

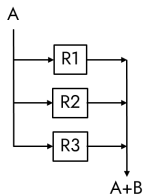


# Warunki zaliczenia

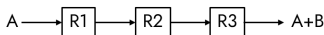
## Zasady zaliczenia

- ❶ Egzamin w formie pisemnej
  - 10.12.2025, sala: xxx, godz. xxx
  - 17.12.2025, sala: xxx, godz. xxx
- ❷ sylabus: »klik«
- ❸ kontakt: p\_niemiec@atar.edu.pl
- ❹ konsultacje:
  - informacje o konsultacjach znajdują się na stronie internetowej <http://piotrnieniec.atar.edu.pl>
- 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

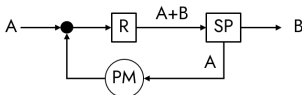
# Organizacja procesu w instalacji produkcyjnej



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  $\tau$ , 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,  $x_{(A \rightarrow B)k}$ :

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

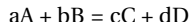
$$x_{(A \rightarrow B)k} = \frac{G_E[A] - G_Y[A]}{G_E[A]}$$

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 ( $\text{mol/m}^3 \cdot \text{s}$ ,  $\text{g/dm}^3 \cdot \text{s}$ ):

- 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):

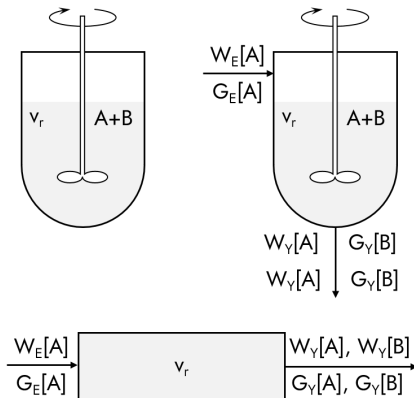
$$r = \pm \frac{1}{v_r} \cdot \frac{dn_i}{d\tau} \quad \left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right]$$

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 ( $c$ ,  $T$ ,  $\rho$ , 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

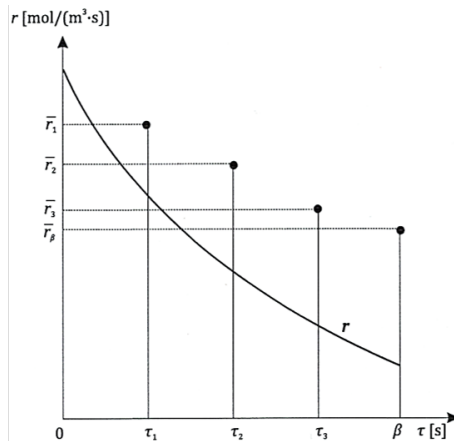
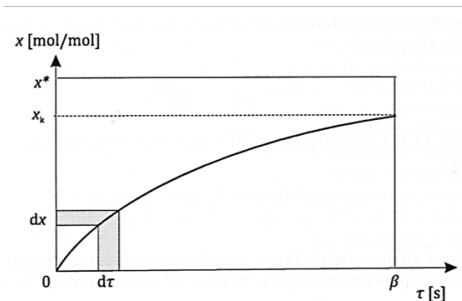
# Zbiornikowy reaktor zamknięty działający przy pełnym wymieszaniu reagentów

Przebieg procesu charakteryzują następujące wielkości:

- $\tau$  - czas bieżący (zegarowy),
- $\beta$  - 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 ( $c$ ,  $T$ ,  $\rho$ , 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:

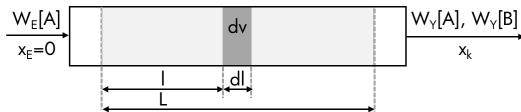
$$v_r = W_E[A] \frac{x_k}{r(x, T)}$$

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

# Rurowy reaktor przepływowy o przepływie tłokowym

Założenia modelowe:

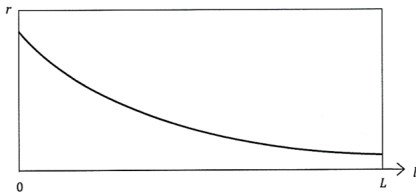
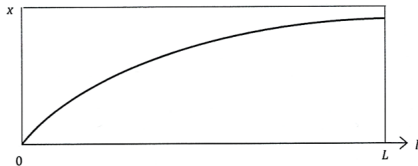
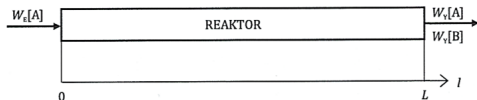
- 1 prędkość liniowa płynu jest jednakowa w całym przekroju = strumień porusza się jak "sztywny tłok"
- 2 w kierunku przepływu płyn nie ulega mieszaniu



Założenia dodatkowe:

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

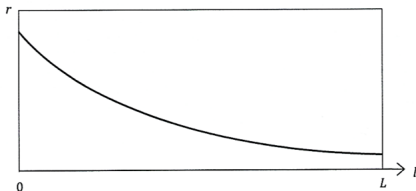
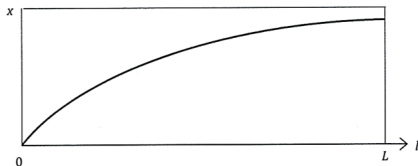
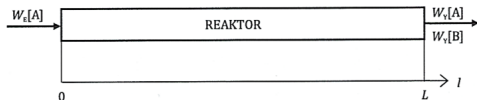
# Rurowy reaktor przepływowy o przepływie tłokowym



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 ( $x$ ):

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

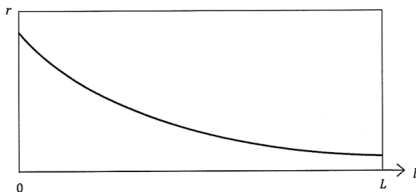
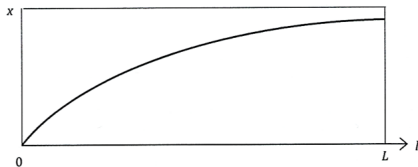
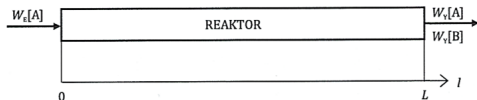
stąd:

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

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  $dv = S \cdot dl$ :

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

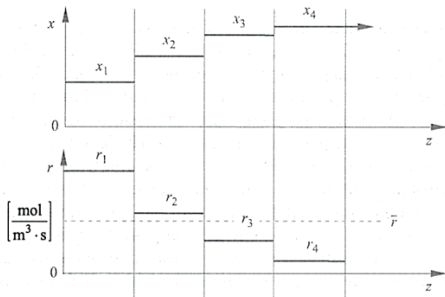
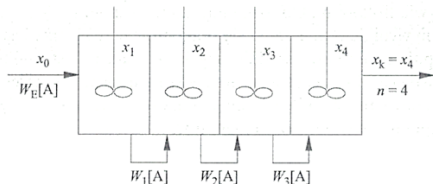
Chcąc obliczyć  $v_r$ :

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

Całkujemy w odpowiednich granicach:

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

# Reaktory w układach przemysłowych - kaskada

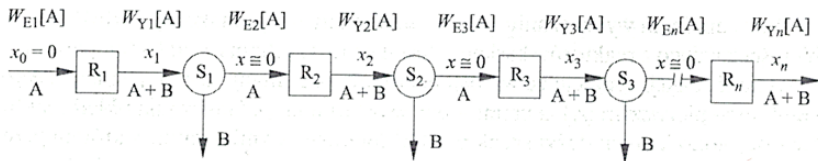


- w pojedynczym reaktorze nie można uzyskać dużego stopnia przemiany
- nieprzereagowany substrat do kolejnego reaktora (kolejny stopień kaskady)
- produkt oddzielany za pomocą separatora

Stopień przemiany w strumieniu wychodzącym z  $i$  to stosunek całkowitej ilości A, który przereagował od 1...  $i$  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:

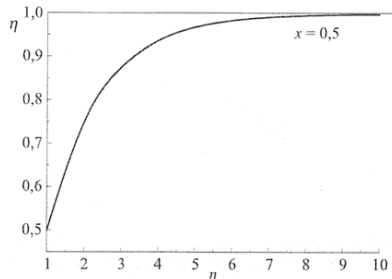
$$W_{Y1}[A] = W_{E1}[A] \cdot (1-x) = W_{E2}[A] \quad \text{oraz:} \quad W_{Y2}[A] = W_{E2}[A] \cdot (1-x) = W_{E1}[A] \cdot (1-x)^2$$

Wstawiając do definicji  $\eta$ :

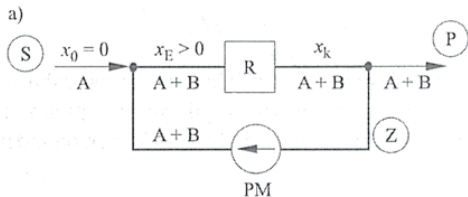
$$\eta = \frac{W_{E1}[A] - W_{E1}[A] \cdot (1-x)^n}{W_{E1}[A]}$$

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**

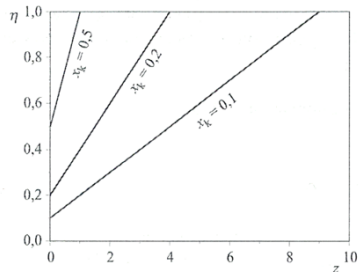
$$W_E[A] = W_S[A] + W_Z[A] \quad \text{z def. } z: \quad z \cdot W_S[A] = W_Z[A] \quad \text{czyli:} \quad W_E[A] = W_S[A] + z \cdot W_S[A]$$

Po podstawieniu:

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

Szukana zależność przyjmuje postać:

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

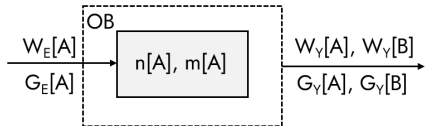


# Bilans procesu technologicznego w trybie ciągłym

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

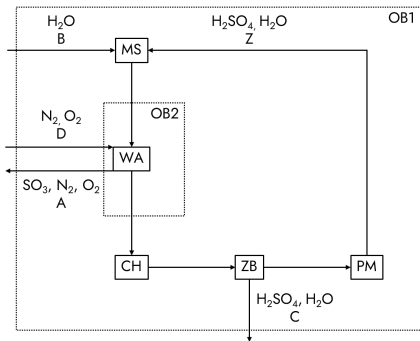
$\Delta\tau$  - czas którego dotyczy bilans

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

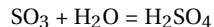
**Dla procesu stacjonarnego:  $\Delta n[A] = 0$  i  $\Delta m[A] = 0$**

# Bilans strumienia masy w instalacji produkcyjnej - Przykład 1

Bilans dotyczy procesu absorpcji  $\text{SO}_3$  w instalacji, która wytwarza 100 t/h  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o zawartości 98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



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



Oblicz:

- 1 strumień  $\text{SO}_3$  zawartego w gazach **A**
- 2 strumień  $\text{H}_2\text{O}$  w strumieniu **B**

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

Założenie: Przepływ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98 kg/kmol) i  $\text{H}_2\text{O}$  (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  $\text{SO}_3$  (80 kg/kmol), otrzymuje się:

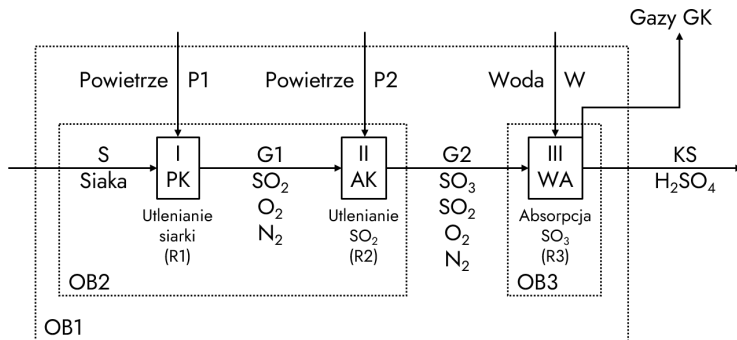
$$G_A[\text{SO}_3] = 1000 \cdot 80 = 80000 \text{ [kg/h]} \quad \text{SO}_3$$

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.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
- 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]:  $\text{O}_2$  - 0,21;  $\text{N}_2$  - 0,79. Z pieca **PK** doprowadza się strumień gazów **G1** o składzie [mol/mol]:  $\text{SO}_2$  - 0,12;  $\text{O}_2$  - 0,09;  $\text{N}_2$  - 0,79.
- 3 Strumień gazów **G1** kieruje się do reaktora katalitycznego **AK**, w którym prowadzi się reakcję utleniania  $\text{SO}_2$ , uzyskując końcowy stopień przemiany  $\text{SO}_2$  w  $\text{SO}_3$   $x = 0,98$ .
- 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  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{O}_2$  i  $\text{N}_2$  kieruje się do **WA**, w którym całkowicie przetwarza się  $\text{SO}_3$  w  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  $\text{SO}_2$  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.

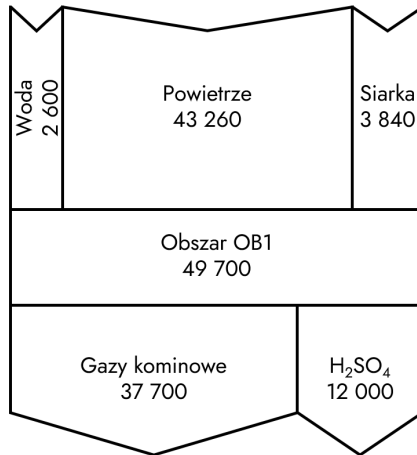
### Podstawa bilansu

Podstawa bilansu Natężenie strumienia **KS** zawierającego roztwór kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 96% mas.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 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  $\Delta H$  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  $\Delta \vec{H}$  przenoszonego 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:

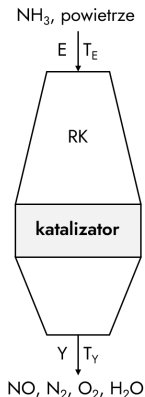
$$Q_r = \sum_{prod} n_i(-\Delta Q_i) - \sum_{sub} n_i(-\Delta Q_i)$$

$n_i$  - liczba moli reagenta  $i$ ;  $\Delta Q_i$  - entalpia tworzenia składnie  $i$

Sumowanie dotyczy wszystkich reagentów biorących udział w procesie.

Dla procesu egzotermicznego -  $Q_r > 0$

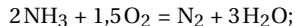
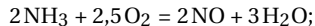
## Bilans strumieni entalpii w reaktorze przepływowym - Przykład 3



Wysokotemperaturowy, katalityczny proces, utleniania NH<sub>3</sub> 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  $\text{NH}_3$  oraz 500 kmol/h powietrza, w którym znajduje się 100 kmol/h  $\text{O}_2$  i 400 kmol/h  $\text{N}_2$ .
- 3 Cały strumień amoniaku doprowadzany do reaktora **RK** ulega przetworzeniu w produkty reakcji.
- 4 Stopień przemiany  $\text{NH}_3$  w  $\text{NO}$   $x = 0,95$  mol/mol, a pozostała część amoniaku zostaje przetworzona w reakcji 2. Z reaktora **RK** odprowadza się strumień produktów **Y** o składzie:  $\text{NO}$ : 57 kmol/h;  $\text{N}_2$ : 401,5 kmol/h;  $\text{H}_2\text{O}$ : 90 kmol/h;  $\text{O}_2$ : 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:

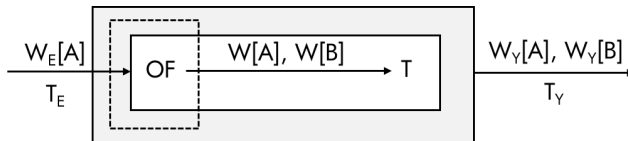
- zmianę stałej szybkości reakcji od temperatury - r. Arrheniusa

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

$k_m$  - 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