

Warunki zaliczenia

Zasady zaliczenia

❶ Egzamin w formie pisemnej

- 10.12.2024, sala: xxx, godz. xxx
- 17.12.2024, sala: xxx, godz. xxx

❷ sylabus: »klik«

❸ kontakt: p_niemiec@atar.edu.pl

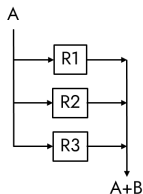
❹ konsultacje:

- stacjonarne: pokój b103, poniedziałek, godz.: 10:45
- zdalnie: MS Teams - po wcześniejszej konsultacji mailowej

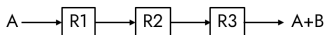
❺ literatura:

- E. Grzywa, J. Molenda, Technologia podstawowej syntezy organicznej. WNT, Warszawa 2016
- H. Konieczny, E. Bortel, Podstawy technologii i inżynierii chemicznej, PWN, Warszawa 1992

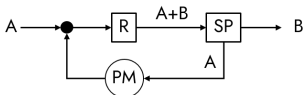
Organizacja procesu w instalacji produkcyjnej



Układ równoległy - kolektorowy



Układ szeregowy - kaskadowy



Układ z obiegiem powrotnym

Organizacja procesu technologicznego:

- ustalenie struktury instalacji (co? gdzie? kiedy? ile?)
- ustalenie sposobu wykonywania czynności
- ilość i jakość wytwarzanych produktów
 - organizacja procesu w poj. aparacie (reaktor, wymiennik)
 - aparat ciągły/okresowy
 - strumień współ/przeciwprądowy
 - ciepło pośrednio, bezpośrednio, przez przegrodę
 - organizacja układu technologicznego (układy reaktorów)
 - układ równoległy - kolektorowy
 - układ szeregowy - kaskadowy
 - układ obiegu pierwotnego
 - organizacja przedsiębiorstwa - obejmuje wiele instalacji
 - współdziałanie wielu instalacji

Charakterystyka procesów chemicznych

- reakcja chemiczna - przemiana substratu w produkt
- proces chemiczny - zjawiska przenoszenia masy i energii towarzyszące reakcji chemicznej
 - temperatura, ciśnienie, stężenia reagentów, strumienie masy/energii
 - stopień przemiany (x) - jaka część substratu została przetworzona w produkt
 - szybkość reakcji chemicznych/przemian fizycznych - dynamika procesu
 - wynik procesu:
 - wydajność produkcyjna (produktywność) - ilość produktu wytwarzana w jednostce czasu
 - końcowy stopień przemiany (x_k)
 - wydajność energetyczna

Stan układu reagentów

Układ zawierający mieszaninę reagentów może znajdować się w jednym ze stanów:

- 1 stan równowagi termodynamicznej - skład mieszaniny nie ulega zmianie
- 2 stan reakcji - skład układu zmienia się wskutek zachodzących reakcji
- 3 stan zamrożenia (zahamowania) reakcji chemicznych - brak równowagi - brak reakcji (np. zbyt niska temp.)

Stopień przemiany, wydajność surowcowa - reaktor zbiornikowy

Dla reakcji: $1 A \longrightarrow 1 B$ prowadzonej w zamkniętym reaktorze zbiornikowym, $x_{A \rightarrow B}$:

$$x_{A \rightarrow B} = \frac{n_0[A] - n[A]}{n_0[A]}$$

$$\eta = \frac{n_0[A] - n_k[A]}{n_0[A]}$$

$$x_{A \rightarrow B} = \frac{m_0[A] - m[A]}{m_0[A]}$$

$$\eta = \frac{m_0[A] - m_k[A]}{m_0[A]}$$

Gdzie:

- $n_0[A]$, $m_0[A]$ - początkowa liczba moli/masa substratu A
- $n[A]$, $m[A]$ - liczba moli/masa substratu A, w chwili τ , który pozostał nieprzereagowany
- $n_k[A]$, $m_k[A]$ - końcowa liczba moli/masa substratu A

Końcowy stopień przemiany, wydajność surowcowa - reaktor przepływowy

Dla reakcji: $1 A \longrightarrow 1 B$ prowadzonej w warunkach stacjonarnych, $x_{(A \rightarrow B)k}$:

$$x_{(A \rightarrow B)k} = \frac{W_E[A] - W_Y[A]}{W_E[A]}$$

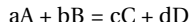
$$x_{(A \rightarrow B)k} = \frac{G_E[A] - G_Y[A]}{G_E[A]}$$

Gdzie:

- $W_E[A]$, $G_E[A]$ - molowy (np. kmol/s)/masowy (np. kg/s) strumień substratu A wchodzący
- $W_Y[A]$, $G_Y[A]$ - molowy (np. kmol/s)/masowy (np. kg/s) strumień substratu A opuszczający

Termodynamiczna charakterystyka układu

W stanie równowagi termodynamicznej zależność między stężeniami: K - stała równowagi reakcji, np.



$$K = \frac{a_C^{*c} \cdot a_D^{*d}}{a_A^{*a} \cdot a_B^{*b}} \quad \text{lub} \quad K_c = \frac{c_C^{*c} \cdot c_D^{*d}}{c_A^{*a} \cdot c_B^{*b}}$$

W przypadku reagentów w fazie gazowej:

$$K_p = \frac{p_C^{*c} \cdot p_D^{*d}}{p_A^{*a} \cdot p_B^{*b}}$$

Gdzie: a_J^{*j} , c_J^{*j} i p_J^{*j} - aktywność, stężenie i ciśnienie cząstkowe reagenta "J" w stanie równowagi

Kinetyczna charakterystyka układu reagentów w stanie reakcji

Szybkość reakcji w obliczeniach technicznych przypadające na jednostkę czasu ($\text{mol}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$, $\text{g}/\text{dm}^3 \cdot \text{s}$):

- ilość przetworzonego substratu,
- ilość wytworzonego produktu,

Dla przykładowej reakcji $1 A = 1 B$

$$\bar{r} = \frac{1}{v_r} \cdot \frac{\Delta n[A]}{\Delta \tau} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right]$$

gdzie: $\Delta n[A]$ - ilość przetworzonego substratu w $\Delta \tau$, v_r - objętość czynna, $\bar{r}$ - średnia szybkość reakcji

Szybkość chwilowa (rzeczywista):

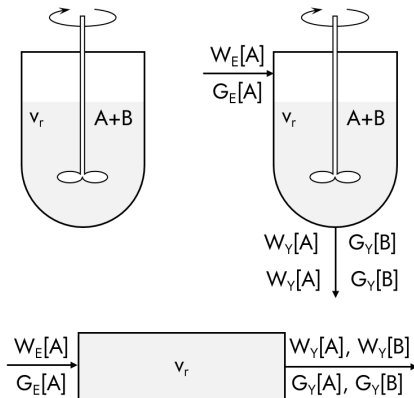
$$r = \pm \frac{1}{v_r} \cdot \frac{dn_i}{d\tau} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right]$$

gdzie: n_i - ilość moli dowolnego substratu/produktu, $r > 0$

Procesy chemiczne w reaktorach przemysłowych

Reaktory chemiczne (modele proste):

- zbiornikowy reaktor zamknięty o pełnym wymieszaniu reagentów
- zbiornikowy reaktor przepływowy o pełnym wymieszaniu reagentów
- reaktor rurowy o przepływie tłokowym (posuwisto-zwrotnym)



Zbiornikowy reaktor zamknięty działający przy pełnym wymieszaniu reagentów

Założenia modelowe:

- 1 Proces prowadzony w układzie zamkniętym
- 2 Objętość czynna reaktora (V_r) jest stała
- 3 Idealne mieszanie - proces zachodzi w układzie jednorodnym (c , T , ρ , itd.)

Założenia dodatkowe:

- zachodzi reakcja $1 A = 1 B$
- początkowy stopień przemiany $A: x_0 = 0$, początkowa ilość produktu: $n_0[B] = 0$
- stała temperatura w trakcie trwania procesu

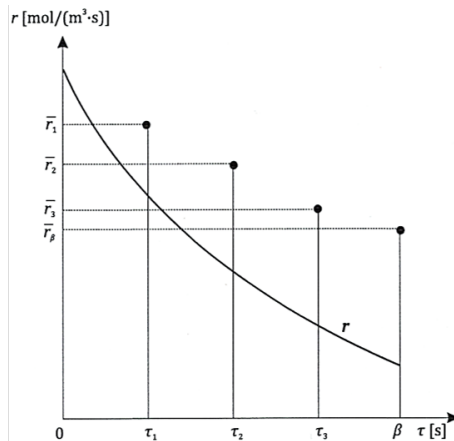
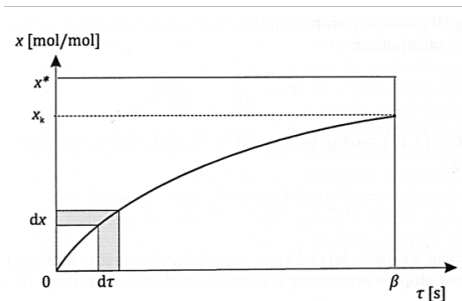
Zbiornikowy reaktor zamknięty działający przy pełnym wymieszaniu reagentów

Przebieg procesu charakteryzują następujące wielkości:

- τ - czas bieżący (zegarowy),
- β - czas przebywania reagentów w stanie reakcji,
- $n_0[A]$, $n[A]$ i $n_k[A]$ - początkowa, aktualna i końcowa liczba moli substratu A w reaktorze
- c_{A0} , c_A - stężenie molowe substratu A w chwili początkowej i w toku procesu
- x^* , x_k - równowagowy i końcowy stopień przemiany A w B
- r_0 , $\bar{r}$ - początkowa i średnia szybkość reakcji

Zbiornikowy reaktor zamknięty działający przy pełnym wymieszaniu reagentów

W toku procesu: $x \rightarrow x^*$, $r \rightarrow 0$



Zbiornikowy reaktor zamknięty działający przy zupełnym wymieszaniu reagentów

Średnia szybkość reakcji od początku do zakończenia procesu:

$$\bar{r} = \frac{n_0[A] - n_k[A]}{v_r \cdot \beta}$$

Rzeczywista (chwilowa) szybkość reakcji, (zmieniająca się w toku procesu):

$$r = -\frac{1}{v_r} \cdot \frac{dn[A]}{d\tau} \quad \text{dla } v_r = \text{const} \quad r = -\frac{dc_A}{d\tau}$$

Wprowadzając stopień przemiany x :

$$r = \frac{n_0[A]}{v_r} \cdot \frac{dx}{d\tau} = c_{0A} \frac{dx}{d\tau} \quad \text{z tego czas} \quad d\tau = \frac{n_0[A]}{v_r} \frac{dx}{r}$$

Całkując w odpowiednich granicach:

$$\int_0^{\beta} d\tau = \frac{n_0[A]}{v_r} \int_0^{x_k} \frac{dx}{r} \quad \text{otrzymujemy:} \quad \beta = \frac{n_0[A]}{v_r} \int_0^{x_k} \frac{dx}{r} = c_{0A} \int_0^{x_k} \frac{dx}{r}$$

Zbiornikowy reaktor przepływowy działający przy pełnym wymieszaniu reagentów

Założenia modelowe:

- 1 Objętość czynna reaktora (v_r) jest stała
- 2 Idealne mieszanie - proces zachodzi w układzie jednorodnym (c , T , ρ , itd.)

Założenia dodatkowe

- proces stacjonarny - stałe wielkości opisujące mieszaninę reagentów (stężenie, natężenie, temp, itd)
- W_E , W_Y - stałe strumienie na wejściu i wyjściu z reaktora
- $dn[A]/dt = 0$ stała liczba moli substratu w reaktorze

Szybkość reakcji:

$$r = (W_E[A] - W_Y[A]) \cdot \frac{1}{v_r}$$

Zbiornikowy reaktor przepływowy działający przy pełnym wymieszaniu reagentów

Jeżeli mieszanina reagentów jest jednorodna to $x = x_k$:

$$x = x_k = \frac{W_E[A] - W_Y[A]}{W_E[A]}$$

W tych warunkach również szybkość reakcji jest stała i równa: $r = \bar{r}$:

$$r = \bar{r} = \frac{W_E[A] - W_Y[A]}{v_r} = \frac{W_E[A]}{v_r} \cdot x_k$$

Czynna objętość reaktora:

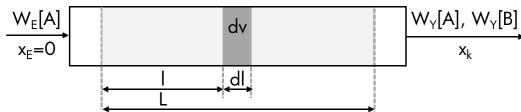
$$v_r = W_E[A] \frac{x_k}{r(x, T)}$$

gdzie: $r(x, T)$ - kinetyczna charakterystyka reakcji, dla danej T .

Rurowy reaktor przepływowy o przepływie tłokowym

Założenia modelowe:

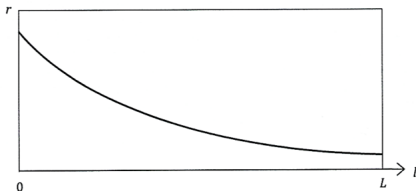
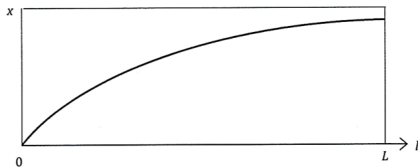
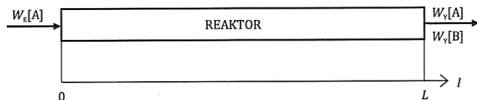
- 1 prędkość liniowa płynu jest jednakowa w całym przekroju = strumień porusza się jak "sztywny tłok"
- 2 w kierunku przepływu płyn nie ulega mieszaniu



Założenia dodatkowe:

- reakcja $1A = 1B$
- strumień wprowadzany zawiera tylko substrat A
- reaktor znajduje się w stanie stacjonarnym
- proces zachodzi w stałej temperaturze

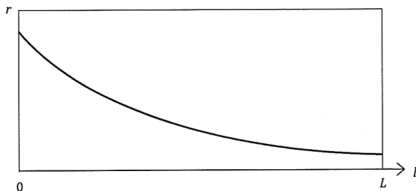
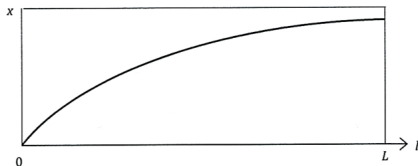
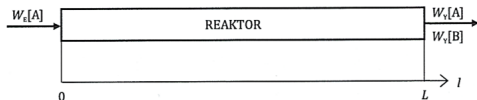
Rurowy reaktor przepływowy o przepływie tłokowym



Stopień przemiany wzrasta wzdłuż długości:

$$x = \frac{W_E[A] - W[A]}{W_E[A]} \quad \text{lub} \quad x = \frac{G_E[A] - G[A]}{G_E[A]}$$

Rurowy reaktor przepływowy o przepływie tłokowym



Szybkość reakcji w elemencie objętości

$$r = - \frac{dW[A]}{dv}$$

wprowadzając stopień przemiany (x):

$$W[A] = W_E[A] \cdot (1 - x)$$

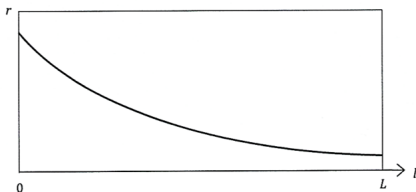
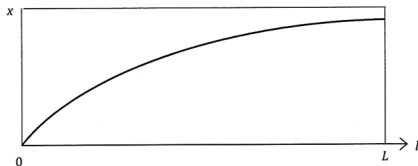
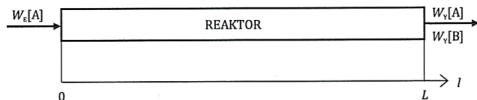
stąd:

$$dW[A] = W_E[A] \cdot dx$$

co daje:

$$r = W_E[A] \cdot \frac{dx}{dv}$$

Rurowy reaktor przepływowy o przepływie tłokowym



Przekształcając względem x :

$$dx = \frac{r}{W_E[A]} \cdot dv$$

Ponieważ $dv = S \cdot dl$:

$$r = W_E[A] \cdot \frac{1}{S} \cdot \frac{dx}{dl}$$

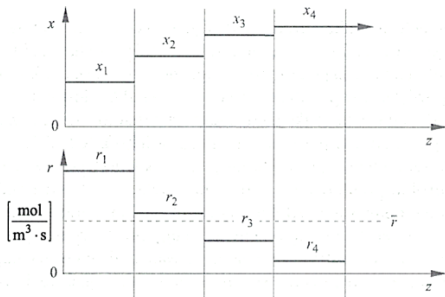
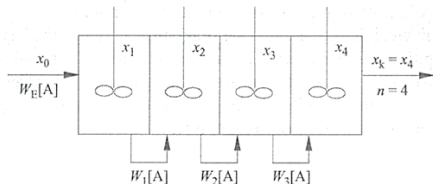
Chcąc obliczyć v_r :

$$dv = \frac{1}{r} \cdot W_E[A] dx$$

Całkujemy w odpowiednich granicach:

$$\int_0^{v_r} dv = W_E[A] \int_0^{x_k} \frac{dx}{r}$$

Reaktory w układach przemysłowych - kaskada

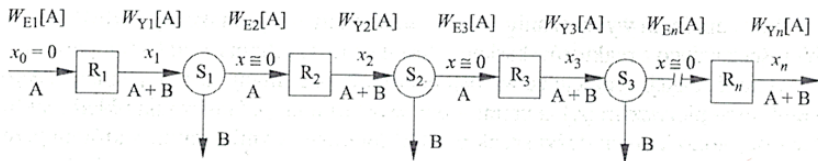


- w pojedynczym reaktorze nie można uzyskać dużego stopnia przemiany
- nieprzereagowany substrat do kolejnego reaktora (kolejny stopień kaskady)
- produkt oddzielany za pomocą separatora

Stopień przemiany w strumieniu wychodzącym z i to stosunek całkowitej ilości A, który przereagował od $1 \dots i$ do ilości substratu wprowadzonego do 1:

$$x_i = \frac{W_E[A] - W_{Yi}[A]}{W_E[A]}$$

Reaktory w układach przemysłowych - kaskada



Stopień przemiany x w dowolnym reaktorze:

$$x = \frac{W_{Ei}[A] - W_{Yi}[A]}{W_{Ei}[A]}$$

Ogólna wydajność surowcowa dla substratu który przereagował w n -reaktorach:

$$\eta = \frac{W_{E1}[A] - W_{Yn}[A]}{W_{E1}[A]}$$

Reaktory w układach przemysłowych - kaskada

Działanie takiego układu przedstawia się najczęściej za pomocą zależności $\eta = f(x)$

z def. x : $W_{Yi} = W_{Ei}[A](1-x)$ ze schematu: $W_{E(i+1)}[A] = W_{Yi}[A]$ stąd: $W_{E(i+1)}[A] = W_{Ei}[A](1-x)$

Można zestawić następujący ciąg zależności:

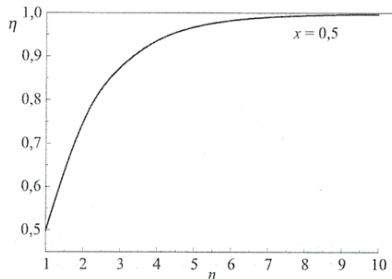
$$W_{Y1}[A] = W_{E1}[A] \cdot (1-x) = W_{E2}[A] \quad \text{oraz:} \quad W_{Y2}[A] = W_{E2}[A] \cdot (1-x) = W_{E1}[A] \cdot (1-x)^2$$

Wstawiając do definicji η :

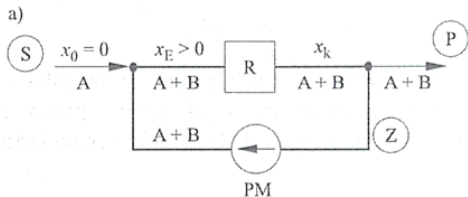
$$\eta = \frac{W_{E1}[A] - W_{E1}[A] \cdot (1-x)^n}{W_{E1}[A]}$$

otrzymujemy:

$$\eta = 1 - (1-x)^n$$



Reaktory w układach przemysłowych - obieg recyrkulacyjny (pierwotny)



- niezależnie od strumienia **S** (wprowadzanego) i **P** (wyprowadzanego), wewnątrz instalacji może przepływać dowolnie regulowany strumień powrotny **Z**
- stosowany przy niskim x reaktora, sumarycznie (instalacyjnie wysoki x)
- wzrost kosztów na skutek użycia pompy obiegowej (**PM**)

Reaktory w układach przemysłowych - obieg recyrkulacyjny (pierwotny)

Działanie takiego układu przedstawiamy zależnością: $\eta = f(x_k, z)$

gdzie: z - stosunek strumienia zawracanego do wprowadzanego do układu:

$$z = \frac{W_Z[A]}{W_S[A]}$$

Dla rozpatrywanej reakcji końcowy stopień przemiany:

$$x_k = \frac{W_E[A] - W_Y[A]}{W_E[A]} = \frac{W_Y[B]}{W_E[A]} \quad \text{stąd:} \quad W_Y[B] = x_k \cdot W_E[A]$$

Wydajność surowcowa:

$$\eta = \frac{W_S[A] - W_P[A]}{W_S[A]} = \frac{W_P[B]}{W_S[A]} \quad \text{co daje:} \quad W_P[B] = \eta \cdot W_S[A]$$

Reaktory w układach przemysłowych - obieg recyrkulacyjny (pierwotny)

Z bilansu separatora:

$$W_P[B] = W_Y[B] \quad \text{to wówczas:} \quad \eta = W_S[A] = x_k \cdot W_E[A]$$

Strumień E powstaje przez zmieszanie S i Z

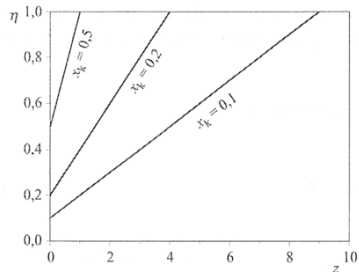
$$W_E[A] = W_S[A] + W_Z[A] \quad \text{z def. } z: \quad z \cdot W_S[A] = W_Z[A] \quad \text{czyli:} \quad W_E[A] = W_S[A] + z \cdot W_S[A]$$

Po podstawieniu:

$$\eta \cdot W_S[A] = x_k \cdot (W_S[A] + z \cdot W_S[A])$$

Szukana zależność przyjmuje postać:

$$\eta = x_k(z + 1) \quad \text{lub} \quad x_k = \frac{\eta}{z + 1}$$

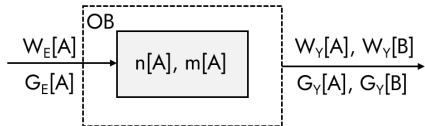


Bilans procesu technologicznego w trybie ciągłym

Dla procesu prowadzonego w instalacji w trybie ciągłym, bilans pierwiastkowy składnika A w strumieniu :

$$W_E[A] \cdot \Delta\tau = W_Y[A] \cdot \Delta\tau + \Delta n[A]$$

$$G_E[A] \cdot \Delta\tau = G_Y[A] \cdot \Delta\tau + \Delta m[A]$$



$W_E[A]$ [kmol/h] i $G_E[A]$ [kg/h] - strumienie w OB

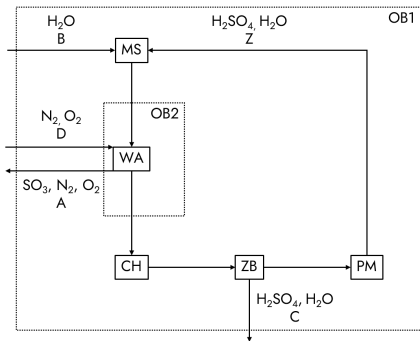
$\Delta\tau$ - czas którego dotyczy bilans

$\Delta n[A]/\Delta m[A]$ - przyrost moli/masy (dodatni/ujemny) A w OB w $\Delta\tau$

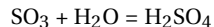
Dla procesu stacjonarnego: $\Delta n[A] = 0$ i $\Delta m[A] = 0$

Bilans strumienia masy w instalacji produkcyjnej - Przykład 1

Bilans dotyczy procesu absorpcji SO_3 w instalacji, która wytwarza 100 t/h H_2SO_4 o zawartości 98% H_2SO_4 .



W wieży absorpcyjnej (**WA**) zachodzi:



Oblicz:

- 1 strumień SO_3 zawartego w gazach **A**
- 2 strumień H_2O w strumieniu **B**

Wyniki podaj w: w kg/h i kmol/h.

Założenie: Przepływ H_2SO_4 w **C** (98% mas.): 100 t/h

Bilans strumienia masy w instalacji produkcyjnej - Przykład 1

Strumień **C** zawiera:

$$G_C[\text{H}_2\text{SO}_4] = 100 \cdot 1000 \cdot 0,98 = 98000 \text{ [kg/h]} \quad \text{H}_2\text{SO}_4$$

$$G_C[\text{H}_2\text{O}] = 100 \cdot 1000 \cdot 0,02 = 2000 \text{ [kg/h]} \quad \text{H}_2\text{O}$$

Znając masy molowe H_2SO_4 (98 kg/kmol) i H_2O (18 kg/kmol) możemy zamienić G_C na W_C

$$W_C[\text{H}_2\text{SO}_4] = 98000 : 98 = 1000 \text{ [kmol/h]} \quad \text{H}_2\text{SO}_4$$

$$W_C[\text{H}_2\text{O}] = 2000 : 18 = 111 \text{ [kmol/h]} \quad \text{H}_2\text{O}$$

Z bilansu wodoru dla **OB-I** wynika, że:

$$2W_B[\text{H}_2\text{O}] = 2W_C[\text{H}_2\text{SO}_4] + 2W_C[\text{H}_2\text{O}] = 2 \cdot 1000 + 2 \cdot 111$$

$$W_B[\text{H}_2\text{O}] = 1111 \text{ [kmol/h]} \quad \text{H}_2\text{O}$$

Bilans strumienia masy w instalacji produkcyjnej - Przykład 1

Z bilansu siarki dla **OB-I** wynika, że:

$$W_A[\text{SO}_3] = W_C[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1000 \text{ [kmol/h]}$$

Po uwzględnieniu masy molowej SO_3 (80 kg/kmol), otrzymuje się:

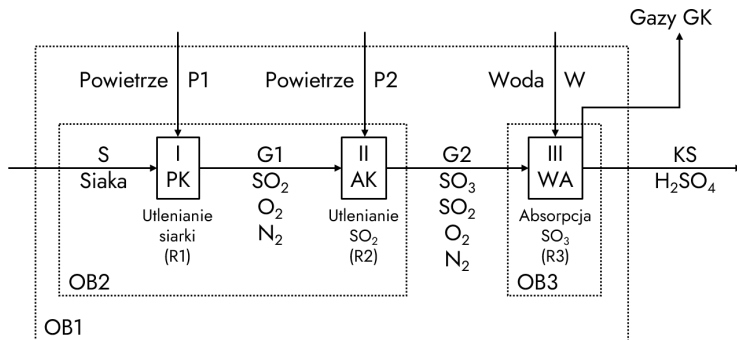
$$G_A[\text{SO}_3] = 1000 \cdot 80 = 80000 \text{ [kg/h]} \quad \text{SO}_3$$

Obie poszukiwane wartości zostały policzone.

Bilans strumienia masy w instalacji produkcyjnej - Przykład 2

Proces wytwarzania kwasu siarkowego(VI) z siarki składa się z następujących operacji:

- Utlenianie (spalanie) siarki w strumieniu powietrza w piecu **PK** (oddział I): $S + O_2 = SO_2$
- Utlenianie SO_2 w reaktorze katalitycznym **AK** (oddział II): $SO_2 + 0,5 O_2 = SO_3$
- Absorpcja SO_3 w H_2O w absorberze **WA** (oddział III): $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$



Bilans strumienia masy w instalacji produkcyjnej - Przykład 2

- 1 W instalacji prowadzonej w trybie ciągłym proces przebiega w warunkach stacjonarnych. Produktem jest roztwór kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 96% mas. H_2SO_4 .
- 2 W piecu **PK** prowadzi się reakcję utleniania S, w której strumień doprowadzanej siarki S ulega całkowitemu przetworzeniu w ditlenek siarki. Do pieca **PK** doprowadza się strumień osuszonego powietrza **P1** o składzie [mol/mol]: O_2 - 0,21; N_2 - 0,79. Z pieca **PK** doprowadza się strumień gazów **G1** o składzie [mol/mol]: SO_2 - 0,12; O_2 - 0,09; N_2 - 0,79.
- 3 Strumień gazów **G1** kieruje się do reaktora katalitycznego **AK**, w którym prowadzi się reakcję utleniania SO_2 , uzyskując końcowy stopień przemiany SO_2 w SO_3 $x = 0,98$.
- 4 W celu regulacji temperatury w złożu katalizatora, do reaktora **AK** doprowadza się strumień osuszonego powietrza **P2**, $W_{P2}[\text{pow}] = 0,5 W_{P1}[\text{pow}]$.
- 5 Strumień **G2** odprowadzany z reaktora **AK** zawierający SO_2 , SO_3 , O_2 i N_2 kieruje się do **WA**, w którym całkowicie przetwarza się SO_3 w H_2SO_4 . SO_2 pozostaje w gazach kominowych **GK**.

Bilans strumienia masy w instalacji produkcyjnej - Przykład 2

Cel zadania

Należy obliczyć wielkość i skład strumieni w instalacji wytwarzającej kwas siarkowy(VI) z siarki zgodnie ze schematem i przedstawić ogólny bilans masy tego procesu.

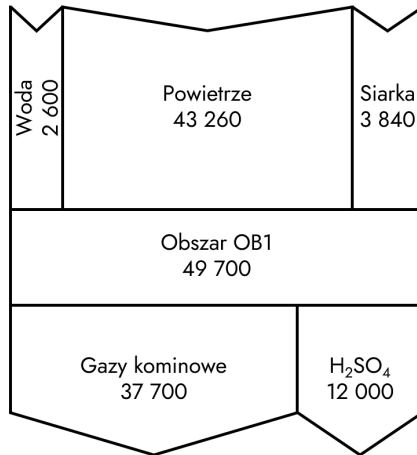
Podstawa bilansu

Podstawa bilansu Natężenie strumienia **KS** zawierającego roztwór kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 96% mas. H_2SO_4 , który odprowadza się z instalacji $G_{KS} = 12\,000\text{ kg/h}$

Bilans strumienia masy w instalacji produkcyjnej - Przykład 2

Rozwiązanie podczas wykładu

Bilans strumienia masy w instalacji produkcyjnej - Przykład 2



Entalpia ogrzania zasobu i strumienia materiału

Entalpię ogrzania ΔH zasobu materiału o masie m i temperaturze T określa się:

$$\Delta H = m \cdot c \cdot (T - T_0)$$

m - masa materiału, c - ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem, T - temperatura, T_0 - umownie przyjęta temp. odniesienia, w której entalpia ogrzania substancji wynosi 0.

Strumień entalpii ogrzania $\Delta \vec{H}$ przenieszonego przez W/G w temperaturze T :

$$\Delta \vec{H} = W \cdot C \cdot (T - T_0)$$

$$\Delta \vec{H} = G \cdot c \cdot (T - T_0)$$

C i c - ciepło molowe i właściwe pod stałym ciśnieniem (zależne od T)

Iloczyn $W \cdot C$ wyrażają tzw. pojemność cieplną strumienia materiału

Entalpia reakcji

- w obliczeniach technologicznych efekt cieplny reakcji jest traktowany inaczej niż w obliczeniach fizykochemicznych
- reakcja egzotermiczna = wzrost entalpii ogrzania, wzrost temp. reagentów
- w bilansie po stronie przychodu
- dla reakcji endotermicznej po stronie rozchodu

Całkowity efekt cieplny procesu Q_r dotyczy wszystkich zachodzących reakcji:

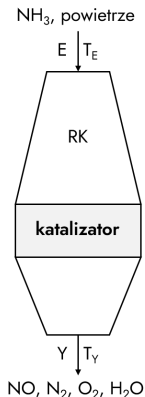
$$Q_r = \sum_{prod} n_i(-\Delta Q_i) - \sum_{sub} n_i(-\Delta Q_i)$$

n_i - liczba moli reagenta i ; ΔQ_i - entalpia tworzenia składnie i

Sumowanie dotyczy wszystkich reagentów biorących udział w procesie.

Dla procesu egzotermicznego - $Q_r > 0$

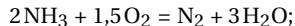
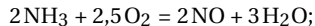
Bilans strumieni entalpii w reaktorze przepływowym - Przykład 3



Wysokotemperaturowy, katalityczny proces, utleniania NH_3 do NO w mieszaninie z powietrzem pod zwiększonym ciśnieniem.

Katalizatory - pakiet siatek ze stopów platyny.

Największy wpływ na jego efekt cieplny mają reakcje:



Bilans strumieni entalpii w reaktorze przepływowym - Przykład 3

- 1 Proces utleniania amoniaku w reaktorze **RK** jest prowadzony w trybie ciągłym w warunkach stacjonarnych.
- 2 Do reaktora **RK** doprowadza się strumień **E** zawierający mieszaninę amoniaku z powietrzem o składzie: 60 kmol/h NH_3 oraz 500 kmol/h powietrza, w którym znajduje się 100 kmol/h O_2 i 400 kmol/h N_2 .
- 3 Cały strumień amoniaku doprowadzany do reaktora **RK** ulega przetworzeniu w produkty reakcji.
- 4 Stopień przemiany NH_3 w NO $x = 0,95$ mol/mol, a pozostała część amoniaku zostaje przetworzona w reakcji 2. Z reaktora **RK** odprowadza się strumień produktów **Y** o składzie: NO : 57 kmol/h; N_2 : 401,5 kmol/h; H_2O : 90 kmol/h; O_2 : 26,5 kmol/h.
- 5 Temperatura strumienia **E** doprowadzanego do reaktora **RK**: $T_E = 75^\circ\text{C}$.
- 6 W reaktorze **RK** proces przebiega w warunkach adiabatycznych (bez przenikania ciepła przez ściany reaktora).

Bilans strumieni entalpii w reaktorze przepływowym - Przykład 3

Cel zadania

Przyjmując temperaturę odniesienia $T_0=25^\circ\text{C}$, należy obliczyć:

- 1 bilans strumieni entalpii w procesie utleniania amoniaku;
- 2 temperaturę strumienia Y produktów odprowadzanych z reaktora **RK**.

Podstawa bilansu

Natężenie strumienia amoniaku doprowadzanego do reaktora **RK**

$$W_E[\text{NH}_3] = 60 \text{ kmol/h}$$

Bilans strumieni entalpii w reaktorze przepływowym - Przykład 3

Rozwiązanie na wykładzie

Równania operacyjne

- 1 przedstawiają zależności między wielkościami opisującymi rzeczywisty przebieg procesu
- 2 zmienne procesowe: x , c , T , r , itd.
- 3 wykorzystujemy bilanse materiałowe lub cieplne

Zależność szybkości reakcji od stopnia przemiany ($r = f(x)$)

- szybkość reakcji pomiędzy A i B w układzie zamkniętym:

$$r = k(T) \cdot c_A^a \cdot c_B^b \quad [\text{mol/m}^3 \cdot \text{s}]$$

wartość wykładników a, b zależy od mechanizmu i warunków reakcji, suma $a + b$ to rząd reakcji

- jeżeli układ jest zamknięty i jednorodny przy stałej objętości to:

$$n[A] = n_0[A] \cdot (1 - x)$$

$n[A]$ - malejąca ilość substratu A;

- w układzie zamkniętym o stałej obj.:

$$c_A = c_{0A} \cdot (1 - x)$$

Zależność szybkości reakcji od stopnia przemiany ($r = f(x)$)

- W przypadku reakcji nieodwracalnej I rzędu, w stałej T, v , w ukł. zamkniętym:

$$r = k \cdot c_{0A} \cdot (1 - x) \quad \text{lub} \quad r = r_0 \cdot (1 - x)$$

gdzie: $r_0 = k \cdot C_{0A}$ jest szybkością reakcji gdy $x = 0$

- W przypadku reakcji nieodwracalnej rzędu n

$$r = r_{0A}(1 - x)^n$$

- W przypadku reakcji odwracalnej $1A \rightleftharpoons 1B$:

$$r = \vec{k} \cdot c_A - \overleftarrow{k} \cdot c_B$$

Zależność szybkości reakcji od stopnia przemiany ($r = f(x)$)

- związek między stężeniami reagentów A i B i stopniem przemiany w układzie zamkniętym o stałej v :

$$c_A = c_{0A} \cdot (1 - x)$$

$$c_B = c_{0A} \cdot x$$

- na podstawie wszystkich powyższych zależności:

$$r = \vec{k} \cdot c_{0A} \cdot (1 - x) - \overleftarrow{k} \cdot c_{0A} \cdot x$$

Jest to równanie operacyjne reakcji odwracalnej I rzędu,
określające związek pomiędzy szybkością reakcji a stopniem przemiany.

Zależność szybkości reakcji od stopnia przemiany ($r = f(x)$)

Rozpatrując równanie operacyjne w zmiennej temperaturze należy uwzględnić:

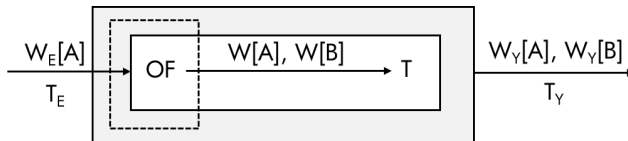
- zmianę stałej szybkości reakcji od temperatury - r. Arrheniusa

$$k = k_m \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

k_m - współczynnik określający maksymalną wartość, którą (teoretycznie) mogłaby osiągnąć stała k przy nieograniczonym wzroście temperatury

- zmianę objętości (bardzo rzadko)

Zależność $x = f(T)$ w procesie adiabatycznym



Równanie operacyjne procesu adiabatycznego, w którym przepływ ma charakter tłokowy.

- reakcja egzotermiczna: $1 A = 1 B$
- entalpia reakcji: Q_r
- strumień doprowadzany: $W_E[A]$ o temp. T_E
- w reaktorze: $W[A] + W[B]$
- **OF** - podobszar - stopień przemiany x i temp. T

Zależność $x = f(T)$ w procesie adiabatycznym

- Z równania stechiometrycznego:

$$W[A] = W_E[A] \cdot (1 - x) \quad W[B] = W_E[A] \cdot x$$

- strumień entalpii reakcji:

$$\Delta \vec{H} = W w_E[A] \cdot x \cdot Q_r$$

- Zakładając T_0 , oznaczając $\bar{C}_A$ i $\bar{C}_B$ - średnie ciepła molowe reagentów, T - temp. strumienia opuszczającego obszar **OF**:

$$W_E[A] \cdot \bar{C}_A \cdot (T_E - T_0) + W_E[A] \cdot x \cdot Q_r = W_E[A] \cdot (1 - x) \cdot \bar{C}_A (T - T_0) + W_E[A] \cdot x \cdot \bar{C}_B \cdot (T - T_0)$$

co daje:

$$T = \frac{\bar{C}_A \cdot (T_E - T_0) + x \cdot Q_r}{\bar{C}_A + x \cdot (\bar{C}_B - \bar{C}_A)} + T_0$$

Zależność $x = f(T)$ w procesie adiabatycznym

$$T = \frac{\bar{C}_A \cdot (T_E - T_0) + x \cdot Q_r}{\bar{C}_A + x \cdot (\bar{C}_B - \bar{C}_A)} + T_0$$

Komentarz:

- równanie dotyczy procesu adiabatycznego
- wzrost temp. w toku procesu zależy od entalpii reakcji i ciepła molowego strumieni reagentów;
- jeżeli między aparaturą i otoczeniem zachodzi wymiana ciepła - wprowadza się odpowiednią pozycję