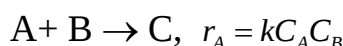


**Primjer 1.** Egzotermna elementarna reakcija u tekućoj fazi:



provodi se u kotlastom reaktoru sa zmijačom da bi se održao izoterman rad reaktora pri temperaturi od 27 °C. Reaktor se inicijalno puni s jednakim koncentracijama reaktanata A i B, bez prisutnosti produkta C na ulazu u reaktor, tj.  $C_{A0} = C_{B0} = 2 \text{ mol dm}^{-3}$  i  $C_{C0} = 0 \text{ mol dm}^{-3}$ .

- Koliko vremena je potrebno provoditi reakciju da se postigne konverzija od 95 %?
- Koliko je ukupno potrebno ukloniti topline (u kcal) pomoću zmijače do postizanja te konverzije?
- Koja je maksimalna brzina kojom se uklanja toplota (u kcal/min) i koliko je vremena potrebno da se taj maksimum ostvari?
- Kolik je adijabatski porast temperature u reaktoru i njegova važnost?

**Zadani su sljedeći podaci:**

Konstanta brzine,  $k = 0,01725 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ , pri  $T = 27 \text{ °C}$

Toplina reakcije,  $\Delta H_r = -10 \text{ kcal mol}^{-1} A$ , pri  $T = 27 \text{ °C}$

Parcijalni molarni toplinski kapaciteti,

$$\overline{C_{pA}} = \overline{C_{pB}} = 20 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\overline{C_{pC}} = 40 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Volumen reaktora,  $V_r = 1200 \text{ dm}^3$

**Rješenje:**

**a) Vrijeme reakcije potrebno za postizanje željene konverzije?**

Uz pretpostavku konstantne gustoće bilanca tvari za komponentu A može se napisati u sljedećem obliku:

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

Iz stehiometrije reakcije i bilance tvari za komponentu B slijedi:

$$C_A - C_B = C_{A0} - C_{B0} = 0$$

tj.  $C_A = C_B$ . Prema tome, supstitucijom u bilancu tvari za komponentu A dobiva se:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2$$

Separacijom varijabli i integriranjem slijedi:

$$t = \frac{1}{k} \left[ \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} \right]$$

Supstitucijom izraza  $C_A = 0,05C_{A0}$ , tj.  $C_A = C_{A0}(1 - X_A)$  i uvrštavanjem  $X_A = 95\%$  te vrijednosti za  $k$  i  $C_{A0}$  u prethodni izraz dobiva se:

$$t = 551 \text{ min}$$

**b) Koliko je potrebno ukloniti topline pomoću zmijače do postizanja željene konverzije?**

Ako se toplota razvijena reakcijom uklanja da bi se održala konstantna temperatura u reaktoru tada vrijedi sljedeće:

$$\dot{Q} = \Delta H_r r_A V_r$$

Supstitucijom izraza za brzinu:  $r_A = -\frac{dC_A}{dt}$  u prethodni izraz i deriviranjem po vremenu  $t$  slijedi:

$$dQ = -\Delta H_r V_r dC_A$$

Integriranjem s obadvije strane dobiva se:

$$Q = -\Delta H_r V_r (C_A - C_{A0}) = -2,3 \cdot 10^4 \text{ kcal}$$

**c) Maks. brzina kojom se uklanja toplota?**

Supstitucijom izraza  $r_A = kC_A^2$  u izraz za  $\dot{Q}$  dobiva se:

$$\dot{Q} = \Delta H_r k C_A^2 V_r$$

Desna strana će biti maksimum po apsolutnoj vrijednosti (negativan iznos), kada je  $C_A$  maksimalna, što se dešava za  $C_A = C_{A0}$  iz čega slijedi:

$$\dot{Q}_{\max} = \Delta H_r k C_{A0}^2 V_r = -828 \text{ kcal min}^{-1}$$

d) **Adijabatski porast temperature** izračunava se iz toplinske bilance uz izuzetak člana za prijenos topline:

$$V_r \rho \overline{C_p} \frac{dT}{dt} = -\Delta H_r r_A V_r$$

Nakon supstitucije izraza za bilancu tvari

$$\frac{dn_A}{dt} = -r_A V_r$$

u prethodni izraz slijedi:

$$V_r \rho \overline{C_p} dT = -\Delta H_r dn_A$$

S obzirom da su zadani parcijalni molarni toplinski kapaciteti za reaktante A i B i produkt C

$$\overline{C_{pj}} = \left( \frac{\partial \overline{H_j}}{\partial T} \right)_{p, n_k}$$

Uobičajeno se procjenjuje **ukupni toplinski kapacitet** na sljedeći način:

$$V_r \rho \overline{C_p} = \sum_{j=1}^{n_s} \overline{C_{pj}} n_j \quad (*)$$

Za kotlasti reaktor broj molova povezuje se sa stupnjem napredovanja reakcije na sljedeći način:

$$n_j = n_{j0} + \nu_j \varepsilon$$

Prema tome desnu stranu izraza (\*) možemo napisati na sljedeći način:

$$\sum_{j=1}^{n_s} \overline{C_{pj}} n_j = \sum_j \overline{C_{pj}} n_{j0} + \varepsilon \Delta C_p$$

pri čemu je

$$\Delta C_p = \sum_j \nu_j \overline{C_{pj}}$$

Ako pretpostavimo da su parcijalni molarni toplinski kapaciteti nezavisni o temperaturi i sastavu slijedi da je

$$\Delta C_p = 0$$

i

$$V_r \rho \overline{C_p} = \sum_{j=1}^{n_s} \overline{C_{pj}} n_{j0}$$

Integriranjem izraza  $V_r \rho \overline{C_p} dT = -\Delta H_r dn_A$  uz konstantan toplinski kapacitet slijedi:

$$\Delta T = \frac{\Delta H_r}{\sum_j \overline{C_{pj}} n_{j0}} \Delta n_A$$

Prema tome, **maksimalna temperatura koja odgovara potpunoj konverziji reaktanata ( $X_A=100\%$ )** može se izračunati na sljedeći način:

$$\Delta T_{\max} = \frac{-10 \cdot 10^3 \text{ cal / mol}}{2(2 \text{ mol / dm}^3)(20 \text{ cal / molK})} (0 - 2 \text{ mol / dm}^3)$$

$$\Delta T_{\max} = 250 \text{ K}$$

Adijabatski porast temperature od 250 K ukazuje na potencijalnu opasnost u sustavu ukoliko dođe do problema s izmjenom topline (u ovom slučaju putem zmijače).

**Primjer 3.** Reakcija čija reakcijska entalpija iznosi -104,6 kJ/mol provodi se u vodenoj otopini uz reaktant koncentracije 2 mol/dm<sup>3</sup> pri temperaturi od 50 °C. Izračunati temperaturu ako se reakcija provodi u adijabatskom reaktoru ( $X_A=100\%$ ).

$$C_p(\text{H}_2\text{O}) = 4,18 \text{ kJ/kg K}$$

$$(-\Delta H_r) = -104,6 \text{ kJ/mol}$$

$$\rho = 850 \text{ kg/m}^3$$

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

$$T = 50 \text{ °C} = 323 \text{ K}$$

$$T - T_0 = A_f = \frac{(-\Delta H_r) C_{A_0}}{\rho c_p}$$

$$T = 323K + \frac{104,6 \frac{kJ}{mol} \cdot 2 \frac{mol}{dm^3}}{4,184 \frac{kJ}{kgK} \cdot 850 \frac{kg}{m^3} \cdot \frac{m^3}{10^3 dm^3}} = 323K + 58,82K = 381,82K$$