

KEMISK REAKTIONSTEKNIK

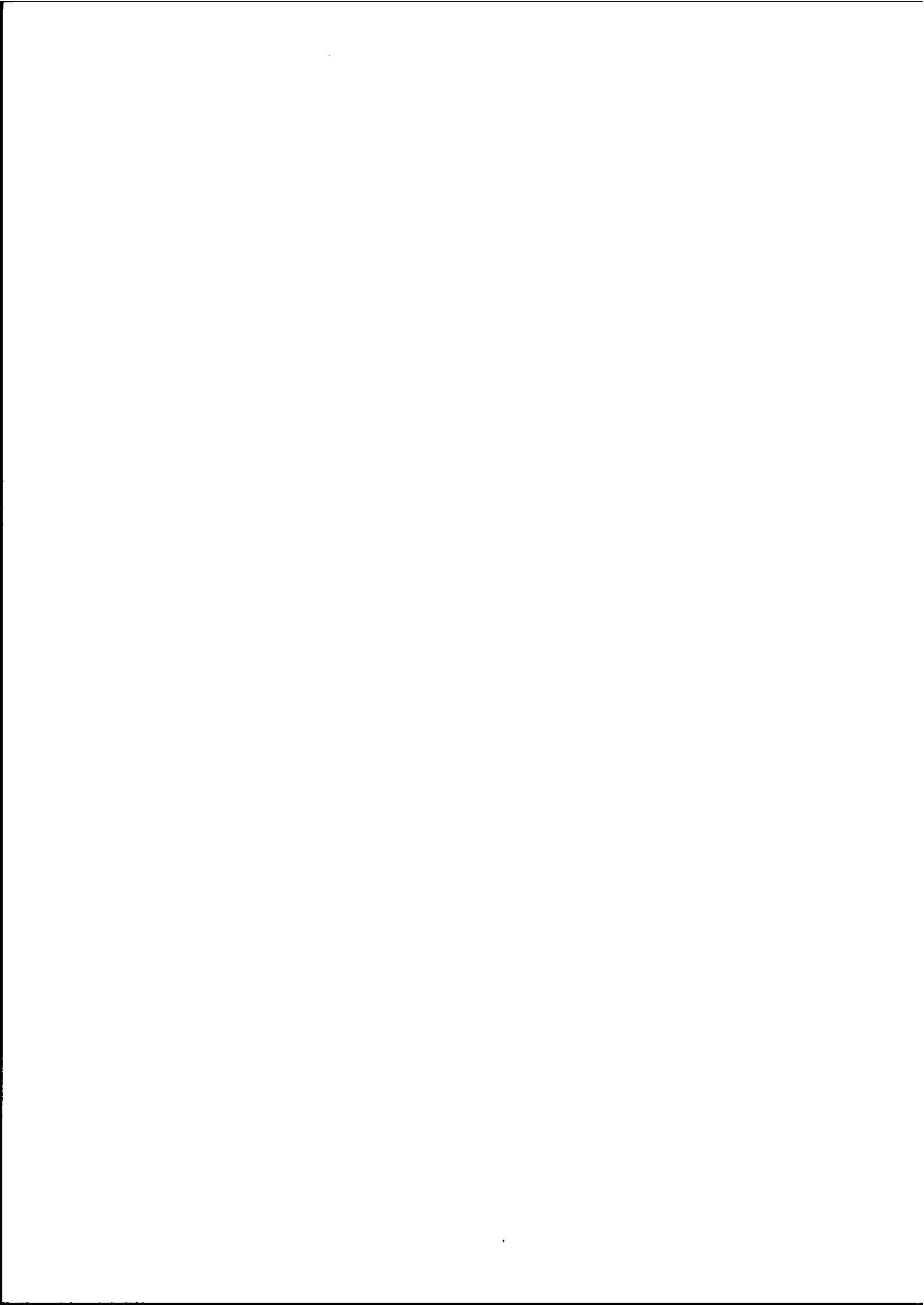
Fö

KF

1996

SIDOR: 84

PRIS: ~~30/kr~~ 40:-



KRT - föreläsningar

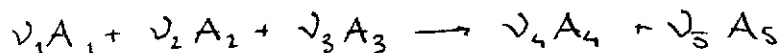
FÖZ:1

960207
FÖZ

(FÖ1: inga anteckningar)

Grundbegrepp

1. Stökiometriska koefficienter

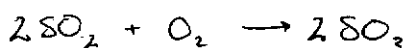


IUPAC:

$$\sum_{j=1}^s \nu_j A_j$$

$\nu_j < 0$ för reaktanter
 $\nu_j > 0$ för produkter.

Ex1:



$$O: (-2) \cdot 2 + (-1) \cdot 2 + 2 \cdot 3 = 0$$

$$S: (-2) \cdot 1 + 2 \cdot 1 = 0$$

} enl. IUPAC.

För flera reaktioner:

$$\sum_{j=1}^s \nu_j A_j = 0$$

$i =$ reaktionsnr. (väg) $1, \dots, P$

antal reaktioner
där ämnet deltar

2. Reaktionsomsättning (extent of reaction)

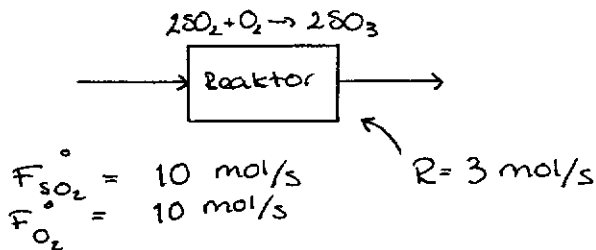
$$n_j = n_j^0 + \nu_j \cdot \xi \quad \leftarrow \text{reaktionsomsättning. [mol]}$$

Mängden av något = det som fanns från början plus det som bildats eller det som förbrukats.

$$F_j = F_j^0 + \nu_j \cdot R \quad [\text{mol/s}]$$

\nwarrow
reaktionshastighet.

Ex:



$$F_{SO_2} = 10 - 2 \cdot 3 = 4 \text{ mol/s}$$

$$F_{O_2} = 10 - 3 = 7 \text{ mol/s}$$

$$F_{SO_3} = 0 + 2 \cdot 3 = 6 \text{ mol/s}$$

Reaktionsomsättning = Antal gånger reaktionsstökiometrin genomlöps.

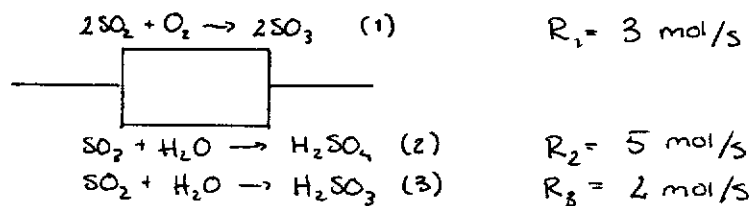
Egenskaper hos reaktionsomsättningen (ξ, R)

- + • Ej bunden till någon viss reaktant/produkt
- Bunden till viss reaktion
- Beror på hur reaktionsformeln skrivs
- Extensiv storhet (beror av systemets storlek)

För flera reaktioner:

$$F_j = F_j^0 + \sum_{i=1}^P \nu_{ij} R_i$$

P = antal reaktioner där ämnet deltar



$$F_{\text{SO}_2}^0 = 10 \text{ mol/s}$$

$$F_{\text{O}_2}^0 = 10 \text{ mol/s}$$

$$F_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 10 \text{ mol/s}$$

Reaktorutflöde:

$$F_{\text{SO}_2} = 2 \text{ mol/s}$$

$$F_{\text{SO}_3} = 1 \text{ mol/s}$$

$$F_{\text{O}_2} = 7 \text{ mol/s}$$

$$F_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \text{ mol/s}$$

$$F_{\text{SO}_2} = 10 - 2 \cdot 3 - 2 = 2 \text{ mol/s}$$

$$2 = 10(1 - x_{\text{SO}_2})$$

$$x_{\text{SO}_2} = 0.80$$

3. Omsättningsgrad (fractional conversion)

$$n_j = n_j^0 - n_j^0 \cdot x_j = n_j^0 (1 - x) \quad [\text{mol}]$$

andel av tillförd förening A_j som har reagerat.

$$0 \leq x_j \leq 1$$

$$F_j = F_j^0 (1 - x_j) \quad [\text{mol/s}]$$

Egenskaper hos x_j

- Bunden till viss reaktant
- Ej beroende av hur reaktionsformeln skrivs.
- Extensiv storhet

KRT: Definiera ett system
Sätt upp balanser

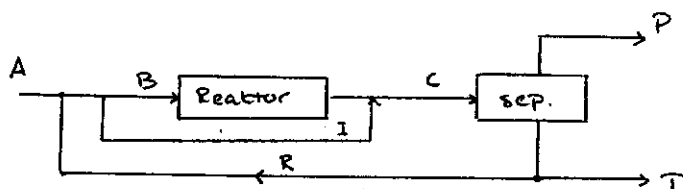
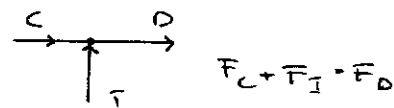
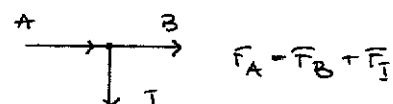
- + Tillfört
 - Bortfört
 - + Bildat
 - Reagerat
 - Ackumulerat
- ev. läckage

Balanser:

Totalbalans
Reaktorbalans

Delningsbalans

Blandningsbalans



- A: försikt inflöde
- B: Reaktorinflöde
- C: " " utflöde
- P: Produkt flöde
- R: Recirkulationsflöde
- T: Avtappings " " "
- I: Förbiflöde

Ex: sid 3.4 i boken.

fig 3.2 /

Förenkling av beräkningar:

1. Utgå från det flöde man har mest indata om.
2. Som räknebas väljs det ämne som har de enklaste stökiometriska relationerna till övr. ämnen.
3. Välj ett flöde så tidigt som möjligt, eller strax före en känd omsättning i ett system/en reaktor. Detta för att slippa föra in många obekanta storheter.

Ange alltid:

- Vilket ämne
- Enheten
- Systemgräns

Ex:

M.B. map. A över reaktor (mol/s)

KRT föreläsning 3
960377Extensiv storhet:

Summerar egenskapen för varje del i systemet.
Det erhållna värdet är oberoende av indelningen.

Intensiv storhet:

Kan mätas var som helst i systemet och har
ett enhetligt värde i hela systemet.

Ex.

R_1	...		
...			
			R_n

R [mol/s] är extensiv storhet
 $\sum R_i$

Om systemets volym ändras:

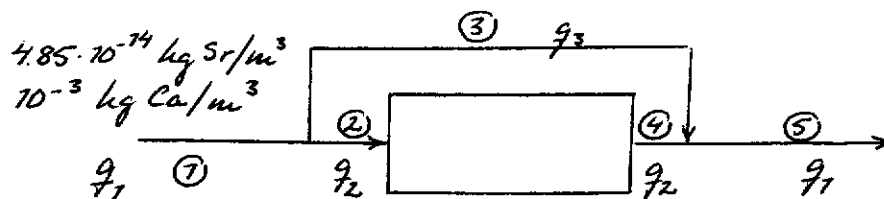
R, x_j ändras

Även om r oförändrad [mol/s, m³]

Idag:

- Materialbalanser med återflöde
- Värmebalanser

Ex s. 3.14-3.15, förbi flöde



Krav: $5 \cdot 10^{-5}$ kg Ca/m³

MB map Sr över blandningspunkt [kg/s]

$$q_2 \cdot C_{Sr,4} + q_3 \cdot C_{Sr,1} = q_1 \cdot C_{Sr,5} \quad \text{Söker } C_{Sr,5}$$

$$C_{Sr,5} = \frac{q_3}{q_1} C_{Sr,1} \quad (1)$$

MB map Ca över blandningspunkt [kg/s]

$$q_2 \cdot 0.03 C_{Ca,1} + q_3 \cdot C_{Ca,1} = q_1 \cdot C_{Ca,5}$$

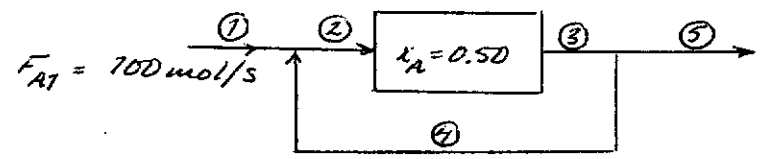
$$\frac{q_3}{q_1 - q_3} = \dots = \frac{C_{Ca,5} - 0.03 C_{Ca,1}}{0.97 C_{Ca,1}}$$

$$(1) \Rightarrow \underline{\underline{C_{Sr,5} = 10^{-15} \text{ kg Sr/m}^3}}$$

3.1.6 Aterflöde - recirkulation

s. 3.15 - 3.16 Anledningar till recirkulation

Ex $A \rightarrow 2B$



$\frac{F_4}{F_5} = 0.60$

Beräkna x_A | system och blanda flöden

Antag $\begin{cases} z \text{ mol A/s i flöde } \textcircled{2} \\ y \text{ mol B/s} \quad \text{---} \end{cases}$

$\begin{cases} F_{A3} = F_{A2}(1 - x_A) = 0.5z \\ F_{A4} = 0.60 F_{A3} = 0.3z \end{cases}$

$\begin{cases} F_{B3} = F_{B2} + 2 F_{A2} x_A = y + z \\ F_{B4} = 0.6 F_{B3} = 0.6(y + z) \end{cases}$

MB map A över blandningsplit [mol/s]

$F_{A1} + 0.3z = z$

MB map B över blandningsplit [mol/s]

$0 + 0.6(y + z) = y$

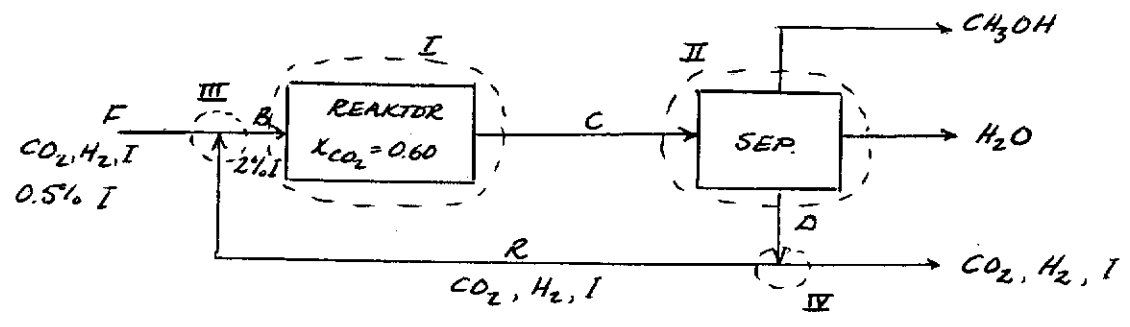
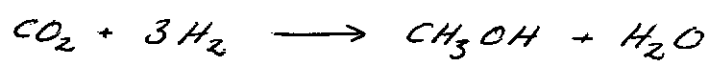
$\Rightarrow \begin{cases} z = 142.9 \\ y = 214.3 \end{cases}$

Beräkna systemets flöden ur ekvationerna

$x_A | \text{system} = \frac{F_{A1} - F_{A5}}{F_{A1}} = \dots = \frac{100 - 28.68}{100} = 0.71$

Jämför med $x_A = 0.50$ över reaktorn

Ex 3.6, s. 3.18 - 3.20



Stökiometriska mängder CO₂/H₂ i hela systemet

Bas: $\left. \begin{array}{l} 1 \text{ mol CO}_2/\text{s vid flöde B} \\ \downarrow \\ 3 \text{ mol H}_2/\text{s} \quad \text{---} \end{array} \right\} \Rightarrow 0.082 \text{ mol I/s vid flöde B}$

Balans över reaktorn [mol/s]

	I_{in} ⓑ	U_{out} Ⓒ	\pm Bildat Reagerat	=	Act
CO ₂	1	-0.4	-0.6	=	0
H ₂	3	-1.2	-1.8	=	0
I	0.082	-0.082	/	=	0
CH ₃ OH	/	-0.6	+0.6	=	0
H ₂ O	/	-0.6	+0.6	=	0

Sammansättning i flöde D:

$\left. \begin{array}{l} \text{CO}_2 \quad 0.4 \text{ mol/s} \\ \text{H}_2 \quad 1.2 \quad \text{---} \\ \text{I} \quad 0.082 \quad \text{---} \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{array}{l} 23.73 \% \\ 71.40 \% \\ 4.87 \% \end{array}$

Samma sammansättning i flöde R

MB map I över blandn. pkt [mol/s]

$0.005 \cdot F + 0.0487 \cdot R = 0.082$

TB över blandn. pkt [mol/s]

$F + R = (1 + 3 + 0.082) = B$

$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} F = 2.67 \text{ mol/s} \\ R = 7.47 \text{ mol/s} \end{array} \right.$

Räkna resten själva

Frihetsgradsanalys

	I	II	III	IV
Flödesvariabler	3+5	5+1+1+3	3+3+3	3+3+3
Reaktionskast.	1	—	—	—
MB elev.	5	5	3	3
* Stökiom. förhåll.	1	1	1	1
Inert halt	1	—	2	2 (splitter)
Omsätt. grad	1	—	—	—
	$9-8=1 \text{ fg}$	$10-6=4 \text{ fg}$	$9-6=3 \text{ fg}$	$9-6=3 \text{ fg}$

Räknebas ↓

0 fg LÖSBART!

* hjälpsamband

- Idag:
- Komplicerade materialbalanser
 - Definition av reaktionshastighet
 - Egenskaper hos hastighetsekvationer

Kap 4 Komplicerade materialbalanser

fig 4.1 exempel - avvattning

fig 4.3 Avdrivningssteg

Materialbalanser - total, komponent, jämvikt
2 n_c + 3 oberoende variabler

Inför hjälpar variabel α - iterativ lösning

fig 4.4 Absorption av acetone

Mer komplicerat, men ingen recirkulation
Lösas mha matris (radoperationer)

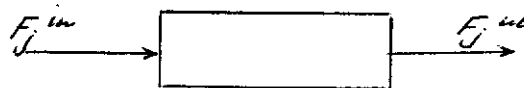
fig 4.6 Enkel recirkulationsprocess

Uppdelning av processflödesschemat:

- Sökmotoden
- Potensmotoden

Kap 5 Reaktionshastighet och hastighetsekvationer

Reaktionshastighet



$$F_j^{\text{in}} - F_j^{\text{ut}} + \nu_j R = \frac{dn_j}{dt} \quad [\text{mol/s}]$$

$$R = \int_V r dV = r \cdot V$$

$$\left[\frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{m}^3} \right]$$

* Om r är konstant i V

Slutet system

$$F_j^{in} = F_j^{out} = 0$$

$$v_j R = \frac{dn_j}{dt} \Rightarrow R = \frac{1}{v_j} \frac{dn_j}{dt}$$

$$n_j = n_j^0 + v_j \xi \Rightarrow dn_j = v_j d\xi$$

$$\Rightarrow \boxed{R = \frac{d\xi}{dt}}$$

IUPACs definition av reaktionshastighet

$$R = \frac{1}{v_j} \frac{d(Vc_j)}{dt} = \frac{1}{v_j} \left[V \frac{dc_j}{dt} + c_j \frac{dV}{dt} \right]$$

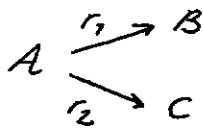
Om r konst. V $r = \frac{1}{v_j} \left[\frac{dc_j}{dt} + \frac{c_j}{V} \frac{dV}{dt} \right]$

Om V konst. $r = \frac{1}{v_j} \frac{dc_j}{dt}$

Egenskaper hos r (I) r ofta avtagande med reaktionstid och reaktionsomsättning

(II) $r = k(T) \cdot F(c_j)$

(III) $k(T) = A \exp(-E/RT)$

OBS. Empiriska samband
Tänke på reaktionsbetingelser. Dessa kan påverka r , reaktionsordning mmEx

$r_1 = k_1 c_A$

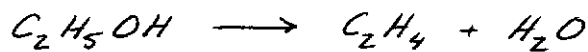
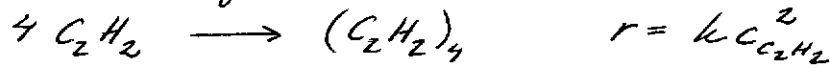
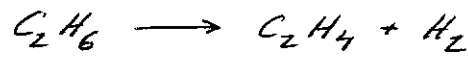
$r_2 = k_2 c_A$

$$S = \frac{r_1}{r_2} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{A_1}{A_2} \exp \left[\frac{E_2 - E_1}{RT} \right]$$

Välj T : Om $E_2 > E_1$ välj låg T , selektivt för B

(IV) $F(c_j) = \prod_j c_j^{\alpha_j}$

där α_j är temp. oberoende inom ett visst temp. intervall

Ex 2:a ordningsrelation1:a ordningen0:te ordningen

oxidation av kolväte

neg. reaktionsordn.
 reformeringsreaktioner
 acetylenhydrogenation
 viss konc. intervall

$$\alpha_j \neq \nu_j$$

 dvs reaktionsordning \neq stökiometrisk
 koefficient.

- Vid komplicerade reaktioner känner man inte alltid reaktionsvägar
- Om reaktionen involverar flera på varandra följande reaktioner, så kan reaktionsordningar för den totala reaktionshastigheten vara helt orelaterade till stökiometriska koefficienter.
- Gäller oftast om reaktionen ej är elementärt steg.

- Idag:
- Kemiska reaktorer
 - Ideal tankreaktor
 - Serierhopplade tankreaktorer
 - Ideal tank med recirkulation
 - Värmebalans för ideal tank
- { kap 6-7 }

Indelningsgrunder för reaktorer

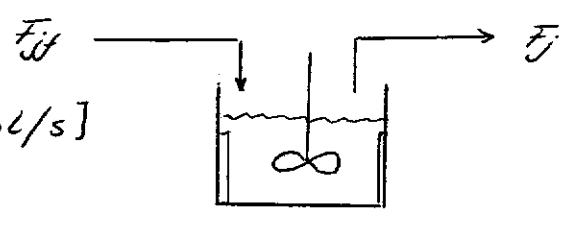
- Operativ indelu. kontinuerlig el. satsvis
 omrörning
 adiabatisk el. isoterm
- Närvarande faser. en- el. flerfassystem

Tabell 6.1-6.2 är bra

Kap 7 Ideal omrörd reaktor

- The perfect mixed reactor
- Mixed flow reactor
- Stirred tank reactor
- Continuous flow stirred tank reactor

Ideal tankreaktor



MB map A_j över reaktorn [mol/s]

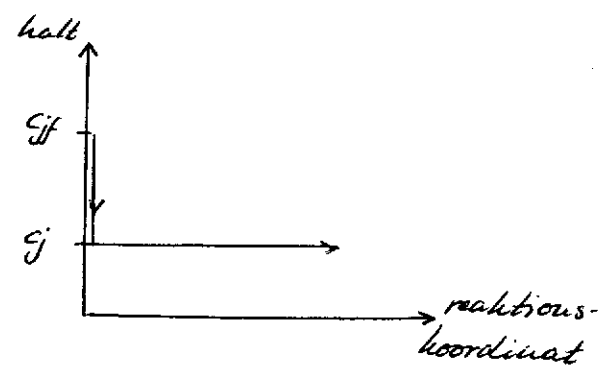
$$F_{if} - F_j + \sum_i V_j R_i = \frac{dA_j}{dt}$$

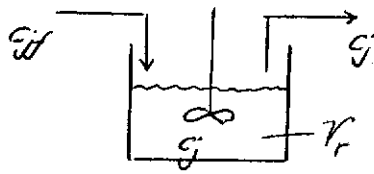
$R = r \cdot V$ dvs r konstant i V

pga momentan omblandning fas
samma c, T i hela tanken

$r = f(c_j) \cdot k(T)$

konst. T
konst. c_j } i hela reaktorn





MB: $F_{jf} - F_j + (\sum_i \nu_{ji} r_i) V_r = 0$
 $= V_r \frac{dc_j}{dt} + c_j \frac{dV_r}{dt} = 0$

Om stationärt

$$q_{jf} c_{jf} - q_j c_j + (\sum_i \nu_{ji} r_i) V_r = 0$$

Om $q_{jf} = q_j$ $c_{jf} - c_j + (\sum_i \nu_{ji} r_i) \left(\frac{V_r}{q} \right) = 0$

där $\frac{V_r}{q} = \tau =$ medeluppehållstid

Gäller endast om $q_{jf} = q_j$, dvs inte t.ex gasfasreaktion med moländring

Ex 1 $A \rightarrow B$ $r = k c_A$

Vätskefasreaktion k, τ, c_{Af} givna

Beräkna c_A i reaktorutflöde

$$q_{jf} c_{Af} - q_j c_A - k c_A V_r = 0$$

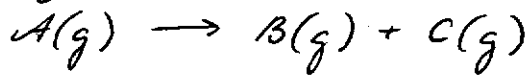
$$c_{Af} - c_A - k \tau c_A = 0$$

\Rightarrow

$$c_A = \frac{c_{Af}}{1 + k\tau}$$

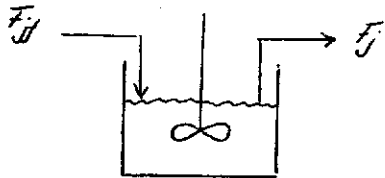
1:a ordningen!

Ex 2 Gasfasreaktion med moländring



$$p q = F R T, \quad q = \frac{F R T}{p}$$

moländring $\Rightarrow q$ ej konst.



$$F_{jf} = 2 \text{ mol/s}$$

$$F_{jf} = 7 \text{ mol/s}$$

$$x_A = 0.10$$

$$r = k c_A$$

$$k = 0.1 \text{ s}^{-1}$$

$$T = 400 \text{ K}$$

$$P = 1 \text{ bar}$$

Sökt: V_r

MB map A_j över reaktorn [mol/s]

$$F_{A_j} - F_A - k_{CA} V_r = 0$$

$$V_r = \frac{F_{A_j} - F_A}{k_{CA}} \quad C_A = ?$$

OBS! $F_A = F_{A_j}(1 - x_A)$

$$q_{CA} = q_j C_{A_j}(1 - x_A) \quad \text{men } q_j \neq q$$

$$C_A = \frac{P_A}{RT} = \frac{y_A P}{RT} \quad \left\{ \text{Gaslagen} \right\}$$

$$y_A = \frac{F_A}{F_{tot}} \quad \text{molfraktion}$$

$$\begin{aligned} F_A &= F_{A_j}(1 - x_A) \\ F_B &= F_{A_j} x_A \\ F_C &= F_{A_j} x_A \\ F_I &= F_{I_j} \end{aligned} \quad \begin{aligned} &J \text{ reaktorutflödet} \\ &(\text{samma i reaktorn}) \end{aligned}$$

$$F_{tot} = F_{A_j}(1 + x_A) + F_{I_j} = F_{tot,j} + F_{A_j} x_A$$

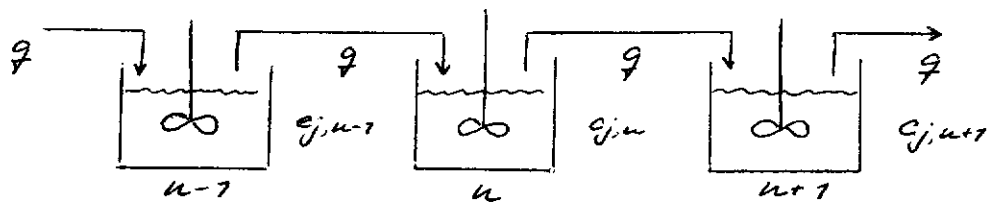
F_{tot} beror av x vid moländring!

$$y_A = \frac{F_{A_j}(1 - x_A)}{F_{A_j}(1 + x_A) + F_{I_j}}$$

$$y_A \Rightarrow C_A \Rightarrow \underline{V_r \approx 0.12 \text{ m}^3}$$

Seriellupplade tankreaktorer

U Anordnande konc. profil än en enda tankreaktor \Rightarrow olika volymer



- konst. q
- stationärt tillstånd

MB map A_j över tank nr n [mol/s]

$$qC_{j,n-1} - qC_{j,n} + V_j r_n V_{rn} = 0$$

Antag 1:a ordningen $r_n = k_n C_{j,n}$
 $k(T_n) \uparrow$

$$C_{j,n-1} - C_{j,n} + V_j k_n C_{j,n} \tau_n = 0 \quad \tau_n = \frac{V_{rn}}{q}$$

$$C_{j,n} = \frac{C_{j,n-1}}{1 - V_j k_n \tau_n}$$

pss MB map A_j över tank $n-1$

$$C_{j,n-1} = \frac{C_{j,n-2}}{1 - V_j k_{n-1} \tau_{n-1}}$$

$$\Rightarrow C_{j,n} = \frac{C_{j,n-2}}{(1 - V_j k_n \tau_n)(1 - V_j k_{n-1} \tau_{n-1})} \quad \text{"Räknar sig bakåt"}$$

Till slut fås

$$C_{j,n} = \frac{C_{j1}}{\prod_{i=1}^n (1 - V_j k_i \tau_i)}$$

Om vi har samma T och V_r i alla reaktorer fås

$$C_{j,n} = \frac{C_{j1}}{1 - V_j k \tau}$$

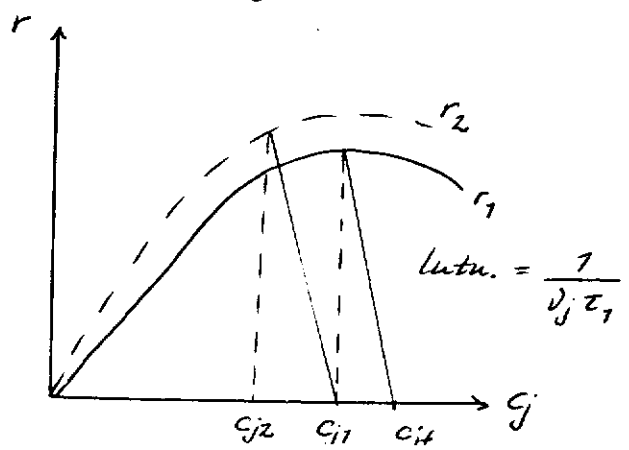
$k_i = \text{konst} = k$
 $\tau_i = \text{konst} = \tau$

Jones metod

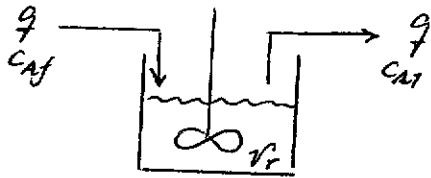
Grafisk metod, principiellt viktig - för förståelse

MB: $qC_{j,n-1} - qC_{j,n} + V_j r_n V_{rn} = 0$

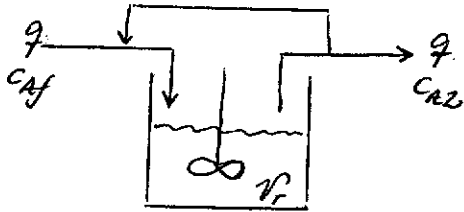
$$r_n = \frac{q}{V_j V_{rn}} [C_{j,n} - C_{j,n-1}] = \frac{1}{V_j \tau_n} [C_{j,n} - C_{j,n-1}]$$



- $C_{j,n} = C_{j1}(1 - x_n)$
- q kan ersättas med x på vägräta axeln
- Om $q \neq \text{konst}$ används F_j i MB

Tankreaktor med recirkulation

Vätskefasreaktion
1:a ordn. $A \rightarrow B$
Ideal tank



Vilket alternativ ger
störst omsättning av A?

Lösning: alt 1

MB $\Rightarrow c_{A1} = c_{A2}$
(~ 2 A4 räkningar!)

alt 2

Ideal tank $\Rightarrow c_{A1} = c_{A2}$

Samma halt i reaktor och
utflöde enl. definition!

Genomgång av exempel 3.12 i kursboken

Ideal tankreaktor (repetition förel. nr 5)

Fullständigt omrörd $\rightarrow T, C_j = \text{konst. i reaktorn och samma i utflöde som reaktor}$

Vätsketas: $qC_f - qC_j + \nu_j \cdot r \cdot V_r = \frac{dn_j}{dt}$

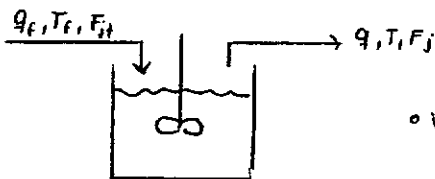
Gasfas: $F_{j,f} - F_j + \nu_j \cdot r \cdot V_r = \frac{dn_j}{dt}$ (gäller dock både gas och vätsketas)

Medeluppehållstid: $\tau = V_r/q$

Dagens program...

- Ideal tankreaktor, värmebalans
- Ideal satsreaktor

Värmebalans för en ideal tank



• VB över reaktorn ($\dot{Q} = \dot{w}$)

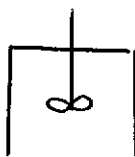
Värme in med inflödet - Värme ut med utflödet + Reaktionsvärme - Värmning alt. kylning = Akkumulerad värme i systemet

Vätsketas: $q \cdot \rho \cdot c_p (T_i - T_{ref}) - q \cdot \rho \cdot c_p (T - T_{ref}) + \sum R_i \cdot (-\Delta H)_i \pm \dot{Q} = \frac{d[(m_r \cdot c_{pr} + \rho \cdot c_p \cdot V_r)(T - T_{ref})]}{dt} = (m_r \cdot c_{pr} + \rho \cdot c_p \cdot V_r) \frac{dT}{dt}$

Gasreaktion: $\sum F_{j,f} \langle C_{p,j} \rangle (T_i - T_{ref}) - \sum F_j \langle C_{p,j} \rangle (T - T_{ref}) + \sum r_i \cdot V_r \cdot (-\Delta H)_i \pm \dot{Q} = (m_r \cdot c_{pr} + \sum \nu_i \langle C_{p,i} \rangle) \frac{dT}{dt}$

Genomgång av ex) Adiabatisk ideal tankreaktor, stationär drift, vätsketas

Ideal satsreaktor



• Har varken in eller utflöde ($F_{j,i} = F_j = 0$)

• Ideal tankreaktor: effektiv omrörning $\Rightarrow r = \text{konstant i alla volymselement (konstant i rummet - varierar med tiden)}$

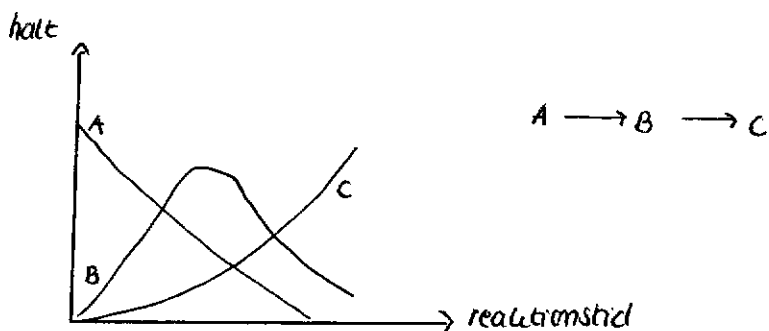
• MB map på A_j över reaktorn (mol/s)

$\nu_j \cdot r \cdot V_r = \frac{dn_j}{dt}$

$\nu_j \cdot r \cdot V_r = \frac{dn_j}{dt} = V_r \cdot \frac{dc_j}{dt} + q_j \cdot \frac{dV_r}{dt}$

Om $V_r = \text{konstant} \Rightarrow \vartheta_j \cdot r = \frac{dC_j}{dt}$

- Sätsreaktorer:
- läkmedelsindustrin (renhetskrav)
 - polymeriseringar (molekylstorlek)
 - oljehydrening (lagem blandning)



Exempel 1) $A \rightarrow 2B$; $r = k \cdot C_A$

Sökt: C_A och C_B som funktion av reaktionstiden t .

Givet: C_A^0, C_B^0 samt k

* MB m.a.p A över sätsreaktorn (mol/s)

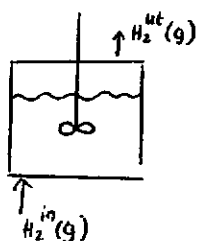
$$-(k \cdot C_A) \cdot V_r = \frac{dn_A}{dt} = V_r \cdot \frac{dC_A}{dt} + C_A \frac{dV_r}{dt} \Rightarrow -k \cdot C_A = \frac{dC_A}{dt}$$

$$-k \int_{t=0}^t dt = \int_{C_A}^{C_A(t)} \frac{dC_A}{C_A} \Rightarrow C_A(t) = C_A^0 \cdot e^{-kt}$$

$$C_B(t) = C_B^0 + 2 \underbrace{[C_A^0 - C_A(t)]}_{\text{mängden A som reagerat.}}$$

Variant av sätsreaktorer:

"Semi-batch" reaktorer

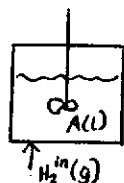


ex vätskefas hydreningar $A(L) + H_2(g) \rightarrow C(L)$

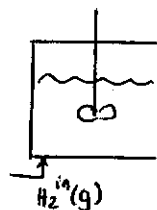
→ Sätslös m.a.p $A(L)$

→ kontinuerlig m.a.p $H_2(g)$

All tillförd H_2 reagerar:



Om det reagerar och resten ackumuleras

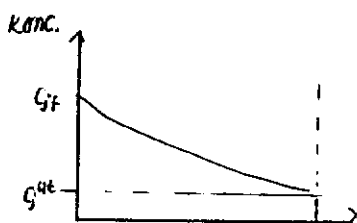


Ideal tubreaktor

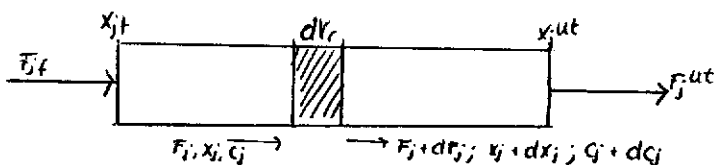
- Materialbalans
- Gasfas, moländring
- Värmebalans, adiabatisk
- Värmebalans, icke adiabatisk.

Ideal tubreaktor

"pluggflödesreaktor"



- Ingen återblandning
- Alla punkter (volymselement) med lika avstånd från inloppet har samma sammansättning oberoende av avståndet till reaktorväggen



m.B map A_j över reaktorvolymen dV_r (mol/s)

$$F_j^0(1-x_j) - F_j^0(1-(x_j+dx_j)) + \theta_j \cdot r \cdot dV_r = 0$$

$$F_j^0 dx_j = -\theta_j \cdot r \cdot dV_r$$

$$\frac{V_r}{F_j^0} = \frac{1}{\theta_j} \int_{x_j^in}^{x_j^out} \frac{1}{r} dx_j \quad ; \quad r = f(x_j)$$

* Vätsketas/gastas utan moländring

$$q \cdot G_j - q(G_j + dG_j) + \theta_j \cdot r \cdot dV_r = 0$$

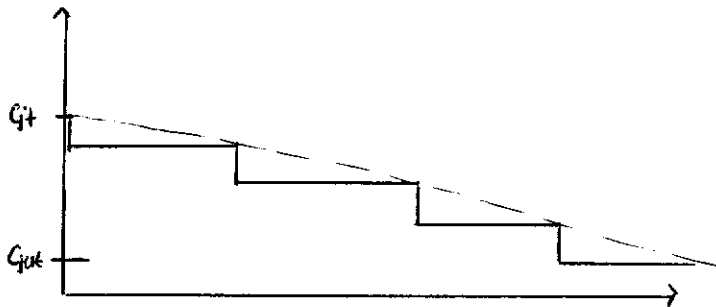
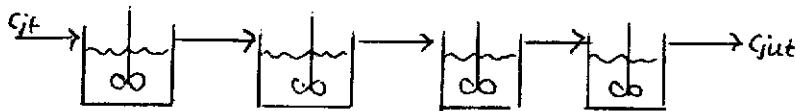
$$q \cdot dG_j = \theta_j \cdot r \cdot dV_r$$

$$\frac{1}{\theta_j} \int_{G_j^in}^{G_j^out} \frac{dG_j}{r} = \int_0^{V_r} \frac{dV_r}{q} \quad ; \quad r = f(G_j)$$

$\underbrace{\qquad\qquad\qquad}_0 \qquad\qquad\qquad V_r/q = \tau$

Jämf mellan ideal tub och ideal tank

1 tub = ∞ många tankar i serie



\therefore flera tankar i serie \Rightarrow tubreaktor

Betrakta nst seriekopplade tankar:
($q = \text{konst}$, 1:a ordn, $T = \text{konst}$)

$$(C_j)_N = \frac{(C_j)_n}{(1 + k \cdot \tau_e / N)^N}, \text{ d\AA} \theta_j = -1$$

Seriesutveckla nämnaren:

$$\left(1 + \frac{k \cdot \tau}{N}\right)^N = 1 + 1 + \frac{k \tau}{N} \cdot N + \frac{N(N-1)}{1 \cdot 2} \left(\frac{k \cdot \tau}{N}\right)^2 + \frac{N(N-1)(N-2)}{1 \cdot 2 \cdot 3} \left(\frac{k \cdot \tau}{N}\right)^3 + \dots$$

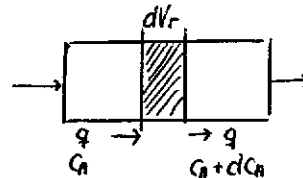
låt $N \rightarrow \infty$

$$\left(1 + \frac{k \tau}{N}\right)^N \rightarrow 1 + k \cdot \tau + \frac{(k \tau)^2}{1 \cdot 2} + \frac{(k \cdot \tau)^3}{1 \cdot 2 \cdot 3} + \dots$$

Seriesutvecklingen av $e^{k \tau}$

dos. $(C_j)_N = (C_j)_e \cdot e^{-k \tau_e} \quad (1)$

Ideal tub (samma reaktion)



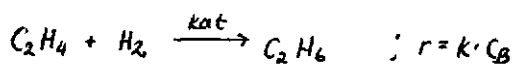
$$q C_A - q(C_A + dC_A) - k C_A dV_r = 0$$

$$-q \cdot dC_A = k \cdot C_A \cdot dV_r$$

$$\int_{C_A}^{C_A^{ut}} \frac{dC_A}{C_A} = -\frac{k}{q} \int_0^{V_r} dV_r \Rightarrow C_{A,ut} = C_A \cdot e^{-k \tau} \quad (2); \tau = V_r / q$$

$\therefore (1) = (2)$

Exempel - Ideal tub, gasreaktion

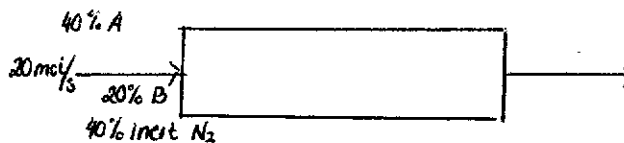


$$k = 5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s} \cdot \text{kg} \cdot \text{kat}$$

$$P = 10 \text{ bar} = \text{konst.}$$

$$x_B^{\text{ut}} = 0.50$$

$$T = 400^\circ\text{C} = \text{konst.}$$



Sökt: W kg katalysator

M.B. map B över sluttet dW (molls)

$$F_B^0(1-x_B) - F_B^0(1-x_B-dx_B) - r \cdot dW = 0$$

$$F_B^0 \cdot dx_B = r \cdot dW = k \cdot C_B \cdot dW \quad \text{Integrera över hela bädden...} \Rightarrow$$

$$\frac{F_B^0}{k} \int_0^{x_B^{\text{ut}}} \frac{dx_B}{C_B} = \int_0^W dW \quad \rightarrow \quad W = \frac{F_B^0}{k} \int_0^{x_B^{\text{ut}}} \frac{dx_B}{C_B} \quad \text{Sök } C_B = f(x_B)$$

$$C_B \text{ ges av allmänna gaslagen: } C_B = \frac{P_A}{RT} = y_B \cdot \frac{P}{RT} = \frac{F_B}{F_{\text{tot}}} \cdot \frac{P}{RT}$$

$$F_B = F_B^0(1-x_B)$$

$$F_A = F_A^0 - F_B^0 x_B$$

$$F_C = F_B^0 x_B$$

$$F_I = F_I^0$$

$$F_{\text{tot}} = F_{\text{tot}}^0 - F_B^0 x_B \quad \text{osv} \quad \rightarrow \quad W = 146.5 \text{ kg katalysator behövs.}$$

* Skenbar och verklig uppehållstid

$$q = f(Vr)$$



$$\frac{dVr}{dt} = q$$

$$dVr = q \cdot dt$$

$$F_j^0 \cdot dx_j = -\omega_j \cdot r \cdot dVr$$

$$F_j^0 \cdot dx_j = -\omega_j \cdot r \cdot q \cdot dt$$

$$\int_0^t dt = \int_{x_{j,t}}^{x_{j,\text{ut}}} \frac{F_j^0}{-\omega_j \cdot r \cdot q} dx_j \quad \rightarrow \quad t = \int_{x_{j,t}}^{x_{j,\text{ut}}} \frac{F_j^0}{-\omega_j \cdot r \cdot q} dx_j$$

verklig uppehållstid.

$$F_j = F_j^0(1-x_j) \Rightarrow q = \frac{F_j^0(1-x_j)}{G} \Rightarrow t = \int_{x_{j+}}^{x_{j+}^{ut}} \frac{G}{-G_j \cdot r(1-x_j)} dx_j$$

Exempel $A \rightarrow 2B$; $r = k \cdot C_A$; $k = 0.05 \text{ [s}^{-1}\text{]}$

$$\left. \begin{array}{l} T = 200^\circ\text{C} \\ P = 10 \text{ bar} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{isokrmt} \\ \text{isobart} \end{array} \quad \begin{array}{l} x_A^{ut} = 0.80 \\ V_r = 1 \text{ m}^3 \end{array}$$

$F_A^0 = 5 \text{ mol/s}$ (bara A i inledet)

$$t = \int_0^{0.8} \frac{C_A}{k \cdot C_A(1-x_A)} dx_A \Rightarrow t = 32.2 \text{ sekunder}$$

$$\frac{V_r}{q_i} = \left[q_i = \frac{F_{\text{tot}}^0 \cdot R \cdot T}{P} \right] = 50.9 \text{ sekunder}$$

$$\frac{V_r}{q_{ut}} = \left[q_{ut} = \frac{F_{\text{tot}}^{ut} \cdot R \cdot T}{P} \right] = 28.2 \text{ sekunder}$$

$\left(\frac{V_r}{q_i}\right)$ samt $\left(\frac{V_r}{q_{ut}}\right)$ kallas för skenbar uppehållstid (space time)

* Jämförelse mellan ideal tub och ideal satsreaktor

$$\text{Satsreaktor: } 0 - 0 + G_j \cdot r \cdot dV_r = V_r \cdot \frac{dG_j}{dt} + G_j \cdot \frac{dV_r}{dt} \Rightarrow$$

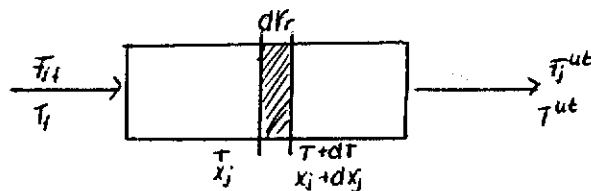
$$G_j \cdot r = \frac{dG_j}{dt} \Rightarrow \int_{t=0}^t dt = \int_{G_j^0}^{G_j(t)} \frac{dG_j}{G_j \cdot r} \Rightarrow t = \frac{1}{G_j} \int_{G_j^0}^{G_j(t)} \frac{dG_j}{r}$$

Ideal tub: $q \cdot G_j - q(G_j + dG_j) + G_j \cdot r \cdot dV_r = 0$ (då $q = \text{konstant}$)

$$q dG_j = G_j \cdot r \cdot dV_r$$

$$\int_0^{V_r} \frac{dV_r}{q} = \frac{1}{G_j} \int_{G_j^0}^{G_j^{ut}} \frac{dG_j}{r} \Rightarrow \tau = \frac{1}{G_j} \int_{G_j^0}^{G_j^{ut}} \frac{dG_j}{r}$$

* Värmebalans för ideal tubreaktor, adiabatiska betingelser



V.B över dV_r : $(J)_{is} = W$

Fö 7:5

Injert - borttjert + bildat / reagerat = 0

Injert: 0 (välj $T_{ref} = T$)

Borttjert: $\sum F_j \left|_{x+d x_j} \langle C_{p_j} \rangle_T^{T+dT} \right| (T+dT - T)$

Reaktionsvärme: $R(-\Delta H) = (r \cdot dV_r)(-\Delta H)_T = \frac{F_j \cdot dx_j}{-\theta_j} (-\Delta H)_T$

Sätt in i värmebalansen och förenkla.

$$dT = \frac{F_j^0 (-\Delta H)_T}{(-\theta_j) \sum_j F_j \left|_{x+d x_j} \langle C_p \rangle_T^{T+dT} \right|} dx_j$$

Om C_{p_j} och $(-\Delta H)$ oberoende av $T \Rightarrow$ analytisk lösning annars numerisk.

Exempel: Vätsketasssystem, adiabatisert

$$V.B: q \cdot y \cdot C_p (T - T_{ref}) - q \cdot y \cdot C_p (T + dT - T_{ref}) + r \cdot dV_r (-\Delta H)_{T_{ref}} = 0$$

$$\Rightarrow \int_{T_f}^T dT = \int_0^{V_r} \frac{(-\Delta H)}{q \cdot y \cdot C_p} r \cdot dV_r$$

$$\Rightarrow T = T_f + \underbrace{\frac{(-\Delta H)}{q \cdot y \cdot C_p}}_{\text{konstant}} \int_0^{V_r} r \cdot dV_r$$

$$\Rightarrow T = T_f + \frac{(-\Delta H)}{q \cdot y \cdot C_p} \cdot \frac{F_{A0}}{-\theta_A} \cdot X_A \quad ; \quad T = f(X_A)$$

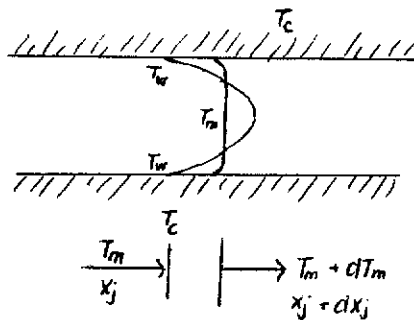


Dagens program

- Ideal tubreaktor, fortsättning
- Adiabatiska jmv. processer
- Seriekopplade reaktorer med mellan kylare
- Cold shot
- x-T-r diagram

Ideal tubreaktor Värmebalans under icke-adiabatiska betingelser

• Statiskt



Tör dikta i r- och z-riktning

- Verkliga temperaturprofilen
- temperaturprofil enligt den endimensionella modellen

$Q_{in} = 0$ ty valt $T_{kt} = T_m$

$Q_{ut} = (\sum F_j |_{x_j+dx_j} \langle c_p \rangle_{T_m}^{T_m+dT_m}) \cdot (T_m+dT_m - T_m)$

Reaktionsvärme = $\frac{r \cdot dV_r}{\uparrow}$ $(-\Delta H)_{T_m}$
 ur M.B $\frac{F_j^0 \cdot dx_j}{-\theta_j}$

$Q_{kylning/värmning} = h_w \cdot A_w (T_m - T_w) dz$
 värmöverföringskoefficient \leftarrow reaktorväggens yta/längdenhet = $2\pi \cdot r$ (r=radien för reaktorn)

V.B över dV_r (J/s):

$$\Delta T_m = \frac{F_j^0 (-\Delta H)_m}{(-\theta_j) (\sum F_j |_{x_j+dx_j} \langle c_p \rangle_{T_m}^{T_m+\Delta T_m})} \Delta x_j - \frac{h_w \cdot A_w (T_m - T_w)}{(\sum F_j |_{x_j+dx_j} \langle c_p \rangle_{T_m}^{T_m+\Delta T_m})} \Delta z \quad (1)$$

M.B map A_j över dV_r : [mol/s]

$$F_j^0 \cdot dx_j = -\theta_j \cdot r \cdot dV_r = -\theta_j \cdot r \cdot A \cdot dz \Rightarrow dz = \frac{F_j^0}{(-\theta_j) \cdot r \cdot A} \Delta x_j \quad (2)$$

Lösningsgång (använd dator)

1. Utlj ett värde på Δx_j
2. Gissa ett värde på T_m
3. Beräkna $r, \Delta H, \langle c_p \rangle$
4. dz lös ur ekv (2)
5. ΔT_m lös ur ekv (1) \Rightarrow ny T_m
6. Gå till punkt 2. Är T_m OK? Om ja gå till punkt 1.

Tub

Fördelar

- Lätt att bygga
- Ingen omrörning

Nackdelar

- Tryckfall → kräver stora katalysatorkorn → masstransport begränsningar
- Svår att reglera temperaturen
- Svår att byta katalysator.

Tank

Fördelar

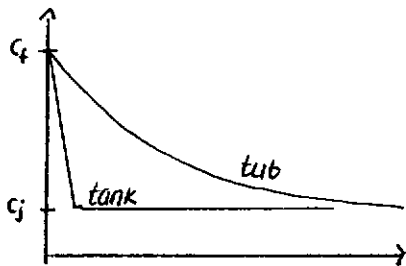
- Inget tryckfall
- Lätt att temperera
- god omblandning av flera faser

Nackdelar

- kräver omrörning
- Separation av fast katalysator

Tryckfall ⇒ tub mest för gaser
 tank mest för vätskor

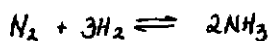
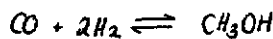
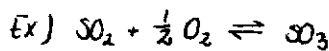
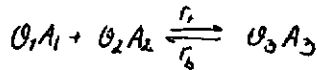
Tub med recirkulation ⇒ tank
 Tankar i serie ⇒ tub.



$r = k \cdot c_i$ (tub)
 eller
 $r = k/c_j$ (tank)

} kinetiken bestämmer vilken typ av reaktor man ska använda sig av.

Adiabatska jämviktsprocesser



Allmänt:

$$r = r_f - r_b$$

$$r_f = k_f(T) \cdot \prod (P_i)^{\nu_{fi}}$$

$$r_b = k_b(T) \cdot \prod (P_i)^{\nu_{bi}}$$

$$k_f = A_f \cdot \exp(-E_f/RT)$$

$$k_b = A_b \cdot \exp(-E_b/RT)$$

vid jämvikt $r=0$; $r_f = r_b \Rightarrow$ jämviktsammansättningsgraden x_c

$$k_f \prod (P_{j,c})^{\alpha_{fj}} = k_b \cdot \prod (P_{j,c})^{\alpha_{bj}} \Rightarrow$$

$$\frac{k_f}{k_b} = \prod (P_{j,c})^{(\alpha_{bj} - \alpha_{fj})}$$

$$\frac{k_f}{k_b} = K_p^{\sum \nu_j}$$

↑ stökiometriska tal
↑ jämviktskonstanten

S = ?

Exempel: $3A \rightleftharpoons 2B$

empiriskt: $r = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B^{1/2} \cdot C_A^{1/2}$

jämvikt: $r=0 \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_B^{1/2}}{C_A^{3/4}} = K$

K ska motsvara följande stökiometriska ekv: $\frac{3}{4}A \rightleftharpoons \frac{1}{2}B$

$\Rightarrow S = \frac{1}{4}$

Enligt definition $K_p = \prod (P_{j,c})^{\nu_j}$

Dessutom har vi $\frac{K_f}{K_b} = \frac{A_f}{A_b} \exp\left[\frac{-(E_f - E_b)}{R \cdot T_e}\right]$

Denna ekvation kan jämföras med: $K_p = K^* \cdot \exp(-\Delta H / RT_e)$ d.v.s

$S \cdot \Delta H = E_f - E_b$

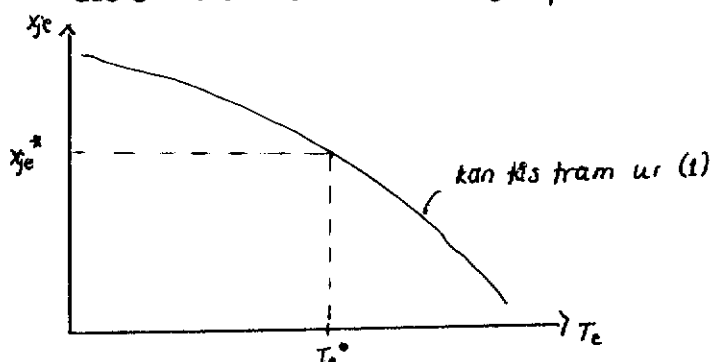
$K_p = K^* \exp(-\Delta H / RT_e) = \prod (P_{j,c})^{\nu_j}$

$\ln K_p = \ln K^* - \Delta H / RT_e - \sum \nu_j \cdot \ln(P_{j,c})$

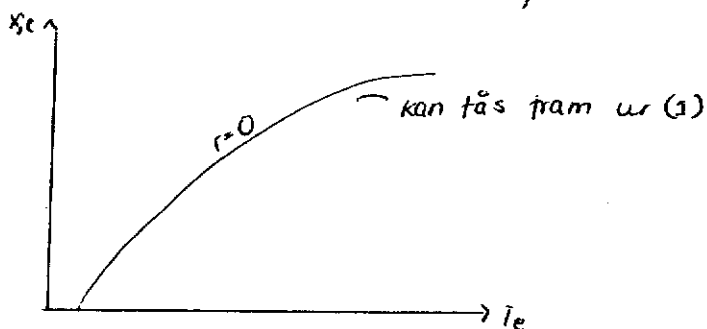
$T_e = \frac{-\Delta H}{R \sum \nu_j \cdot \ln(P_{j,c}) - R \ln K^*} = \frac{-\Delta H}{R \cdot \ln K_p - R \cdot \ln K^*}$ (1)

* Jämviktslägets egenskaper

• Exoterm reaktion $\Delta H < 0$ $E_b > E_f$



• Endoterm reaktion $E_b < E_f, \Delta H > 0$



* Jämviktskurvans konstruktion

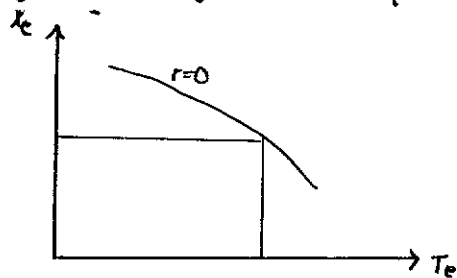


$$K_p = \frac{P_{A3}^{|\nu_3|}}{P_{A1}^{|\nu_1|} P_{A2}^{|\nu_2|}} \quad (2)$$

$$P_j = y_j \cdot P = \frac{F_j}{F_{tot}} \cdot P = f(x_j)$$

1. För olika $x_j \xrightarrow{(2)} K_p$
2. Beräkna T_e ur ekv (1)
3. Plotta x_c mot $T_e \Rightarrow$ jämviktskurvan.

a) Isoterma jämvikter (Temperaturen i reaktorn = konstant)

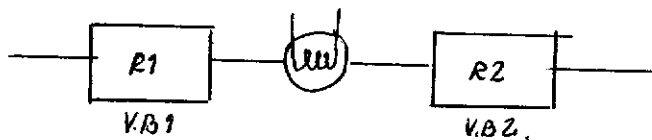
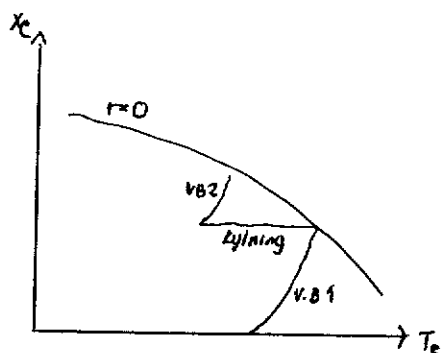


lös av direkt ur diagrammet

b) Adiabatiska jämvikter

* Exoterm process

- $r = f(T)$: $r \uparrow$ med ökande T
 - jmvns egenskaper! x_c minskar med ökande temp.



- Introduction
- Grundbegrepp

Anmärksamer från ideala beräkningsmodeller

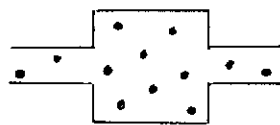
- Tankreaktorer
 - Olämpligt utformade reaktorer och/eller omrörare
 - Olämpliga in- och utströmningsbetingelser
 - Döda zoner
 - Kortslutning
 - Den verkliga τ är för kort i förhållande till blandningstid som behövs för att blanda ingående flöden.
- Tubreaktorer
 - Felkonstruerade reaktorer
 - Döda zoner
 - Kanalbildning
 - Diffusionshastighet ej försumbar i förhållande till strömningshastighet i återblandning

Oliska beräkningsmodeller för icke ideala reaktorer

- Segregationsmodellen
- Dispersionsmodellen
- Tankserie modellen

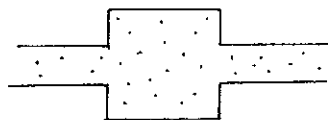
1) The state of aggregation (blandningsgrad)

a. Makroflöde



- fasta partiklar
- Mut. viskösa vätskor

b. Mikroflöde



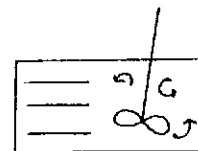
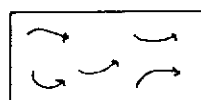
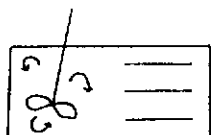
- Gasar
- verkliga vätskor

2) The earliness and lateness of mixing

tidig blandn.

enhetlig bl.

sen bl.



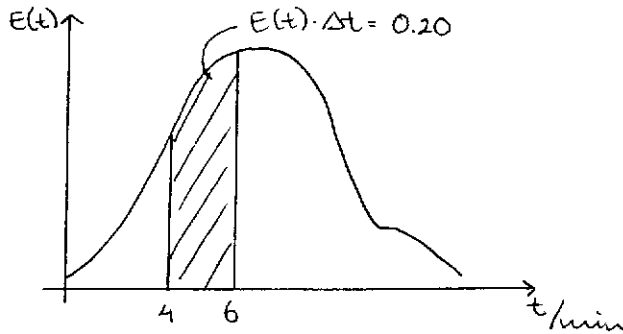
3)

Residence Time distribution RDT (uppehållstidsfördelning)

$F(t)$ = uppehållstidsfördelning ; Den andel av flödet som har en $\tau \leq t$

$$E(t) = \frac{dF(t)}{dt} = \tau \text{'s frekvensfunktion.}$$

$E(t)dt$: Den del av utflödet som har $t \leq \tau \leq t+dt$



20% av flödet stannar

4-6 min i reaktor

$$\int_0^{\infty} E(t) dt = 1$$

Varför uppehållstidsfördelning

- För att beräkna den förväntade omsättningen över en icke-ideal reaktor.
- Karakterisera reaktorn ur blandningsynpunkt.

Upppehållstidsfördelning

Varför:

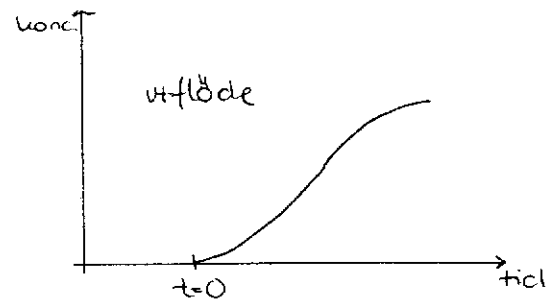
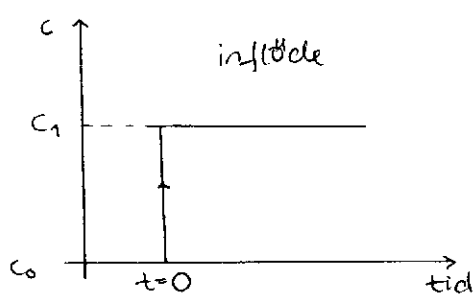
1) Ge information om flödesbilden i reaktorn

t.ex. om man har

- | | | |
|-------------------|--------|-------|
| • kortslutning | } Tank | |
| • stagnanta zoner | | |
| • kanalbildning | | } Tub |
| • omblandning | | |

Metoder för bestämning av E- och F-fun.

- 1) Stegmetoden
- 2) Pulsmetoden.

Stegmetoden

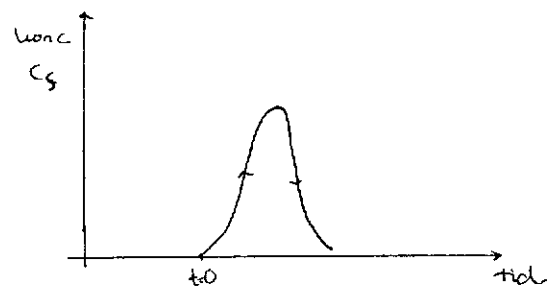
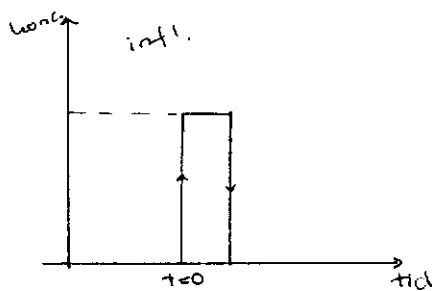
Konc. av ~~reaktorutflöde~~ spårämne i reaktorutflöde:

$$c_s(t) = \underbrace{F(t)} \cdot c_1 + \underbrace{(1 - F(t))} \cdot c_0$$

andel av utflödet som har runnit in till reaktor efter stegändringen

andel av utfl. som har runnit in till reaktor före stegändring.

om $c_0 = 0$ $F(t) = \frac{c_s(t)}{c_1}$

Pulsmetoden

$$\left\{ \begin{array}{l} M = (q \cdot c_1) \Delta t_0 \quad (\text{mol spårämne}) \\ \text{Mängden spårämne som lämnar reaktorn mellan } t_0 \text{ och } t_0 + dt \\ c_s(t) \cdot q \cdot dt \end{array} \right.$$

$$c_s(t) q dt = M dt$$

$$M = q \int_0^{\infty} c_s(t) dt$$

F- och E-flux för ideal tank

M.B. u.a.p. spårämne vid ett stegförsök.

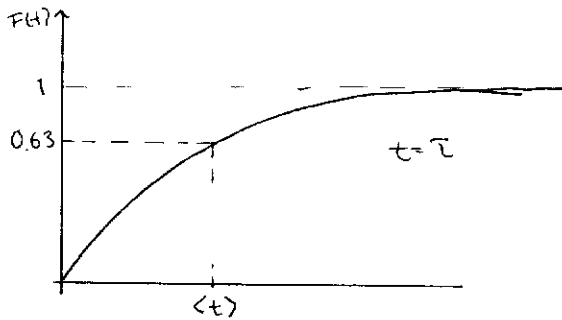
$$q \cdot c_1 - q \cdot c_s = V_r \frac{dc_s}{dt}$$

$$\int_0^t \frac{dc_s}{c_1 - c_s} = \frac{q}{V_r} \int_0^t dt \quad \Rightarrow \quad 1 - \frac{c_s(t)}{c_1} = e^{-t/\tau}$$

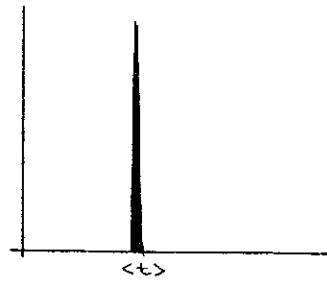
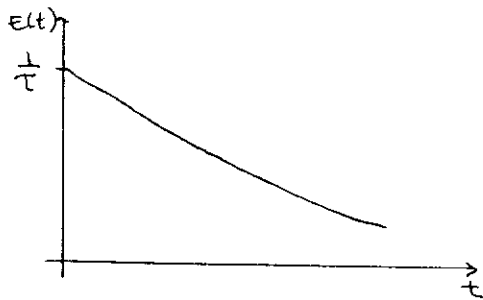
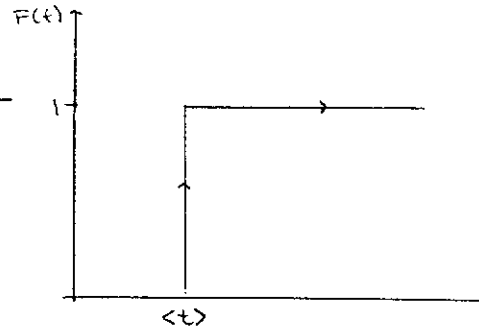
≠ ≠

$$\Rightarrow \underline{\underline{F(t) = \frac{C_s(t)}{C_1} = 1 - e^{-t/\tau}}}$$

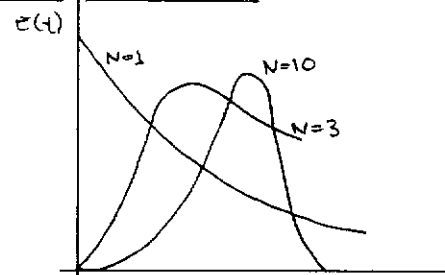
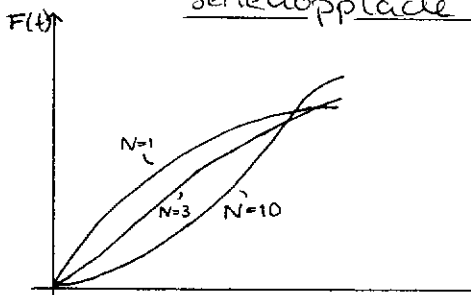
Ideal tank



Ideal tub

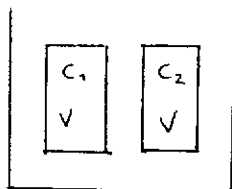


Seriellkopplade ideala tankar (Nst)



Linjära processer

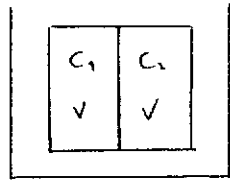
- En ändring i reaktionshalten ger en proportionell ändring i reaktionshastigheten.
- Reaktionshastigheten vid segregerat flöde (makroflöde)



$$\underline{\underline{R_s = (k \cdot C_1^n) \cdot V + (k \cdot C_2^n) \cdot V = k \cdot V (C_1^n + C_2^n) \quad (\text{mol/s})}}$$

Reaktionshastighet (mikroflöde)

F812:5

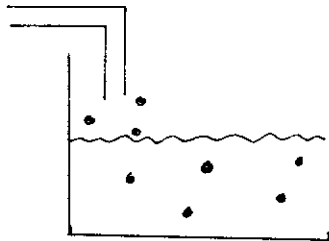


$$R_m = k \cdot \left(\frac{C_1 + C_2}{2} \right)^2 \cdot 2V \quad (\text{mol/s})$$

$$\frac{R_m}{R_s} = \frac{\left(\frac{C_1 + C_2}{2} \right)^n}{\frac{C_1^n + C_2^n}{2}}$$

$$n=1 \Rightarrow \frac{R_m}{R_s} = 1$$

För $n=1$: välj den ur beräkningsynpunkt enklaste modellen, nämligen segregation modellen.



Varje droppe är en satsreaktor

uppehållstid

$$\left. \begin{aligned} C_j(t=1) &= 1/4 \\ C_j(t=2) &= 2/4 \\ C_j(t=3) &= 1/4 \end{aligned} \right\} \text{summera} \Rightarrow \langle C_j \rangle$$

$$\langle C_j \rangle = \int_0^\infty C_j(t) E(t) dt$$

↑
fås ur M.B över reaktorn

Kontroll

Ideal tankreaktor $A \rightarrow R \quad r = k \cdot C_A$
1:a ordns. reaktion

- Makro $\langle C_j \rangle = \int_0^\infty C_j(t) E(t) dt = \left\{ \begin{aligned} C_j(t) &= C_A^0 e^{-k \cdot t} \\ E(t) &= \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau} \end{aligned} \right\} = \dots = \frac{C_A^0}{1+k\tau}$

- Mikro $q \cdot C_A^0 - q \cdot C_A - k \cdot C_A \cdot V_r = 0 \Rightarrow \underline{\underline{C_A = \frac{C_A^0}{1+k\tau}}}$

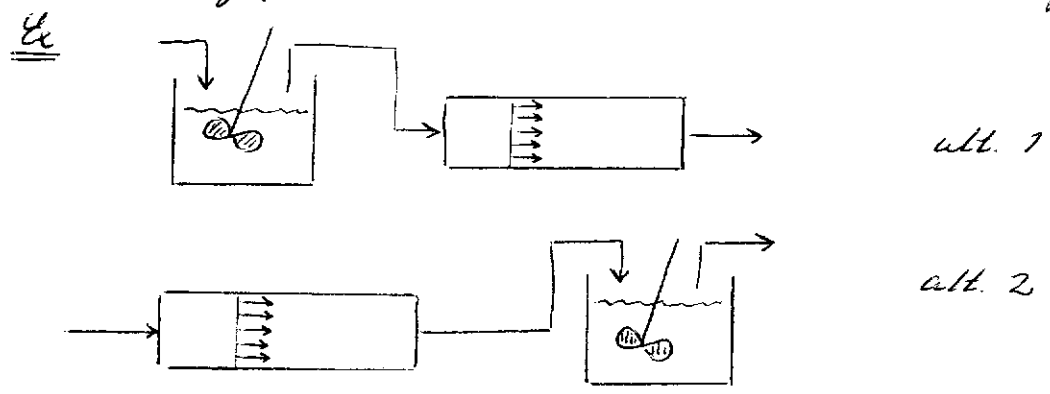
Idag: Reella reaktorer forts

- Dispersionsmodellen
- Tankseriemodellen
- Sammansatta modeller

Dimensionslösa samband

Serie-linjära processer

Omsättningsgraden blir beroende av blandningsmodellen



De båda alternativen ger samma F .

Välj: $\frac{\tau_{tank}}{\tau_{tub}} = \frac{1}{4}$ 2:a ordn. reaktion $k_0 \tau_1 = 1$	Blandningsmodell	x_j	
		tub-tank	0.75
		tank-tub	0.72

\therefore Blandningsmodell och F bestämmer x_j

Nollte ordn. förlopp: $r = k$

a) Segregerat flöde $\langle g_j \rangle = \int_0^{\infty} g_j(t) \cdot E(t) dt$
 $g_j(t) = ?$

MB map A_j över satsreaktor $\Rightarrow g_j(t) = g_j^0 - kt$
 $g_j(t) = 0$ då $t = \frac{g_j^0}{k}$

$\langle g_j \rangle = \int_0^{\frac{g_j^0}{k}} (g_j^0 - kt) E(t) dt$

OBS! Övre gränsen för t är då $g_j(t) = 0$

Ideal tankreaktor: $E(t) = \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau}$

Da förs $\langle c_j \rangle = \dots = c_j^0 - k\tau + k\tau e^{-\frac{c_j^0}{k\tau}}$

b) Mikroflöde

$$q c_j^0 - q c_j - k V_r = 0$$

$$c_j = c_j^0 - k\tau$$

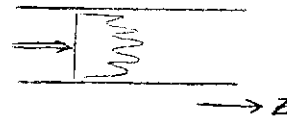
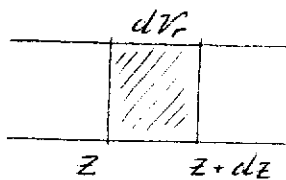
Om $c_j^0 = 1 \text{ mol/m}^3$
 $\tau = 100 \text{ s}$
 $k = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/s m}^3$

$x_{\text{segr}} = 60.4\%$
$x_{\text{mikro}} = 90.0\%$

Dispersionsmodellen

Används för att beskriva icke-ideala tubreaktorer

1. liten avvikelse från idealt pluggflöde
2. Turbulent strömning



MB över spårämne över dV_r [mol/s]

$$\underline{J_{in}}: \left[v c \Big|_z + \left(D_{ca} \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_z \right) \right] \cdot A$$

där D_{ca} = dispersionskoeff.
 A = tvärsnittsarea

$$\underline{U_{t}}: \left[v c \Big|_{z+dz} + \left(- D_{ca} \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{z+dz} \right) \right] \cdot A$$

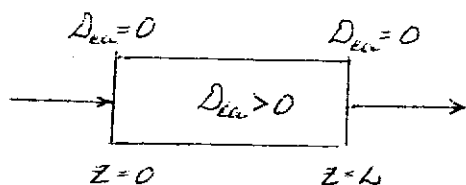
$$\underline{A_{ck}}: dV_r \frac{dc}{dt} = (A \cdot dz) \frac{dc}{dt}$$

$$J_{in} - U_{t} = A_{ck}$$

$$D_{ea} \left(\frac{\frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{z+dz} - \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_z}{dz} \right) - v \left(\frac{c \Big|_{z+dz} - c \Big|_z}{dz} \right) = \frac{\partial c}{\partial t}$$

$$\boxed{D_{ea} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - v \frac{\partial c}{\partial z} = \frac{\partial c}{\partial t}} \quad (1)$$

a) Sluten mätsträcka: ingen dispersion i in- och utloppet av reaktorn

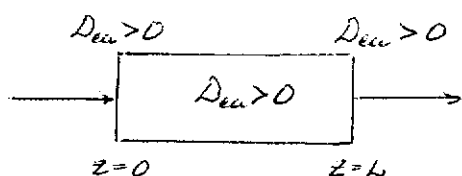


Vid inlopp: $z=0$ och $t>0$

$$-D_{ea} \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{z=0^+} + v c \Big|_{z=0^+} = v c_f$$

Utlopp: $\frac{\partial c}{\partial z} = 0$

b) Öppen mätsträcka



Vid inlopp

$$-D_{ea} \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{z=0^-} + v c \Big|_{z=0^-} = -D_{ea} \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{z=0^+} + v c \Big|_{z=0^+}$$

Vid utlopp:

$$-D_{ea} \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{z=L^-} + v c \Big|_{z=L^-} = -D_{ea} \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{z=L^+} + v c \Big|_{z=L^+}$$

Variabelsubstitution

$$\alpha = \frac{z - vt}{\sqrt{4D_{ea}t}} ; \quad c^* = \frac{c}{c_f} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\frac{d^2 c^*}{d\alpha^2} + 2\alpha \frac{dc^*}{d\alpha} = 0} \quad (2)$$

$$c^* = 1 \quad \alpha = -\infty \quad (t \rightarrow \infty)$$

$$c^* = 0 \quad \alpha = \infty \quad (t = 0)$$

$$\boxed{c(z^*=1) = \frac{c_f}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{vL}{D_{ea}}} \cdot \frac{1 - z/L}{\sqrt{t/\tau}} \right) \right]} \quad z^* = \frac{z}{L}$$

$$F(t) = \frac{c(t)}{c_f} \quad E(t) = \frac{dF(t)}{dt}$$

$$\langle t \rangle = \int_0^{\infty} t \cdot E(t) dt$$

$$\sigma_t^2 = \int_0^{\infty} (t - \langle t \rangle)^2 \cdot E(t) dt$$

Sluten mätsträcka

$$\langle t \rangle = \frac{L}{V} = \tau$$

$$\frac{\sigma_t^2}{\langle t \rangle^2} = 2 \frac{Dea}{VL} - 2 \left(\frac{Dea}{VL} \right)^2 \left(1 - e^{-\frac{VL}{Dea}} \right)$$

Öppen mätsträcka:

$$\langle t \rangle = \frac{L}{V} \left(1 + 2 \frac{Dea}{VL} \right)$$

$$\frac{\sigma_t^2}{\langle t \rangle^2} = 2 \frac{Dea}{VL} + 8 \left(\frac{Dea}{VL} \right)^2$$

Beräkning av τ_j

MB map A_j ger: $Dea \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - v \frac{\partial c}{\partial z} - r(c) = 0 \quad (1)$

Diffekvationen löses numeriskt utom för 1:a ordn. reaktion

fig 11.13

Om $r = k_1 c$: $c^{ut} = c_f \frac{4/\beta \cdot e^{-\frac{VL}{2Dea}}}{(1+\beta)^2 \dots}$

Lag dispersion

$$c_{reell}^{ut} = c_f \exp \left[-k_1 \tau_{reell} + (k_1 \tau_{reell}) \frac{Dea}{VL_{reell}} \right]$$

Ideal tub:

$$c_{ideal}^{ut} = c_f \exp \left[-k_1 \tau_{ideal} \right]$$

Villkoret för att uppnå samma oms. grad:

$$C_{\text{reell}}^{\text{ut}} = C_{\text{ideal}}^{\text{ut}}$$

$$\frac{T_{\text{reell}}}{T_{\text{ideal}}} = 1 + k_1 T_{\text{reell}} \frac{D_{\text{eff}}}{V_{\text{reell}}}$$

$$\frac{V_{\text{reell}}}{V_{\text{ideal}}} = \frac{L_{\text{reell}}}{L_{\text{ideal}}} = \dots \dots \dots$$

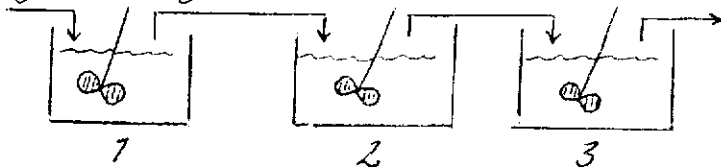
Vid konstant reaktorvolym:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{C_{\text{reell}}^{\text{ut}}}{C_f} = 1 - x_{\text{reell}} \\ \frac{C_{\text{ideal}}^{\text{ut}}}{C_f} = 1 - x_{\text{ideal}} \end{array} \right\} \frac{1 - x_{\text{reell}}}{1 - x_{\text{ideal}}} = 1 + (k_1 \tau)^2 \frac{D_{\text{eff}}}{V_L}$$

1. Gör spårämnesförsök och bestäm $\langle t \rangle$ och σ_t^2
2. Beräkna D_{eff} (OBS! mätsträcka)
3. Beräkna x_{reell}

Tankseriemodellen

Pulsförsök för att ta reda på RTD



$$q = \text{konst} \\ V_{r1} = V_{r2} = V_{r3}$$

$$E(t) = \frac{C_{S3}(t)}{\int_0^{\infty} C_{S3}(t) dt} \quad C_{S3}(t) = ?$$

MB map spårämne [mol/s]

$$\text{Tank 1: } 0 - qC_{S1} = V_{r1} \frac{dC_{S1}}{dt} \Rightarrow C_{S1}(t) = C_{S0} e^{-t/\tau_1}$$

$$\text{2: } qC_{S1} - qC_{S2} = V_{r2} \frac{dC_{S2}}{dt}$$

$$\Rightarrow \frac{dC_{S2}}{dt} + \frac{C_{S2}}{\tau_2} = \frac{C_{S0}}{\tau_2} e^{-t/\tau_1}$$

Räkningar ger $C_{S2} = \frac{C_{S0} t}{\tau_i} e^{-t/\tau_i}$

Pss för tank 3: $C_{S3} = \frac{C_{S0} t^2}{2\tau_i^2} e^{-t/\tau_i}$

Insätta i $E(t)$ $E(t) = \frac{t^2}{2\tau_i^3} e^{-t/\tau_i}$

För n st seriekopplade tankar:

$$E(t) = \frac{t^{n-1}}{(n-1)! \tau_i^n} e^{-t/\tau_i} \quad \text{Sätt } \theta = \frac{t}{\tau_i} \Rightarrow \dots \Rightarrow \boxed{u = \frac{\tau_i^2}{\sigma_t^2}}$$

1. Gör spårningsförsök och bestäm σ_t^2 och τ_i^2
2. Beräkna antal seriekopplade ideala tankar

Jämförelse tankserie - och dispersionsmodell

Disp modell (sluten mätsträcka)

$$\frac{\sigma_t^2}{\langle t \rangle^2} = 2 \left\{ \frac{D_{eff}}{V_L} - \left(\frac{D_{eff}}{V_L} \right)^2 \left[1 - \exp\left(-\frac{V_L}{D_{eff}}\right) \right] \right\} \quad (1)$$

Tankseriemodellen

$$\frac{\sigma_t^2}{\langle t \rangle^2} = \frac{1}{n} \quad (2)$$

(1) = (2) , Lös ut n

n	D_{eff}/V_L
50	0.07
25	0.02

Ökar n ger alltså värdet på dispersionskoeff. ner

Fler tankar \Rightarrow närmare ideal tub \Rightarrow pluggflöde

\Rightarrow dispersionen $\rightarrow 0$ OK!

Läs själv: Sammansatta modeller (11.10)
Dimensionlös samband (11.11)

- Repetition:
- Nolte ordningsprocess - KRT föreläsning 14
960506
 - $q=0$ efter viss reaktionstid
 - Icke-linjära processer: Man behöver införa blandningsmodell för att uppskatta τ_j
 - Dispersionsmodellen
 - Tau-seriemodellen
- Spårämnesförsök $\Rightarrow \langle t \rangle, \sigma_t^2 \Rightarrow \frac{Dea}{vL} \Rightarrow n \Rightarrow \text{Kreall}$

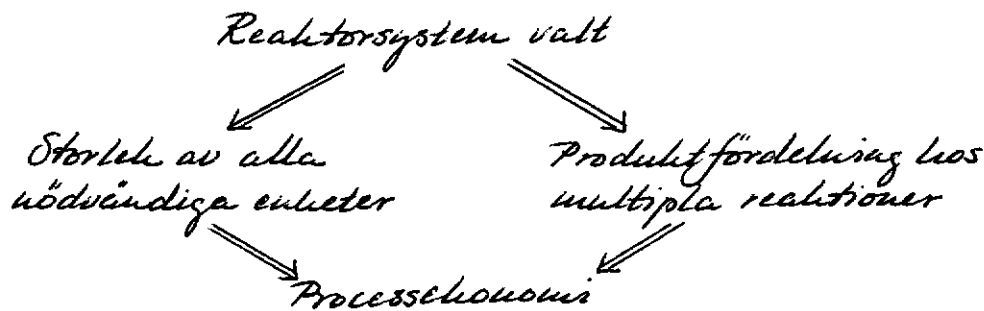
- Idag
- Reaktordesign
 - Kapacitetsjämförelse

- Design av en reaktor
- Välja reaktortyp och betingelser för en önskad reaktion utgående från ett givet set kinetiska parametrar
 - Förbättra en redan existerande reaktion

- Typ av reaktorer
- Singel batch reaktor
 - Singel flödesreaktor
 - Reactorer i serie
 - Med eller utan recirkulation

- Faktorer att ta hänsyn till:
- Typ av reaktion
 - Produktionskapacitet / tidseffekt
 - Kostnad utrustning & process
 - Stabilitet / säkerhet
 - Flexibilitet + styrning
 - Rörslängd hos reaktor

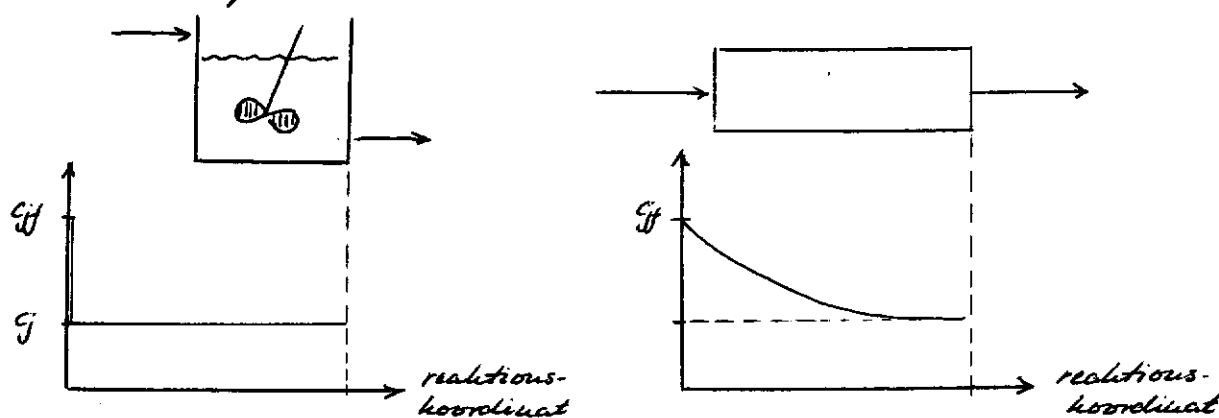
- Krav
- Erfarenhet
 - "Engineering judgement"
 - Kunskap om:
 - kemi / kinetik
 - termodynamik
 - strömning
 - konstruktion
 - styrning



Kemiska synpunkter: fördelning av

- koncentration i reaktorn
- temperatur
- uppehållstid

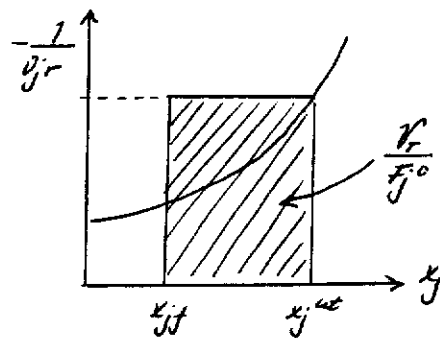
Reaktor kapacitet



Tank

MB map A_j över reaktorn [mol/s]

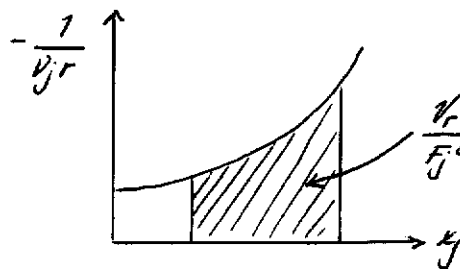
$$\frac{V_r}{F_j^0} = \frac{-1}{v_j r} (x_j - x_{jf})$$



Tub

MB map A_j över dV_r [mol/s]

$$\frac{V_r}{F_j^0} = \int_{x_{jf}}^{x_j^{ut}} \frac{dx_j}{-v_j r}$$

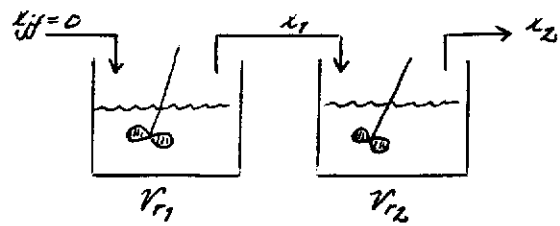
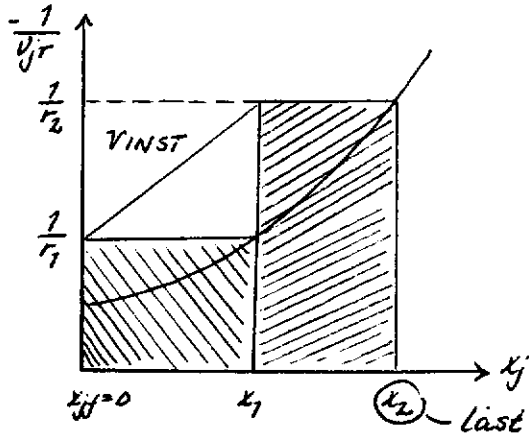


I detta fall ($r = kc^\alpha$, $\alpha > 0$):

tubkapacitet > tankkapacitet

Fig 12.4 Kapacitetsjämförelse vid olika omsättningsgrad och reaktionsordning

Serieslappade tankar



(kap.)_{2 tankar} > (kap.)_{1 tank}

Optimal $x_1 \Rightarrow \max$ vinst i reaktorvolym

$$\left. \begin{aligned} \text{Vinst} &= \left[\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right] x_1 \quad (x_{j=0}, v_j = -1) \\ \frac{d(\text{Vinst})}{dx_1} &= 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{d(1/r_2)}{dx_1} = \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}$$

• lutning hos diagonalen i vinstrektangeln =
= lutning hos kurvan i punkten $(x_1)_{\text{opt}}$.

• Oftast räcker det med 4-5 tankar för att optimera kapaciteten. Fler tankar ger liten vinst i reaktorvolym.

Reaktion av nollte ordningen

$$r = k$$

Normalt är tubkap. = tankkap. (pga konc. oberoende)

Island observeras att tubkap. > tankkap.

Varför? \Rightarrow Beror av uppehållstidsfördelning

I ett system med makroflöde

MB map A_j över satsreaktor $\Rightarrow c_j(t) = c_j^0 - kt$
 $0 \leq t \leq \frac{c_j^0}{k}$ Annars $c_j = 0$

Ideal tank (0:te ordn., makroflöde)

$\langle c_j \rangle = \int_0^{c_j^0/k} c_j(t) \cdot \underbrace{E(t)}_{E(t) = \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau}} dt = \dots = (c_j^0 - k\tau) + k\tau e^{-\frac{c_j^0}{k}\tau}$ (1)

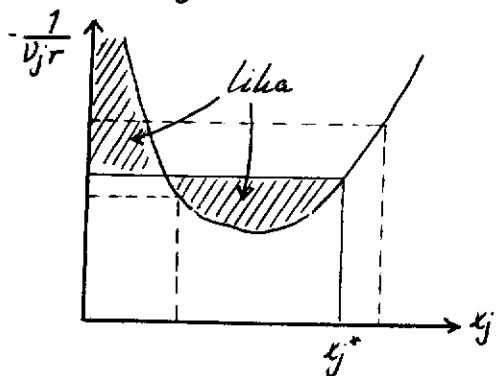
Ideal tub (0:te ordn., makroflöde)

MB map A_j över dV , ger efter integrering
 $c_j^{ut} = c_j^0 - k\tau$ (2)

Jämförelse mellan (1) och (2) ger att tubkap. > tankkap.
 ty c_j^{ut} är större för tanken

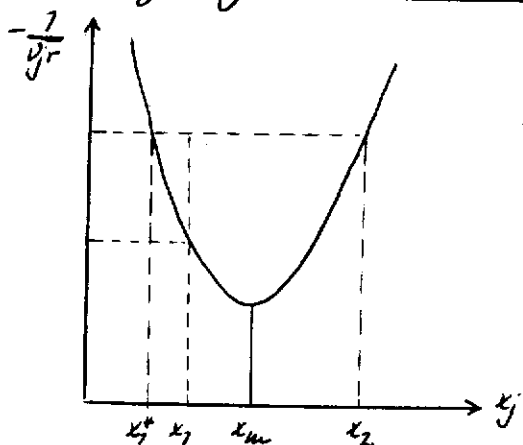
r går genom ett maximum vid värdet x

a) Jämförelse mellan ideal tub och ideal tank



$x_j = x_j^*$ tubkap. = tankkap.
 $x_j < x_j^*$ tubkap. < tankkap.
 $x_j > x_j^*$ tubkap. > tankkap.

b) Jämförelse mellan 1 tank och 2 seriekopplade tankar



$x_2 \leq x_m$ större kap. hos 1 tank
 $x_2 > x_m$ större kap. hos 2 tankar
 om x_1 väljes på rätt sätt

$x_1 = x_1^*$ (kap.)_{2 tankar} = (kap.)_{1 tank}
 $x_1 > x_1^*$ (kap.)_{2 tankar} > (kap.)_{1 tank}

Sök optimala x_1 -värdet (x_1 och x_2 lasta)

$$\sum \left(\frac{V_r}{F_j^0} \right) = \frac{1}{-v_j r} \left[\underbrace{x_2 - x_1}_{f(x_1)} + \underbrace{x_2 - x_2}_{\text{last}} \right]$$

$$\frac{d(\sum(V_r/F_j^0))}{dx_1} = 0 \Rightarrow \dots \Rightarrow$$

$$\frac{dr(x_1)}{dx_1} < 0$$

$$\Rightarrow x_1 > x_m$$

c) Kombination tank och tub

- $x_2 > x_m$
- Hur väljer man x_1 ?

Kombination: tank + tub gynnsammast
 $x_1 = x_m$

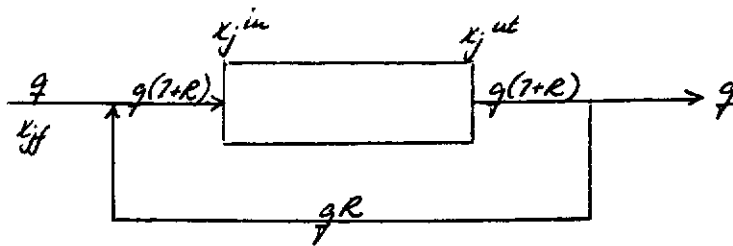
Utformning enligt fig 12.9

$$\sum \frac{V_r}{F_j^0} = \frac{-1}{v_j} \left[\frac{x_2 - x_1}{r_1} + \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{r(x)} \right]$$

$$\frac{d}{dx_1} \left(\sum \frac{V_r}{F_j^0} \right) = 0 \Rightarrow \dots \Rightarrow \frac{dr(x_1)}{dx_1} = 0$$

$$x_1 = x_m$$

d) Ideal tubreaktor och recirkulation



MB map A_j över dV_r [mol/s]

$$F_j^0(1+R) dx_j = -v_j r dV_r$$

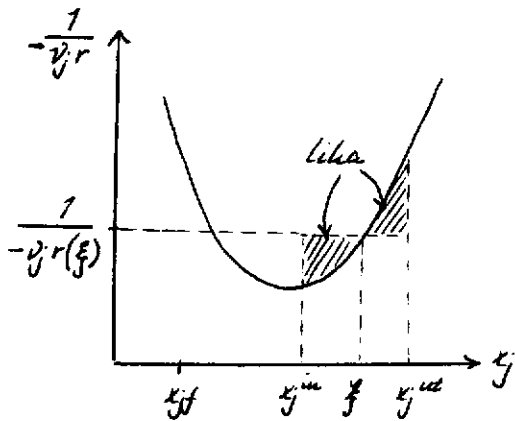
$$\frac{V_r}{F_j^0} = (1+R) \int_{x_j^in}^{x_j^ut} \frac{dx_j}{-v_j r} \quad (7)$$

$$x_j^in = ?$$

MB map A_j över blandningspunkten [mol/s]

$$g g_j^0 (1 - x_{jf}) + R g g_j^0 (1 - x_{j^{ut}}) = g(1+R) g_j^0 (1 - x_{j^{in}})$$

$$x_{j^{in}} = \frac{x_{jf} + R x_{j^{ut}}}{1+R} \quad \text{dvs } x_{j^{in}} = f(R) \quad (2)$$



$$(1) \rightarrow \frac{V_r}{F_j^0} = (1+R) \frac{1}{v_r(\xi)} (x_{j^{ut}} - x_{j^{in}})$$

utifrån (2)

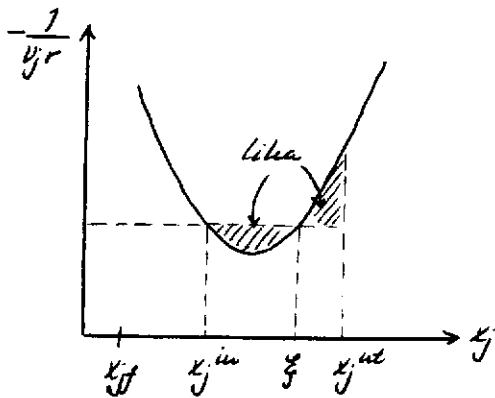
$$x_{j^{ut}} - x_{j^{in}} = \dots = \frac{x_{j^{ut}} - x_{jf}}{1+R}$$

$$\frac{V_r}{F_j^0} = \frac{1}{-v_r(\xi)} (x_{j^{ut}} - x_{jf})$$

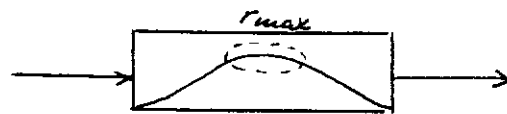
• Hur väljes R?

$$\frac{d}{dR} \left(\frac{V_r}{F_j^0} \right) = 0$$

Välj $x_{j^{in}}$ (eller R) så att $\frac{1}{r(x_{j^{in}})} = \frac{1}{r(\xi)}$



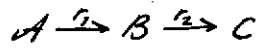
Genom recirkulation kan r_{max} uppnås i större del av reaktorn



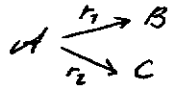
Idag: • Reaktionen i flerfassystem
- introduktion

- Genomgång av exempel med olika reaktoralternativ
- Demonstration: "Interactive Computer Modules"
(k \ KRT \ modules)

Selektivitet



konsekutiva reaktioner, $S = \frac{r_1}{r_2}$

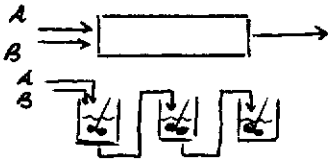


parallella reaktioner

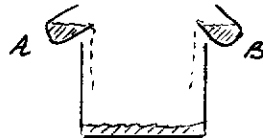
(1) c_A, c_B höga



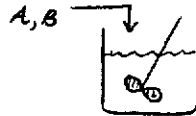
Satsa A och B
från början



(2) c_A, c_B låga



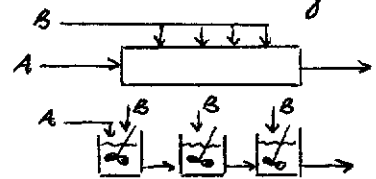
Tillsätt A och B
kontinuerligt



(3) c_A hög, c_B låg

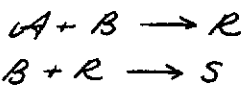


Satsa A, tillsätt B
kontinuerligt



Selektivitet beror av

- Lämplig reaktortyp
- Sätt att blanda reaktanter



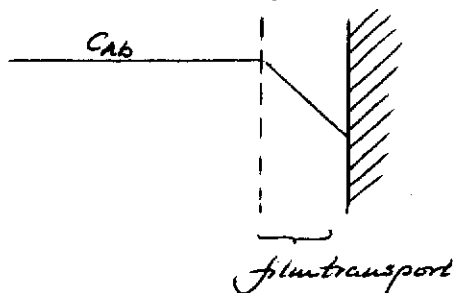
Både parallella och konsekutiva
reaktioner samtidigt

- Transportprocesser
- Gas- och vätskefasreaktion i närvaro av fast fas
- RDS: hastighetsbestämmande steg
- Yttre transportmotstånd
- Pordiffusion

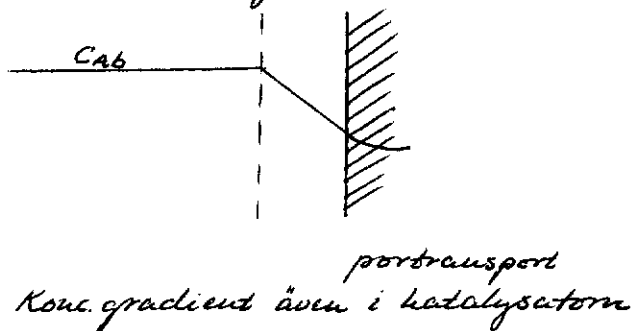
{ Ännu som behandlas i KRT, jk }

Reaktioner med flera faser

Oporös katalysator



Porös katalysator



Gas-vätska-fast katalysator

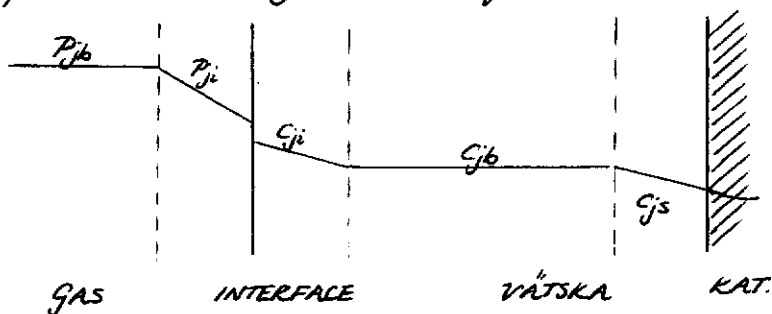
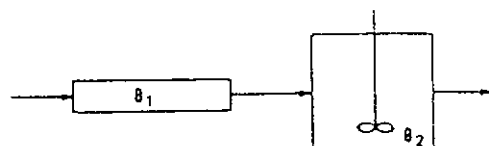


fig 13.3 a-c

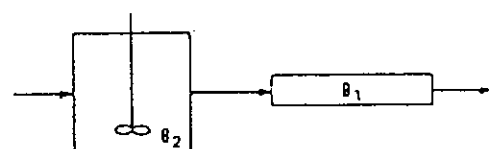
Olika förhållanden mellan diffusions-
hastighet och reaktionshastighet ger
olika koncentrationsprofiler

fig 13.4

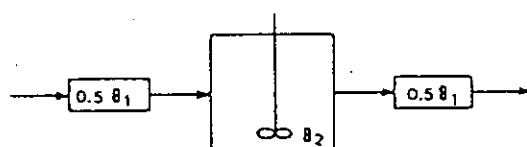
Temperaturinverkan



a) Plug flow + perfect mixer



b) Perfect mixer + plug flow



c) Plug flow + perfect mixer + plug flow

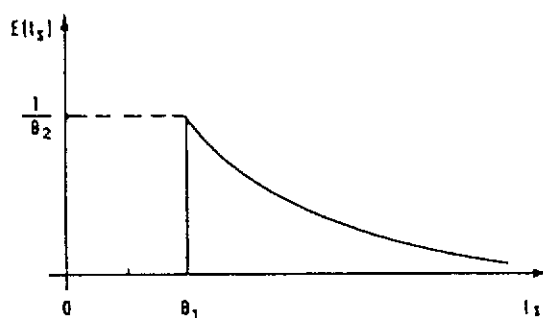


Fig. 2.9. Example of three systems capable of yielding the same residence time distribution.



$$k = 1 \frac{\text{m}^3}{\text{Kmol} \cdot \text{s}}$$

$$q = 1 \text{ m}^3/\text{s} \quad (\rho \text{ konst.})$$

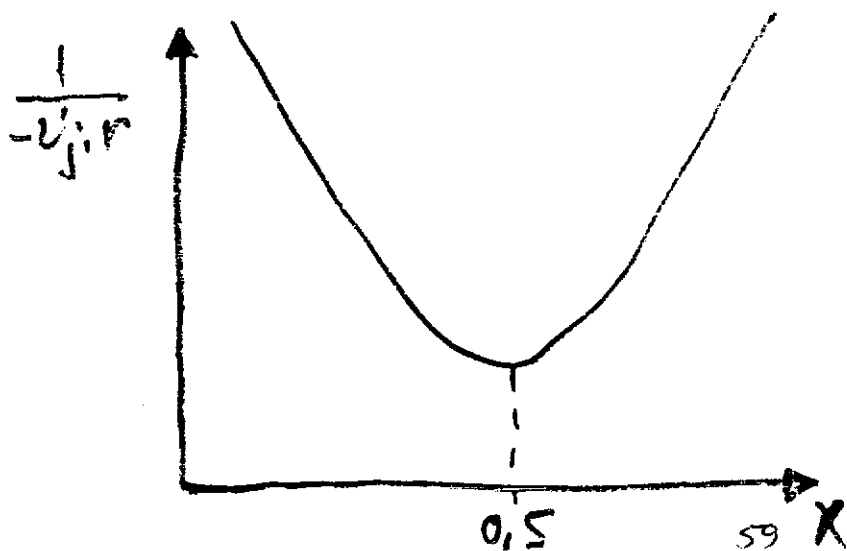
$$c_A^0 = 1 \text{ Kmol/m}^3 \quad ; \quad c_B^0 = 0$$

$$X_{Af} = 10^{-6}$$

$$X_A^{ut} = 0,99 : \text{krav!}$$

Alternativ

- 1) Ideal tank
- 2) 2 tankar ; $X_1 = 0,5$
- 3) 2 tankar ; X_1 optimalt
- 4) Ideal tub
- 5) Tub med optimal recirkulation
- 6) Tank-Tub



Ingen ändring med reaktionen:

$$r = k \cdot C_A^0 (1 - X_A) \cdot C_A^0 \cdot X_A = k \cdot C_A^0{}^2 (1 - X_A) \cdot X_A$$

① Ideal tank

$$q C_A^0 (1 - X_{Af}) - q C_A^0 (1 - X_A^{ut}) - r \cdot V_r = 0$$

$$V_r = \frac{q \cdot C_A^0 \cdot (X_A^{ut} - X_{Af})}{r}$$

$$\underline{\underline{V_r = 100 \text{ m}^3}}$$

② 2 tankar, $X_1 = 0,5$

$$\left\{ \begin{array}{l} V_{r1} = \frac{q \cdot C_A^0 \cdot (X_1 - X_{Af})}{k \cdot C_A^0{}^2 \cdot (1 - X_1) \cdot X_1} = \dots = 2 \text{ m}^3 \\ V_{r2} = \frac{q \cdot C_A^0 \cdot (X_2 - X_1)}{k \cdot C_A^0{}^2 \cdot (1 - X_2) \cdot X_2} = \dots = 49,5 \text{ m}^3 \end{array} \right.$$

$$V_{r,tot} = V_{r1} + V_{r2} = \underline{\underline{51,5 \text{ m}^3}}$$

③ 2 tankar, x_1 optimalt

$$V_{r,tot} = V_{r1} + V_{r2} = \frac{q \cdot C_A^0}{K \cdot C_A^0} \left[\frac{x_1 - x_{AF}}{(1-x_1) \cdot x_1} + \frac{x_2 - x_1}{(1-x_2) \cdot x_2} \right]$$

$$\frac{d(V_{r,tot})}{dx_1} = \frac{q}{K \cdot C_A^0} \left[\frac{(1-x_1) \cdot x_1 - (1-2x_1)(x_1 - x_{AF})}{(1-x_1)^2 \cdot x_1^2} - \frac{1}{(1-x_2) \cdot x_2} \right] = 0$$

$$\Rightarrow \frac{x_1^2 - 2x_1 \cdot x_{AF} + x_{AF}}{(1-x_1)^2 \cdot x_1^2} = \frac{1}{(1-x_2) \cdot x_2}$$

$$x_1 \approx 0,90 \quad (x_1 \neq 1,1)$$

$$\Rightarrow \begin{cases} V_{r1} = 10 \text{ m}^3 \\ V_{r2} = 9,1 \text{ m}^3 \end{cases} \Rightarrow \underline{\underline{V_{r,tot} = 19,1 \text{ m}^3}}$$

④ Tub

$$q \cdot C_A^0 (1 - X_A) - q \cdot C_A^0 \cdot [1 - (X_A + dX_A)] - r \cdot dV_r = 0$$

$$V_r = \frac{q \cdot C_A^0}{K \cdot C_A^2} \int_{X_{Af}}^{X_{A}^{ut}} \frac{dX_A}{(1 - X_A) \cdot X_A}$$

$$= \frac{q}{K \cdot C_A^0} \left[\ln \left(\frac{X_A}{1 - X_A} \right) \right]_{X_{Af}}^{X_{A}^{ut}} \Rightarrow$$

$$\underline{\underline{V_r \approx 18,4 \text{ m}^3}}$$

⑤ Tub med optimal recirkulation

$$\frac{V_r}{F_A^0} = (1+R) \frac{dX_A}{K \cdot C_A^0 \cdot (1-X_A) \cdot X_A} \quad (1)$$

$$X_A^{in} = \frac{X_A^{ut} + R \cdot X_A^{ut}}{1+R} \quad (2)$$

* Välj X_A^{in} så att $\left(\frac{1}{r}\right)_{medel} = \frac{1}{r(X_A^{in})}$

$$\left(\frac{1}{r}\right)_{medel} \cdot (X_A^{ut} - X_A^{in}) = \frac{1}{r} \cdot dX_A$$

$$\Rightarrow \left(\frac{1}{r}\right)_{medel} = \frac{dX_A}{K \cdot C_A^0 \cdot (1-X_A) \cdot X_A} \cdot \frac{X_A^{in}}{X_A^{ut} - X_A^{in}}$$

och

$$\frac{1}{r(X_A^{in})} = \frac{1}{K \cdot C_A^0 \cdot (1-X_A^{in}) \cdot X_A^{in}}$$

$$\frac{x_A^{ut} - x_A^{in}}{(1-x_A^{in}) \cdot x_A^{in}} = \int_{x_A^{in}}^{x_A^{ut}} \frac{dx_A}{(1-x_A) \cdot x_A}$$

$$\frac{0,99 - x_A^{in}}{(1-x_A^{in}) \cdot x_A^{in}} = \left[\ln\left(\frac{x_A}{1-x_A}\right) \right]_{x_A^{in}}^{0,99}$$

passningsräkning ger:

$$x_A^{in} \approx 0,158 \xrightarrow{(2)} R = 0,19$$

$$\xrightarrow{(1)} \underline{\underline{V_r \approx 7,46 \text{ m}^3}}$$

* Tank fram till X_m

Tub från X_m till X_A^{ut}

$$\left\{ \begin{array}{l} V_{r, \text{ tank}} = \frac{q \cdot C_A^0 \cdot (X_m - X_f)}{K \cdot C_A^0 \cdot (1 - X_m) \cdot X_m} = 2 \text{ m}^3 \\ V_{r, \text{ tub}} = \frac{q \cdot C_A^0}{K \cdot C_A^0} \int_{X_m}^{X_A^{ut}} \frac{dX_A}{(1 - X_A) \cdot X_A} = 4,6 \text{ m}^3 \end{array} \right.$$

$$V_{r, \text{ tot}} = V_{r, \text{ tank}} + V_{r, \text{ tub}} = \underline{\underline{6,6 \text{ m}^3}}$$

Reaktorval :

	<u>Volym</u>
1/ Tank-Tub	6,6 m ³
2/ Tub med optimal recirkulation	7,5 m ³
3/ Tub	18,4 m ³
4/ 2 tankar med optimal X_1	19,1 m ³
5/ 2 tankar	51,5 m ³
6/ 1 tank	100 m ³

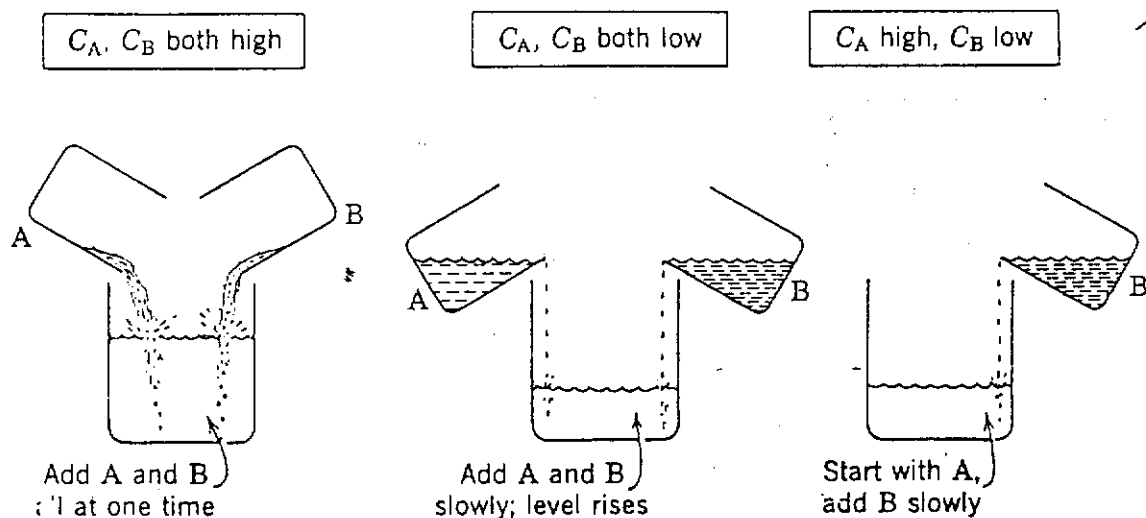


FIGURE 1. Contacting patterns for various combinations of high and low concentration of reactants in noncontinuous operations.

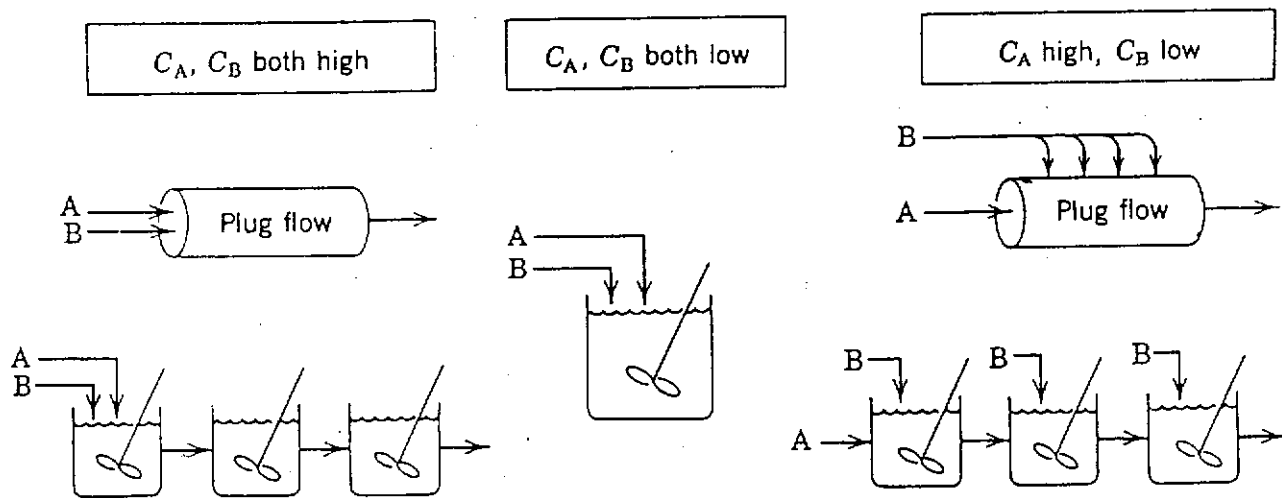


FIGURE 2. Contacting patterns for various combinations of high and low concentration of reactants in continuous flow operations.

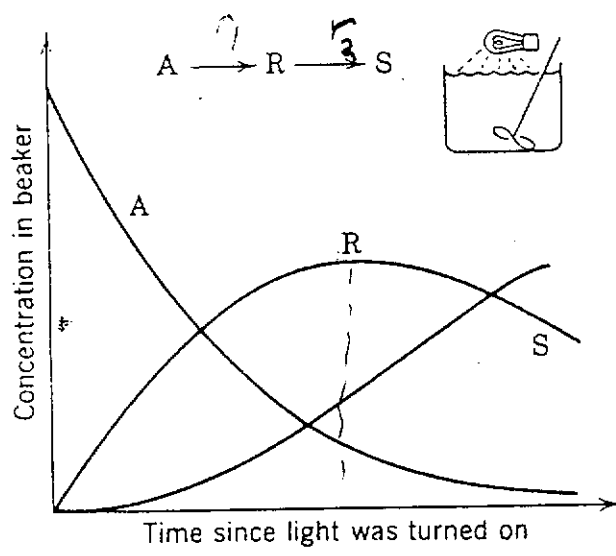


FIGURE 5. Concentration-time curves if the contents of the beaker are irradiated uniformly.

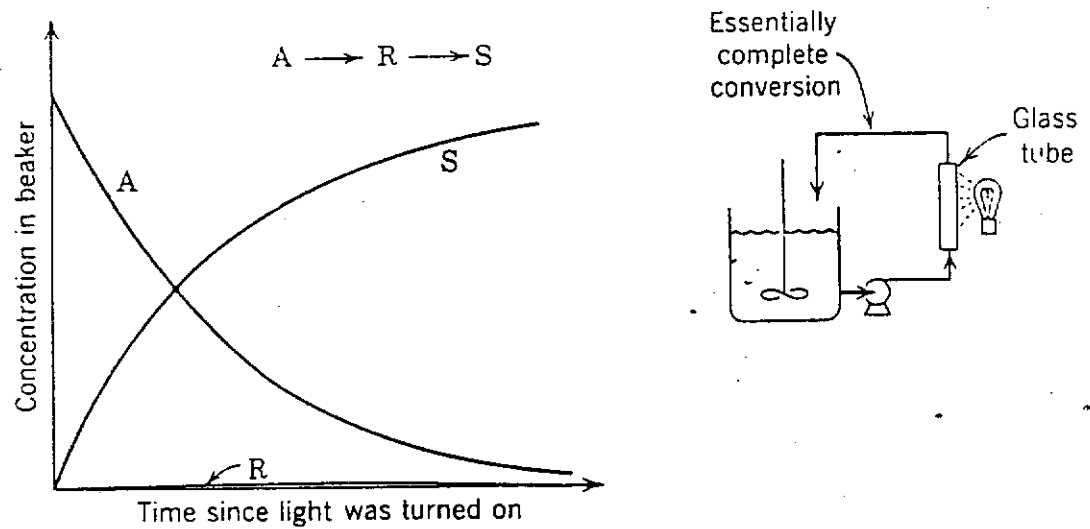


FIGURE 6. Concentration-time curves for the contents of the beaker if only a part of the fluid is irradiated at any instant.

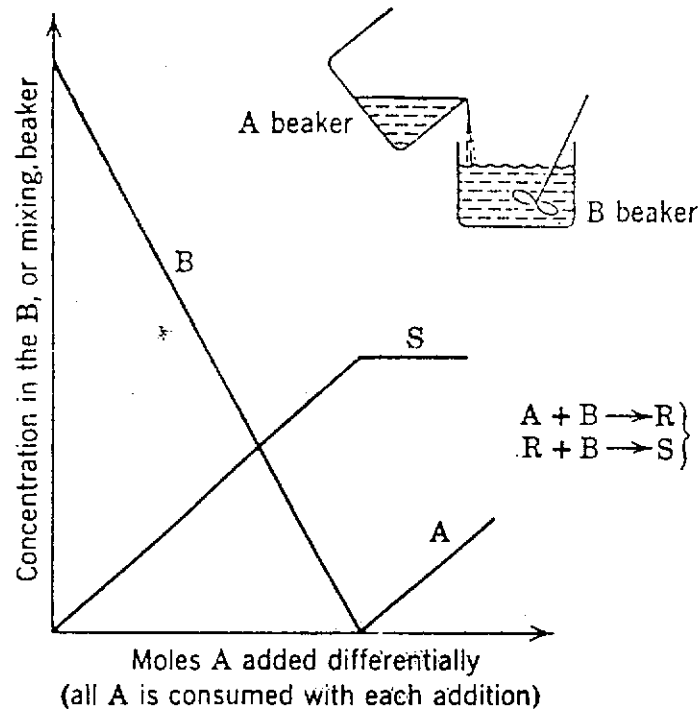


FIGURE 13. Distribution of materials in the B beaker for the method of mixing shown.

Ch. 7 DESIGN FOR MULTIPLE REACTIONS

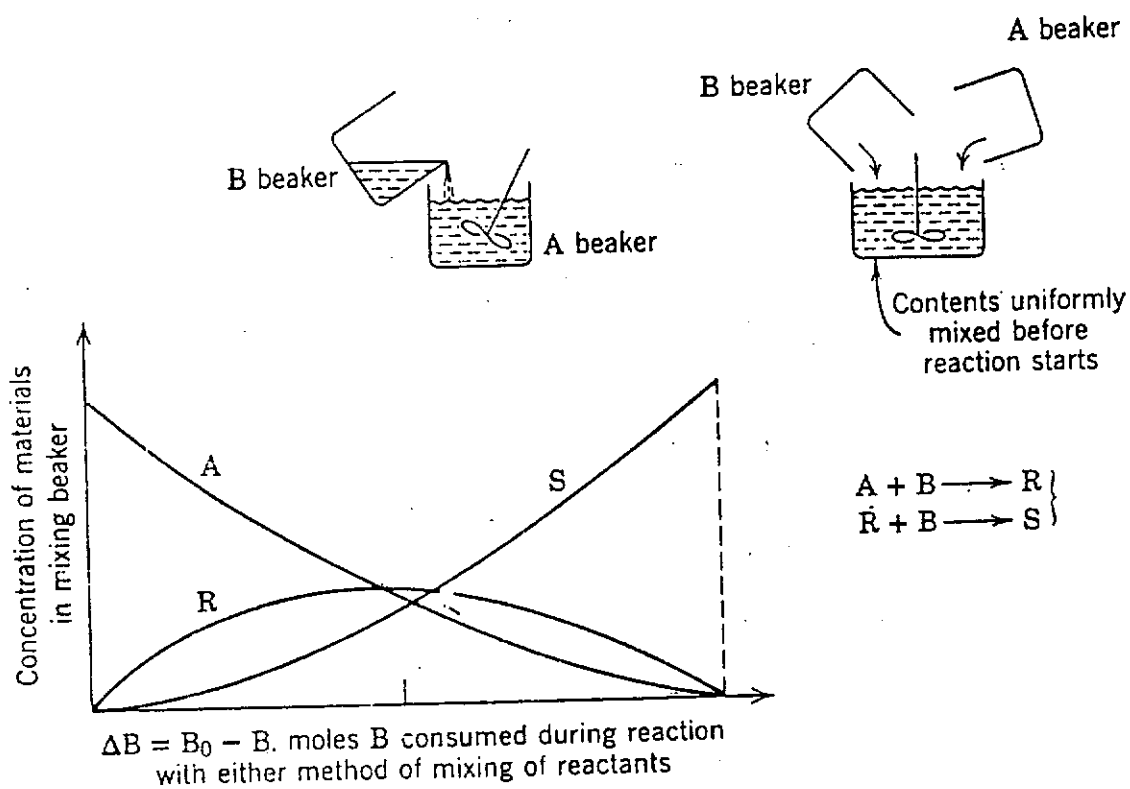


FIGURE 14. Distribution of materials in the mixing beaker for either of the methods of mixing shown.

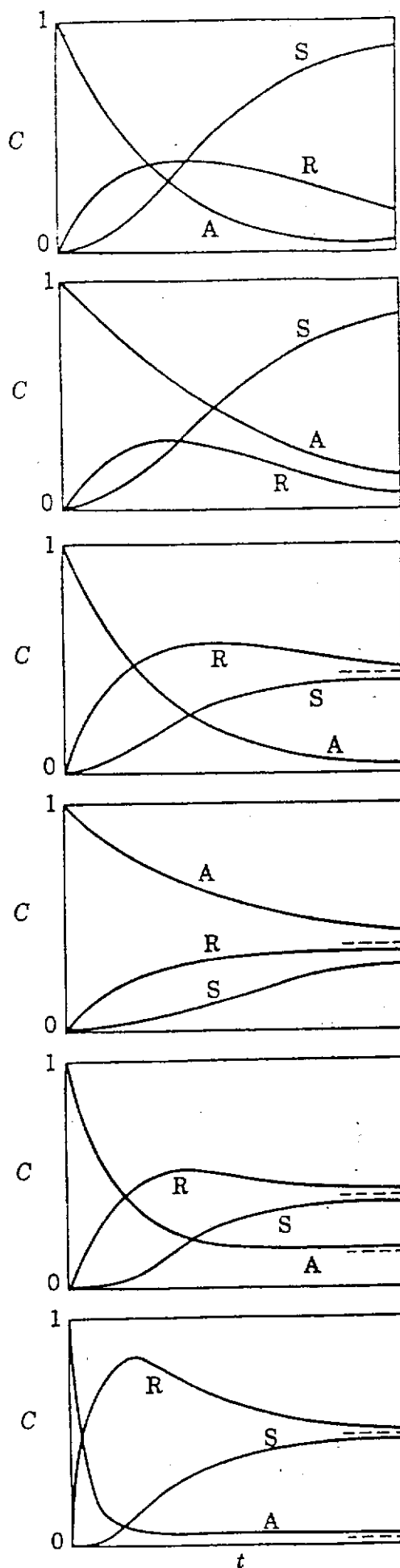


FIGURE II. Concentration-time curves for the elementary reversible reactions

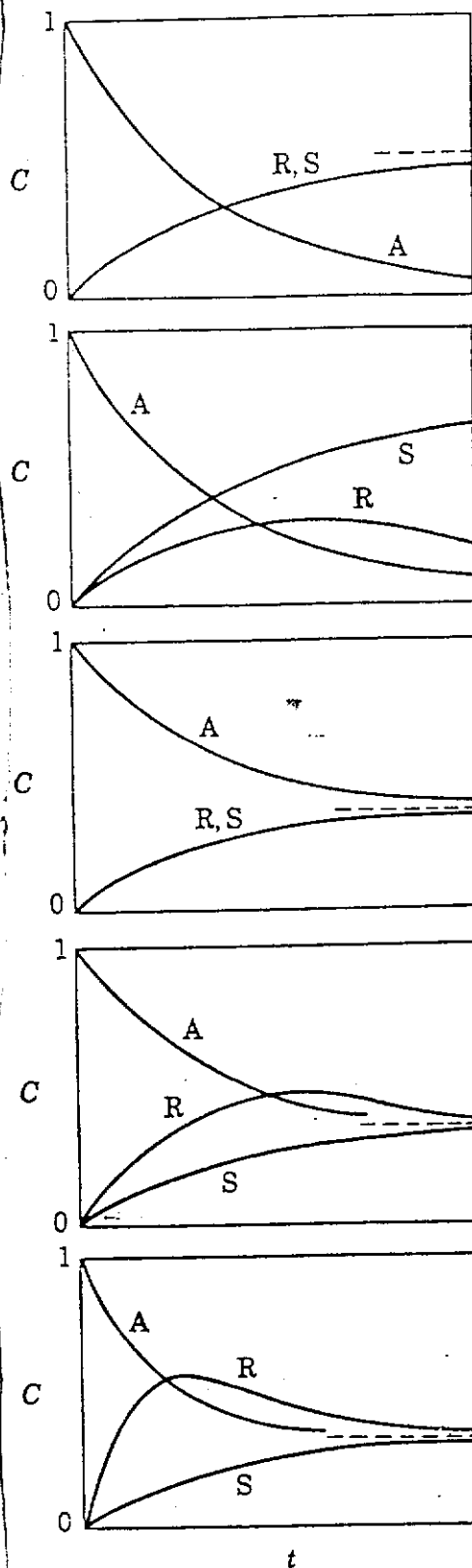
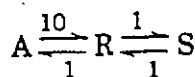
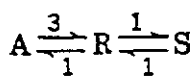
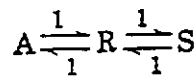
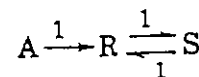
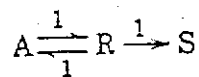
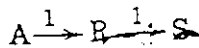
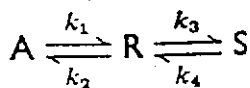
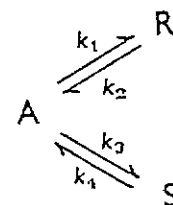


FIGURE 12. Concentration-time curves for the elementary reversible parallel reactions



Repetition

- Selektivitet:
- Koncentration av reaktanter är mycket viktig
 - reaktionsordning \rightarrow vol av reaktor, tryck
 - aktiveringsenergi \rightarrow hög el. låg temperatur

Genomgång av utdelad kursammanfattningRumlighetshöret:

- Reaktorvolym
- Laborskala 10 ml - 10 l
 - Pilotanläggning 1 l - 5 m³
 - Industriellt 0.5 m³ - några 100 m³

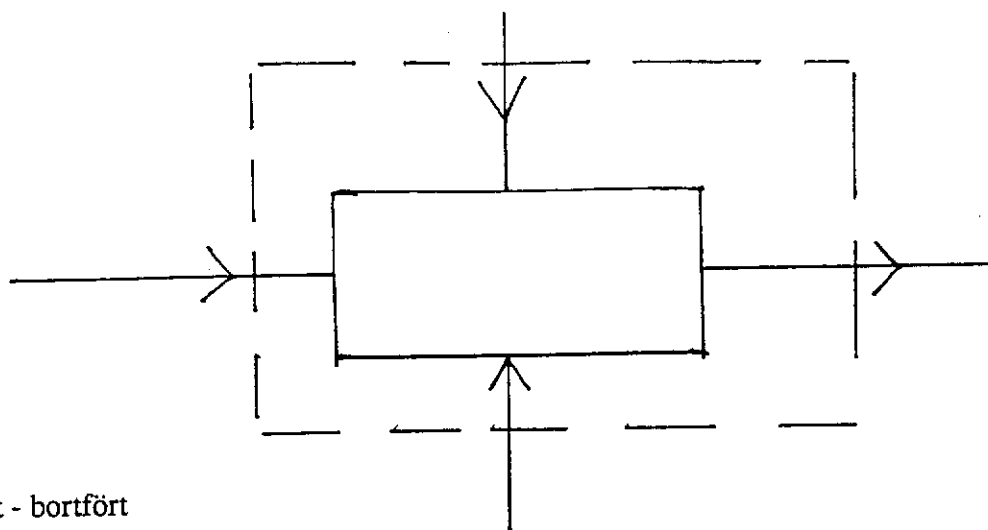
Upphållstid

- Snabba reaktioner < 1 ms
- Katalytisk krackning \approx 0.1 s
- Typisk reaktion några minuter
- Satsvis körning några timmar



Handwritten signature or text, possibly 'Karl Sauer'.

$$\text{ACKUMULERAT} = \text{INFÖRT} - \text{BORTFÖRT} + \text{BILDAT} - \text{KONSUMERAT}$$



Utan reaktion

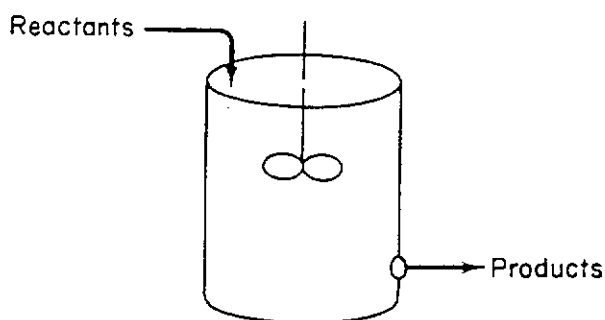
$$\text{Ackumulerat} = \text{infört} - \text{bortfört}$$

Utan ackumulation

$$\text{infört} = \text{bortfört}$$

Tänk på:

- o Systemgräns: tänk på den givna omsättningsgraden, totalt/reaktor?
- o Håll er till samma enhet (ex. mol/s), kolla!
- o Börja med det flöde om vilket man vet mest
- o Nyckelkomponent: x_A ! Glöm ej stökiometrin när ni försöker relatera mängderna!
- o Rita alltid upp schemat! (Döp flöden)
- o Bestäm i förväg hur ni tänker gå tillväga (annars hamnar man i ond cirkel!).
Var, vad, hur mycket.
- o Balans över delningspkt och blandningspkt nyttigt!
- o Avsluta uppgifter
- o Gör rimlighetsanalys
- o Vid recirkulation är koncentrationen samma i rec. flöde och reaktorutflöde

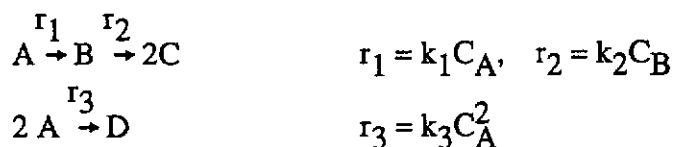
Ideala reaktorerIdeal tank

- o M.B. glöm ej alla reaktioner där det aktuella ämnet ingår.
- o V.B. glöm ej alla ämnen!
- o reaktion med mol ändring $F_j = F_j^0 (1 - x_j)$
- o snabb och fullständig omblandning i hela reaktorinnehållet
- o avvikelser p.g.a.
 - fel omrörare
 - inga bafflar

Kan ge :

- stagnanta zoner \Rightarrow högre x
- förbiflöde \Rightarrow lägre x

Ex) Flera reaktioner (OBS! i en och samma tank!)



$$\begin{aligned}
 q_f C_{Af} - q C_A - (k_1 C_A + 2 k_3 C_A^2) V_r &= 0 \\
 q_f C_{Bf} - q C_B + (k_1 C_A - k_2 C_B) V_r &= 0 \\
 q_f C_{Cf} - q C_C + (2 k_2 C_B) V_r &= 0
 \end{aligned}$$

$q_f = q$ om vätskefas eller gasfas utan moländring!

Gasfas:

$$c_j = \frac{F_j}{F_{\text{tot}}} \frac{P}{RT} \quad R = \text{Gaskonst.}$$

$$F_j = F_j^0 + v_j R \quad R = \text{reaktionsomsättning}$$

Värmebalans

$$q_f \rho_f C_{pf} (T_f - T_{ref}) - q_p \rho C_p (T - T_{ref}) + [r_1(-\Delta H_1) + r_2(-\Delta H_2) + r_3(-\Delta H_3)] V_T = 0$$

Typiska fel

- enhetsfel
- moländring
- glömmet någon reaktion
- glömmet stökiometriska koefficienter
- matematiken
- gör flera V.B per reaktor.

Stabilitet i en ideal tankreaktor

Allmän V.B. (q , ρ och C_p konstanta) över tankreaktorn:

$$q \rho C_p (T_f - T_{ref}) - q \rho C_p (T - T_{ref}) + (\sum r_i (-\Delta H)_i V_r) - U A (T - T_K) = 0$$

$$A \Rightarrow B \quad v_A = -1$$

$$1:a \text{ ordningens reaktion: } F_{Af} - F_A = k_1(T) C_A V_r$$

$$\text{dvs } r = k_1(T) C_A$$

vilket insatt i V.B. ger:

$$q \rho C_p (T_f - T) + k_1(T) C_A V_r (-\Delta H) - U A (T - T_K) = 0$$

eller

$$k_1(T) C_A V_r (-\Delta H) = q \rho C_p (T - T_f) + U A (T - T_K)$$

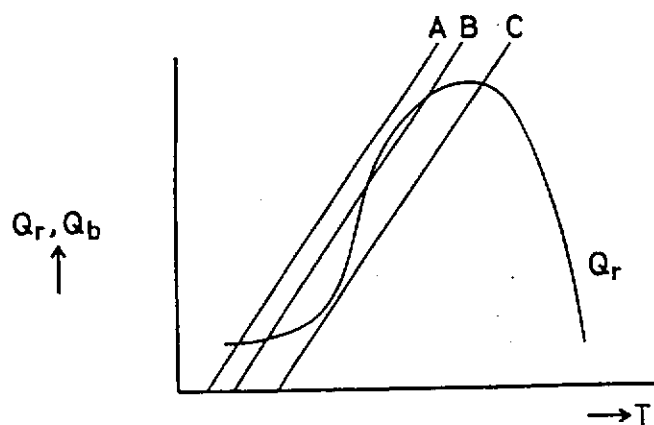
 Q_R
 Q_B

Q_R : Bildat reaktionsvärme

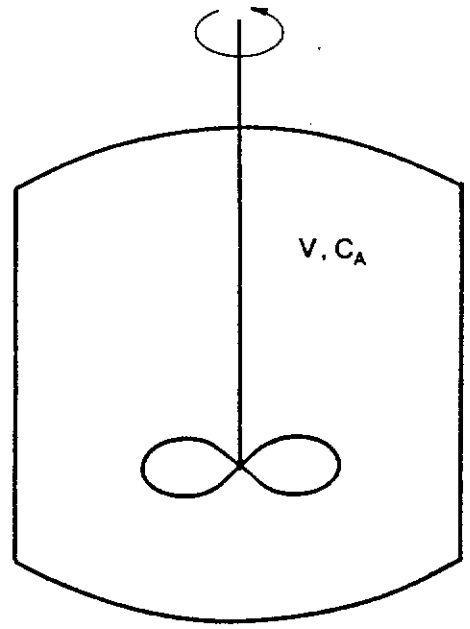
Q_B : Totalt bortfört värme

Betrakta nu H.L. = $Q_B = q \rho C_p (T - T_f) + U A (T - T_K) = (q \rho C_p + U A) T - (U A T_K + q \rho C_p T_f)$
dvs en rät linje med lutningen $(q \rho C_p + U A)$ och avskärningen $(U A T_K + q \rho C_p T_f)$.

För stationär drift måste $Q_R = Q_B$ enligt värmebalansen vilken innebär att endast skärningspunkter mellan Q_R -kurvan och Q_B -linjen är möjliga driftpunkter.



Ideal satsreaktor



Materialbalans

$$d(V_R C_j) / dt = v_j r V_R$$

- o ideal tank fast utan in- och utlopp!
- o allting ändras med tiden
- o glöm ej ackumulationstermen
- o i övrigt samma som tank, dvs även här kan ett och samma ämne delta i flera reaktioner dvs en summation över alla reaktioner varje reaktant medverkar i.

Typiska fel

- o matematiken!
- o enhetsfel
- o flöden används

Ideal tub

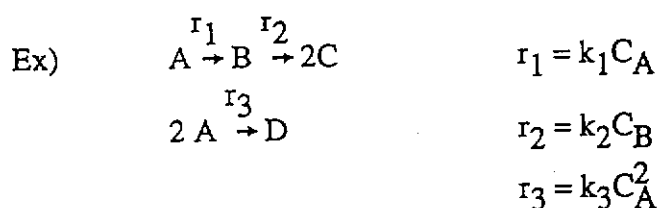
Alla flödeselement vid samma avstånd från inloppet har samma τ , x , T , oberoende av avståndet till reaktorväggen. (Plugflöde)

avvikelser p.g.a.

- för stort Diam/längd-förhållande
- en skarp dimensionsövergång i in- och utloppet \Rightarrow virvelbildning och axiell omblandning!
- laminär strömning är också en avvikelse från idealt plugflöde

OBS!

Alla balanser måste sättas upp differentiellt då allt ändras i axiell riktning!



$$q C_A - q (C_A + dC_A) - (k_1 C_A + 2 k_3 C_A^2) dV_T = 0$$

$$\frac{dC_A}{dV_T} = - \frac{1}{q} (k_1 C_A + 2 k_3 C_A^2)$$

p.s.s.

$$\frac{dC_B}{dV_T} = \frac{1}{q} (k_1 C_A - k_2 C_B)$$

V.B.

$$q \rho C_p (T - T_{ref}) - q \rho C_p [(T + dT) - T_{ref}] + [k_1 C_A (-\Delta H_1) + k_2 C_B (-\Delta H_2) + k_3 C_A^2 (-\Delta H_3)] dV_T = 0$$

$$\frac{dT}{dV_T} = \frac{1}{q \rho C_p} [k_1 C_A (-\Delta H_1) + k_2 C_B (-\Delta H_2) + k_3 C_A^2 (-\Delta H_3)]$$

Typiska fel

- o enheter
- o ej diff. M.B. och V.B.
- o stökiometrin
- o matematiken (integraler)

MATERIAL - BALANS

Fö 26:9

SATS

TUB (I)

TUB (g)

TANK (I)

TANK (g)

SYSTEM

FLÖDE IN	F_j^{in}	F_{jf}	q_{jf}^c	$F_j^0(1-x_j)$	q_j^c	-
FLÖDE UT	F_j^{ut}	F_j	q_j^c	$F_j^0(1-x_j-dx_j)$	$q(c_j+dc_j)$	-
REAG/BILD	$\sum_i v_{ij} R_i$	$(\sum_i v_{ij} r_i) V_r$	$(\sum_i v_{ij} r_i) V_r$	$(\sum_i v_{ij} r_i) dV_r$	$(\sum_i v_{ij} r_i) dV_r$	$(\sum_i v_{ij} r_i) V_r$
ACKUMULERAT	dn_j/dt	dn_j/dt	dn_j/dt	$(dc_j/dt) dV_r$	$(dc_j/dt) dV_r$	$d(c_j V_r)/dt$

FLÖDE IN - FLÖDE UT + REAG/BILD = ACKUMULERAT

TÄNK PÅ ATT ACKUMULERINGSSTERMEN = 0 VID STATIONÄRA BETINGELSER.

VÄRME - BALANS

$$\text{VÄRME IN} \quad - \quad \text{VÄRME UT} \quad + \quad \text{REAKT. VÄRME} \quad = \quad \text{VÄRMN / KYLN.} \quad = \quad \text{ACKUMULERAT}$$

TANK (vätskefas)

$$(\rho c)_p (T_f - T_{ref}) - (\rho c)_p (T - T_{ref}) + \left(\sum_i r_i (-\Delta H_i)_{T_{ref}} \right) V_r = dQ_{syst} / dt$$

TANK (gasfas)

$$\left(\sum_j F_{p,j} \langle c \rangle_f (T_f - T_{ref}) \right) - \left(\sum_j F_{p,j} \langle c \rangle_j (T - T_{ref}) \right) + \left(\sum_i r_i (-\Delta H_i)_{T_{ref}} \right) V_r = dQ_{syst} / dt$$

TUB (integralt, icke adiabatisk)

$$\left(\sum_j F_{p,j} \langle c \rangle_f (T_f - T_{ref}) \right) - \left(\sum_j F_{p,j} \langle c \rangle_j (T - T_{ref}) \right) + \left(\sum_i r_i (-\Delta H_i)_{T_{ref}} \right) V_r = dQ_{syst} / dt$$

$$\text{ADIABATISK} \quad \implies \quad Q \text{ (kyl, värme)} \quad = \quad 0$$

$$\text{STATIONÄRT} \quad \implies \quad dQ_{syst} / dt \quad = \quad 0$$

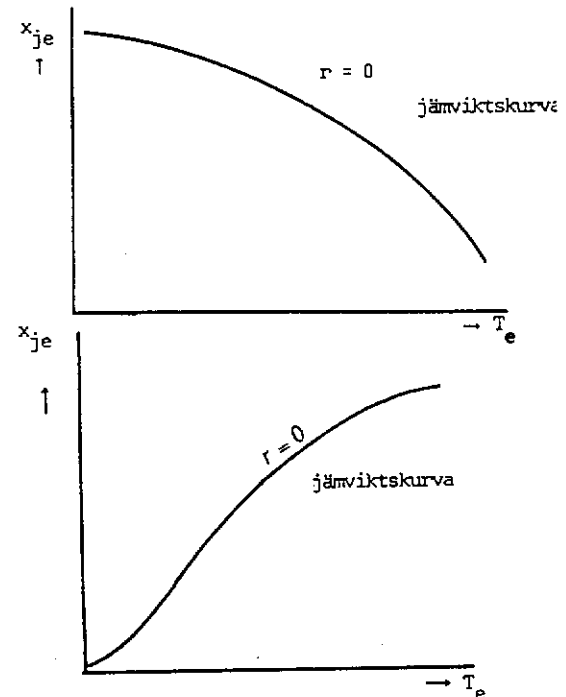
Adiabatiska jämviktsprocesser

- många industriella gasfasprocesser är jämviktsprocesser
- o NH₃-syntes
- o SO₂-oxidation för svavelsyratillverkning
- o metanolsyntes ur H₂ och CO/CO₂

Man måste ta hänsyn till processens kientiska egenskaper och processens jämviktsegenskaper!
 $r = f(x, T)$ dvs värmebalans måste kopplas med materialbalans.

Jämviktskurvan

- o exoterm jämvikt
- o endoterm jämvikt



Hur fås jämviktskurvor?

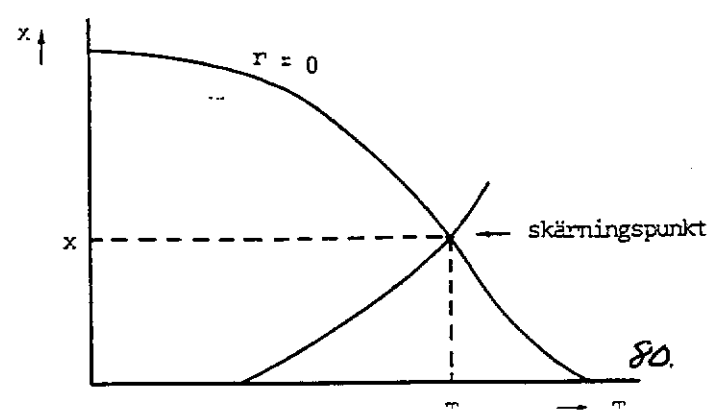
- o jämviktskonstant $K = f(x_j)$ och $K = f(T) \Rightarrow x_j = f(T)$
- o jämviktskurvan beror av sammansättningen i ingående flöde

Varför adiabatiskt

- o Antag extoterm jämvikt => Jämviktsomsättningsgraden ökar med sänkt temperatur.
- o Låg temperatur => låg reaktionshastighet ==> dilemma

Man låter det utvecklade reaktionsvärmets tas till vara av reaktionsblandningen så att temperaturen successivt höjs under reaktionens gång => adiabatisk körning!

Adiabat kurva eller värmebalanskurva

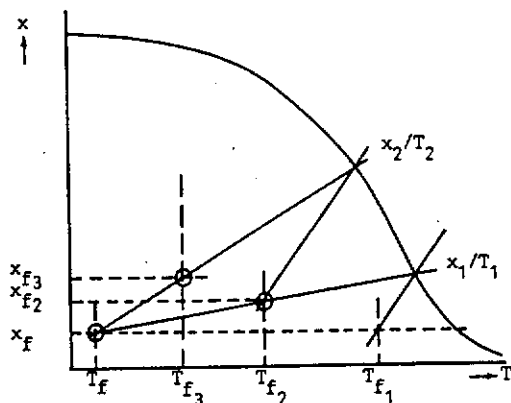
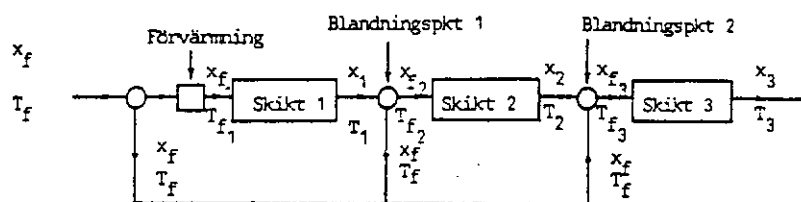


Problem med kopplingen
respektive

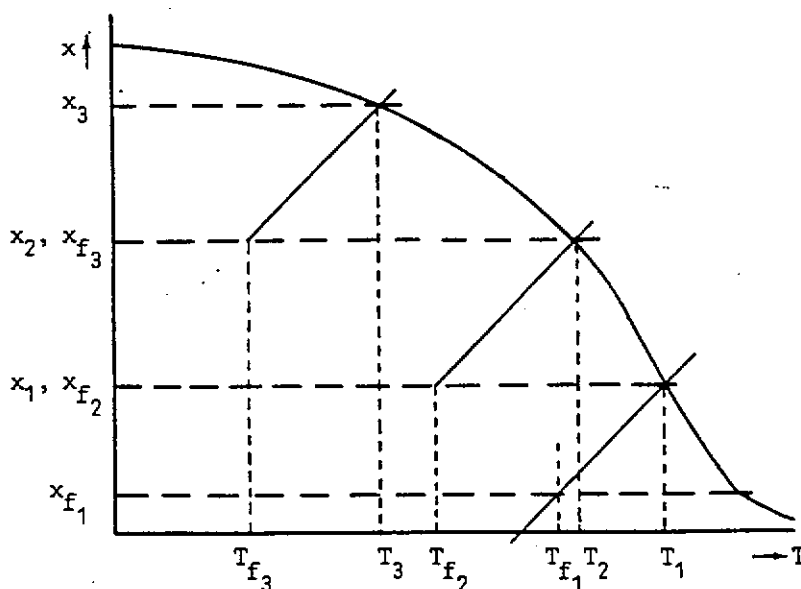
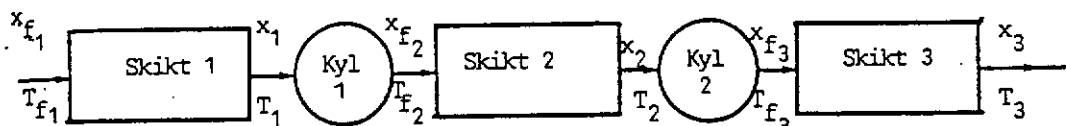
låg (T) hastighet --- hög omsättning
hög (T) hastighet --- låg omsättning

LÖSNING:

* Cold shot



* Seriekopplade reaktor med mellan kylning



Reella reaktorer

Den ideala tanken och tuben finns ej i verkligheten utan de är beräkningsmodeller. Ett sätt att ta hänsyn till oidealiteten är att titta på reaktorernas uppehållstidsfördelning.

$F(t)$: andel av reaktorutflöde med en $\tau \leq t$

$E(t)$: τ 's frekvensfunktion

Dessa funktioner fås ur spårämnesförsök.

Beräkning av x_j vid reella reaktorer

- Segregationsmodellen: endast uppehållstiden har betydelse!

$$\langle c_j \rangle = \int c_j(t) \cdot E(t) \cdot dt \quad c_j(t) \text{ fås mha en MB map } A_j \text{ över en satsreaktor!}$$

- Dispersionsmodellen: plugflöde med liten överlagrad dispersion som tänkes ha samma effekt som diffusion. Detta medför en extra term och en extra parameter, D_{ea} i MB för tub.

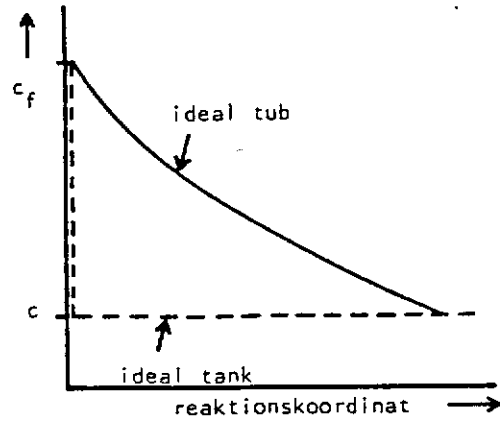
$$D_{ea} = f(\langle t \rangle, \sigma^2) \quad \langle t \rangle \text{ och } \sigma^2 \text{ fås ur spårämnesförsök!}$$

- Tankseriemodellen: flödet tänkes som ett antal lika stora tankar i serie!

$$N = f(\langle t \rangle, \sigma^2) \quad \langle t \rangle \text{ och } \sigma^2 \text{ fås ur spårämnesförsök!}$$

Kapacitetsjämförelse

Grundidé: Koncentrationsfördelning



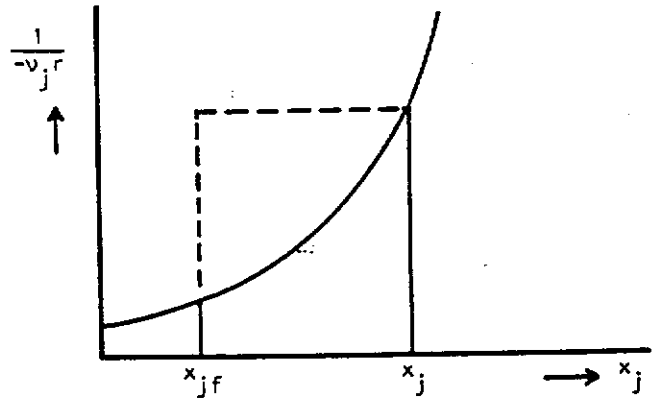
Tank

$$V_r / (q c_j^0) = (x_j - x_{jf}) / (-v_j r)$$

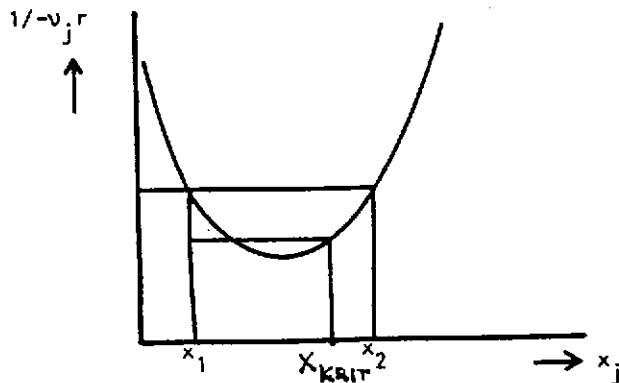
Tub

$$V_r / (q c_j^0) = \int_{x_{jf}}^{x_j} 1 / (-v_j r) dx_j$$

Jämför vid monotont avtagande hastighet



Jfr då reaktionshastigheten går genom maximum



- $x_2 < x_{krit}$ bättre med tank
- $x_2 = x_{krit}$ lika bra
- $x_2 > x_{krit}$ tub bättre

o $s = r_1/r_2$; selektivitet definieras som kvot mellan reaktionshastigheter