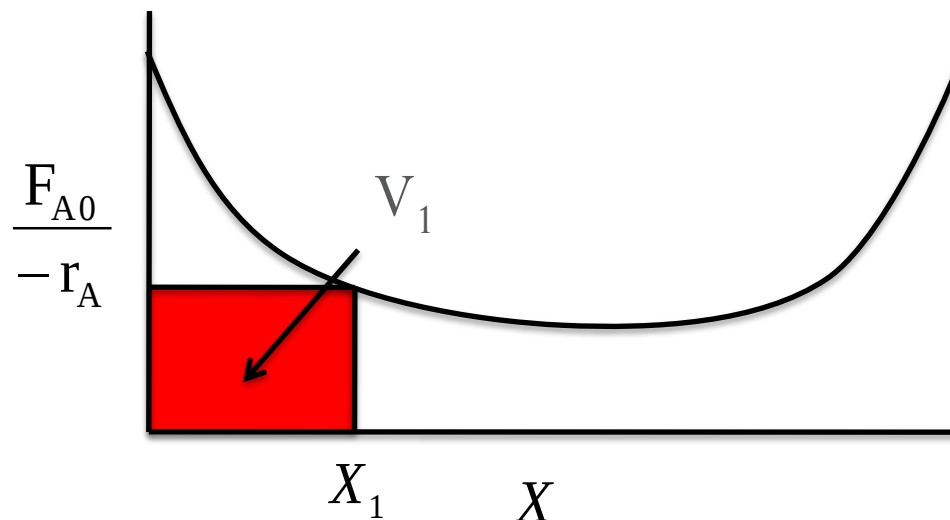
Zadatak: Za navedenu seriju reaktora i izlazne konverzije te na temelju podataka ovisnosti $F_{A0}/-r_A$ vs X_A zadanih na Levenspielovom prikazu izračunati volumene reaktora povezanih u seriju koristeći karakteristične bilance tvari.



Reaktor 1 (PKR)

$$F_{A1} = F_{A0} - F_{A0}X_1$$

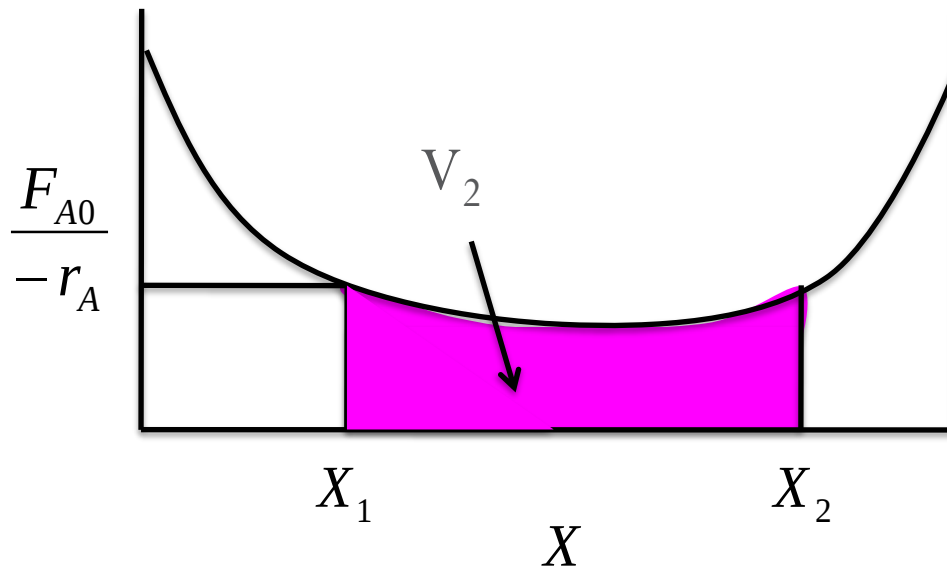
$$V_1 = \frac{F_{A0} - F_{A1}}{-r_{A1}} = \frac{F_{A0} - (F_{A0} - F_{A0}X_1)}{-r_{A1}} = \frac{F_{A0}X_1}{-r_{A1}}$$



Levenspielov
prikaz

Reaktor 2 (CR)

$$V_2 = \int_{X_1}^{X_2} \frac{F_{A0}}{-r_A} dX$$

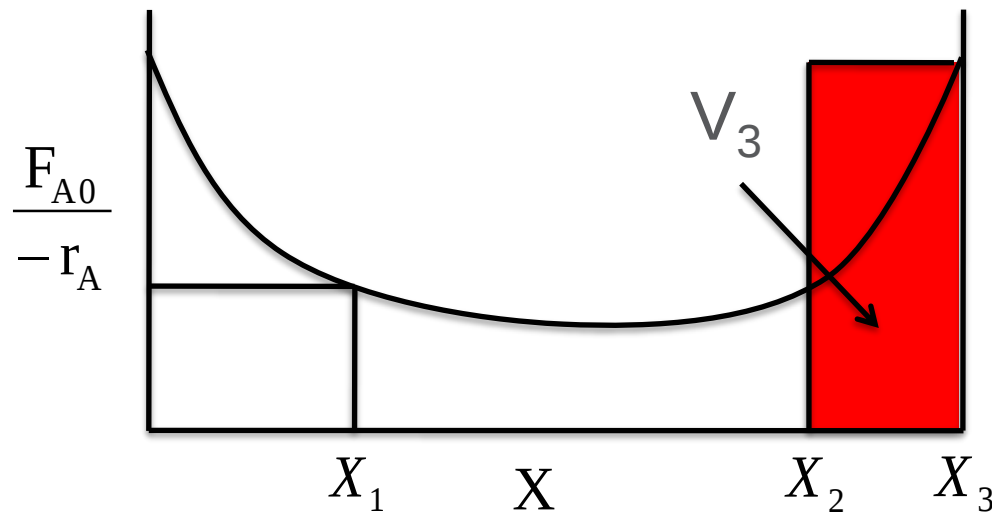


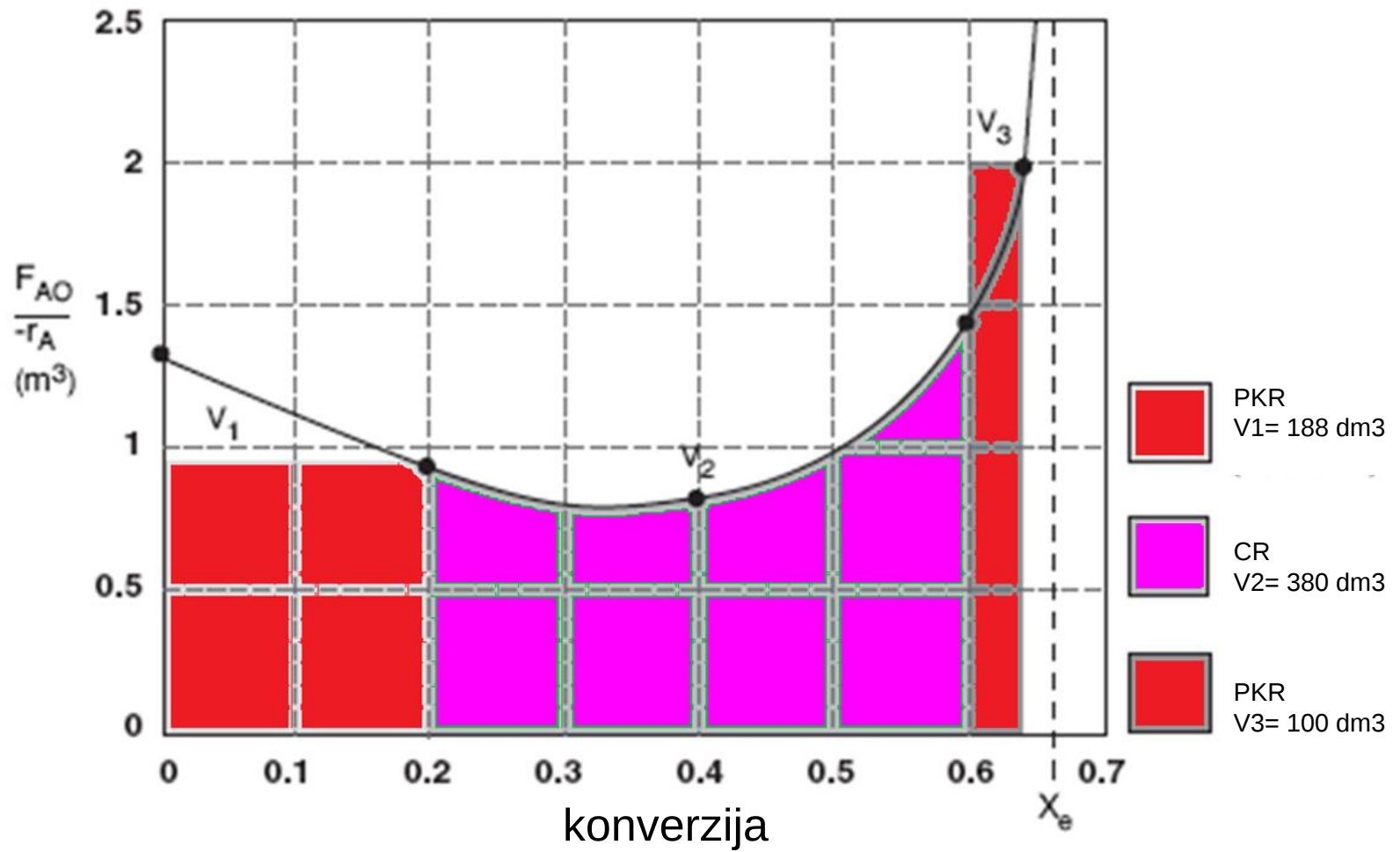
Reaktor 3 (PKR)

$$F_{A2} - F_{A3} + r_{A3}V_3 = 0$$

$$(F_{A0} - F_{A0}X_2) - (F_{A0} - F_{A0}X_3) + r_{A3}V_3 = 0$$

$$V_3 = \frac{F_{A0}(X_3 - X_2)}{-r_{A3}}$$





Podsjetnik:

Numeričko integriranje: metoda pravokutnika, trapezna formula, Simpsonova formula...

Podaci najčešće zadani u obliku tablice:

$$\begin{aligned} \frac{F_{A0}}{-r_A} &= y \\ X_A &= x \end{aligned}$$

Metoda pravokutnika:

Interval $[a, b]$ dijeli se na n podintervala širine $\Delta X = \frac{b-a}{n}$

Prema metodi srednjeg pravokutnika računa se

$$m_i = \frac{x_i + x_{i+1}}{2}$$

i $f(m_i)$; $I \approx \sum_{i=0}^{n-1} f(m_i) \Delta x$

Trapezna formula (uz odg. broj intervala):

$$I = \frac{h}{2} (f_0 + f_1)$$

$$h = x_1 - x_0$$

$$f_0 = f(x_0)$$

$$f_1 = f(x_1)$$

Simpsonova formula (najčešće):

$$I = \frac{h}{3} (f_0 + 4f_1 + f_2)$$

$$f_0 = f(x_0) \dots y_0$$

$$f_1 = f(x_1) \dots y_1$$

$$h = x_1 - x_0; \quad \text{ili} \quad x_2 - x_1$$

Primjer 4 – Serija reaktora koja uključuje CR i PKR - kako ih povezati na optimalan način?

Zadatak: PKR i CR imaju iste volumene koji iznose $1,6 \text{ m}^3$. Primjenom zadanih podataka i Levenspielovog prikaza primjenom metode pokušaja i pogreške izračunati konverziju za svaki od reaktora spojenih u seriju za sljedeće situacije:

a) serija uključuje PKR, a zatim CR

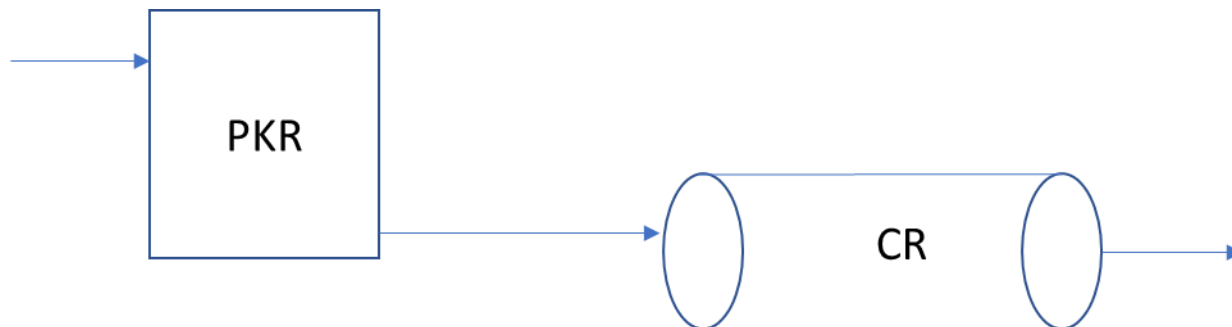
b) serija uključuje CR, a zatim PKR.

Koja će kombinacija navedenih reaktora biti povoljnija *s obzirom na očekivanu veću ukupnu konverziju na izlazu iz serije*.

Zadani su sljedeći podaci na temelju kojih se može nacrtati Levenspielov prikaz:

X_A	0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,7	0,8
$F_{A0}/-r_A$	0,89	1,09	1,33	2,05	3,54	5,06	8,0

$$V_{\text{PKR}} = V_{\text{CR}} = 1,6 \text{ m}^3$$



a) Serija PKR, a zatim CR

$$V_1 = \frac{F_{A0}}{-r_{A1}} X_{A1}$$

Pretpostaviti vrijednost konverzije, npr. $X_A = 0,4$ i izračunati V_{PKR} -a, prema podacima iz prethodne tablice.

$$V_1 = \frac{F_{A0}}{-r_{A1}} X_{A1} = 2,05 \cdot 0,4 = 0,82 \text{ m}^3$$

$$V_{\text{izr.}}(0,82 \text{ m}^3) > V_{\text{zad.}}(1,6 \text{ m}^3)$$

Iz toga slijedi da je potrebno pokušati proračun s većom konverzijom, npr. $X_A = 0,6$ i ponoviti postupak.

$$V = \frac{F_{A0}}{-r_{A1}} X_{A1} = 3,54 \cdot 0,6 = 2,124 \text{ m}^3$$

$$V_{\text{izr.}}(2,124 \text{ m}^3) > V_{\text{zad.}}(1,6 \text{ m}^3)$$

U cilju pojednostavljenja moguće je metodom interpolacije izračunati novi X_A (oprez: odnos između X_A i volumena nije linearan, ali može se aproksimirati kao linearan zbog pojednostavljenja):

Izraz za proračun metodom interpolacije: $y = y_a + \frac{(x - x_a)(y_b - y_a)}{(x_b - x_a)}$

Metodom interpolacije dobiva se: $X_A = 0,52$ i $F_{A0}/-r_A = 2,94 \text{ m}^3$

Provjera:

$$V_1 = \frac{F_{A0}}{-r_{A1}} X_{A1}$$

$$V = 2,94 \text{ m}^3 \cdot 0,52 = 1,53 \text{ m}^3 (\text{ciljana vrijednost je } 1,6 \text{ m}^3)$$

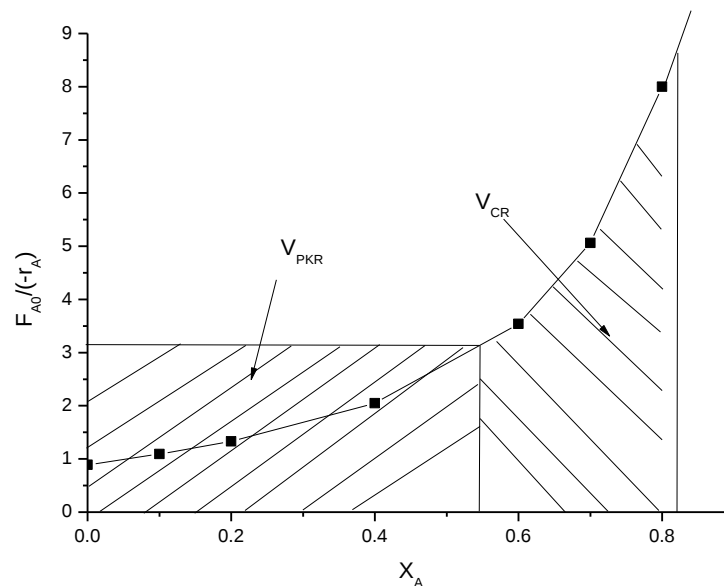
U nastavku interpolacije dobiva se kao konačno rješenje konverzija $X_A = 0,541$.

CR: Sličan postupak koristi se za proračun volumena CR-a uz pripadajuću izvedbenu jednačbu, pri čemu je nađeno da konverzija za volumen CR-a od $V = 1,6 \text{ m}^3$ iznosi $X_A = 0,840$.

Rješenje za zadatak 5a): PKR, $X_A = 0,541$

CR, $X_A = 0,840$

$$V_2 = \int_{X_{A2}}^{X_{A3}} \frac{F_{A0}}{-r_A} dX_A$$



b) Serija CR, a zatim PKR

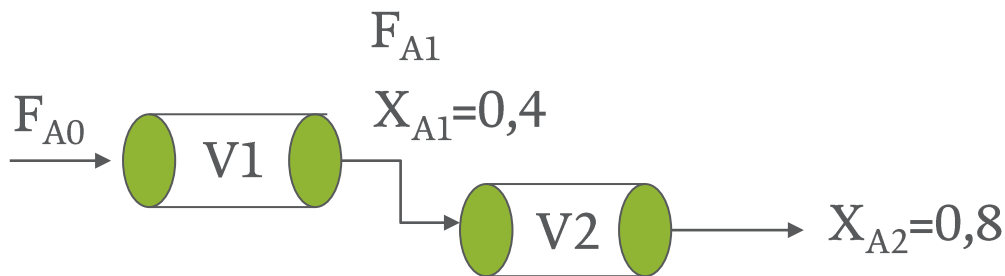
Na sličan način dolazi se do rezultata za konverziju na izlazu iz oba reaktora za sustav koji se odnosi na seriju koja uključuje CR, a zatim PKR pri čemu su postignute konverzije koje iznose kako slijedi:

Rješenje za 5b): CR: $X_A = 0,717$

PKR: $X_A = 0,863$

Zaključak: Povoljnija je kombinacija koja uključuje CR, a zatim PKR u seriji jer se na taj način postižu veće konverzije na izlazu iz serije reaktora.

Primjer 5. Dva CR-a povezana u seriju



$$F_{A0} = 0,4 \text{ mol/s}$$

Zadani su sljedeći podaci na temelju kojih se može nacrtati Levenspielov prikaz:

X_A	0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,7	0,8
$F_{A0}/-r_A$	0,89	1,09	1,33	2,05	3,54	5,06	8,0

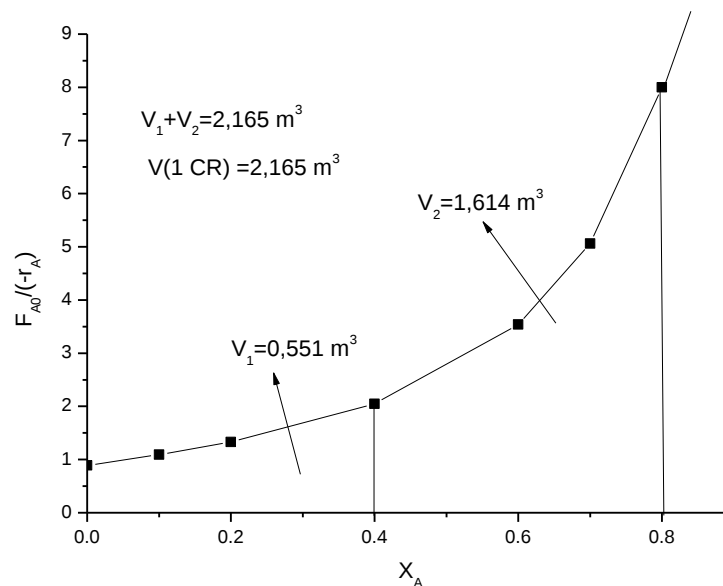
$$V_{1CR} = \int_0^{X_A} \frac{F_{A0}}{-r_A} dX_A = \int_0^{0,8} \frac{F_{A0}}{-r_A} dX_A$$

= volumen jednog CR-a u kojem se postiže 80 % tna konverzija

$$= \int_0^{0,4} \frac{F_{A0}}{-r_A} dX_A + \int_{0,4}^{0,8} \frac{F_{A0}}{-r_A} dX_A = [V_1 + V_2]$$

= volumen dvaju CR-a u seriji kojom se postiže 80 % tna konverzija

Rješenje:



Zaključak: Serijskim povezivanjem dvaju CR-a ne postiže se smanjenje ukupnog volumena, odnosno $V_1 + V_2 = V_{uk} = 2,165 \text{ m}^3$ što odgovara volumenu jednog CR-a u kojem se u navedenim uvjetima također postiže 80 % tna konverzija.