

Podstawy technologii chemicznej dr inż. Ewelina Ortyl

Jeżeli w układzie zachodzi reakcja chemiczna, to jej szybkość można wyrazić za pomocą wypadkowej szybkości powstawania (zaniku) j-tego składnika według:

$$r = \frac{1}{\nu_j} \times \frac{dn_j}{dt} \text{ lub } \frac{dn_j}{dt} = \nu_j r$$

Szybkość tworzenia / zniknięcia j-tego składnika jest proporcjonalna do współczynnika stechiometrycznego ν_j . Pochodna dn_j/dt jest dodatnia dla produktów i ujemna dla substratów reakcji. Uwzględniając w równaniu bilansu materiałowego reakcji chemicznej w reaktorze pracującym w

stanie ustalonym prowadzi do: $\nu_j r + \sum_i^{N_c} F_i x_{ij} = 0, j=1,2,\dots,N_c$

ν_j - szybkość powstawania składnika w reakcji chemicznej; wypadkowa szybkość powstawania j-tego składnika w reaktorze

F_i – wypadkowa szybkość dopływu składnika do procesu

Wypadkową szybkość powstawania k-tego pierwiastka, która musi dla każdej reakcji chemicznej = 0, otrzymuje się przez pomnożenie szybkości tworzenia j-tego związku przez liczbę atomów k-tego pierwiastka w j-tym związku m_{jk} i zsumowaniu po wszystkich składnikach.

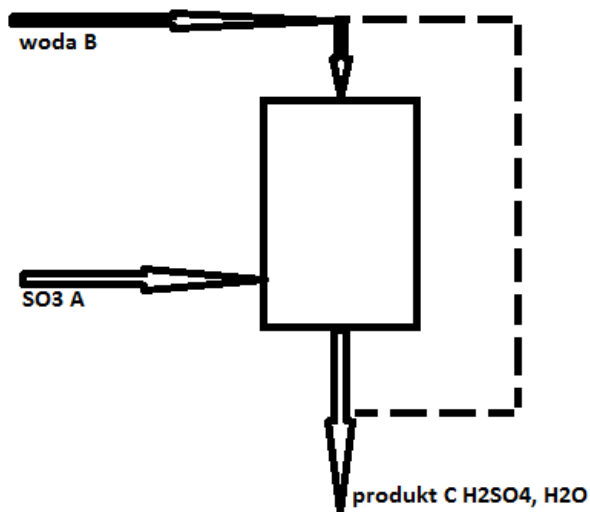
Wypadkowa szybkość powstawania pierwiastków w reaktorze:

$$\sum_{j=1}^{N_c} \sum_{i=1}^{N_c} F_i x_{ij} m_{jk} \quad (\leftarrow \text{w stanie ustalonym tylko ten człon}) + r \sum_{j=1}^{N_c} \nu_j m_{jk} \quad (\leftarrow \text{w stanie ustalonym ten człon})$$

$$= 0, \text{ zgodnie z równaniem: } \sum_{j=1}^{N_c} \nu_j m_{jk} = 0, k=1,2,\dots,N_c = 0$$

Przykład

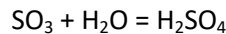
Instalacja produkcyjna wytwarza 100 ton/h kwasu siarkowego o zawartości 98% wagowych kwasu. Obliczyć natężenie strumienia SO_3 i strumienia wody, którą doprowadza się do instalacji do absorpcji i wyrazić w kg/h.



$$M_{H_2SO_4} = 98 \text{ kg/mol}$$

$$M_{H_2O} = 18 \text{ kg/mol}$$

$$M_{SO_3} = 80 \text{ kg/mol}$$



$$F_{C_{H_2SO_4}} = 100 \cdot 1000 \cdot 0,98 = 98000 \text{ kg/h}$$

$$F_{C_{H_2O}} = 100 \cdot 1000 \cdot 0,02 = 2000 \text{ kg/h}$$

$$F_{C_{H_2SO_4}} = 98000/98 = 1000 \text{ kmol/h } H_2SO_4$$

$$F_{C_{H_2O}} = 2000/18 = 111 \text{ kmol/h } H_2O$$

Równania bilansowe dla [H]

$$0 = -2F_B(H_2O) + 2F_C(H_2SO_4) + 2F_C(H_2O)$$

$$2F_B(H_2O) = 2F_C(H_2SO_4) + 2F_C(H_2O)$$

$$F_B(H_2O) = 1111 \text{ kmol/h} \rightarrow 18 \cdot 1111 = 20000 \text{ kg/h}$$

$$F_A(SO_3) = F_C(H_2SO_4) = 1000 \text{ kmol/h} \rightarrow 1000 \cdot 80 = 80000 \text{ kg/h}$$

W obliczeniach bilansowych korzystne jest wprowadzenie stopnia przemiany zdefiniowanego jako stosunek tej ilości składnika, który uległ przemianie do ilości tego składnika, wprowadzonego do reakcji.

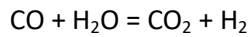
Stopień przemiany α_j składnika j określa następujące wyrażenie:

$$\alpha_j = \frac{F_1 x_{1j} - F_2 x_{2j}}{F_1 x_{1j}}$$

$F_1 x_{1j}$ – molowe natężenie dopływu składnika j do reaktora

$F_2 x_{2j}$ – molowe natężenie wypływu składnika j z reaktora

Przykład



$$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{CO}} = 3$$

$$\alpha_{\text{końcowy}} = 0,9 \text{ (CO)}$$

wchodzący strumień CO: 100 kmol/h

strumień wejściowy wody: 300 kmol/h

W_e - strumień wejściowy

W_y - strumień wyjściowy

Równanie bilansu dla [O]:

$$W_e(\text{CO}) + W_e(\text{H}_2\text{O}) = W_y(\text{CO}) + W_y(\text{H}_2\text{O}) + 2 * W_y(\text{CO}_2)$$

$$W_y(\text{CO}_2) = 0,9 * 100 = 90 \text{ kmol/h}$$

$$W_y(\text{CO}) = 10 \text{ kmol/h}$$

$$\text{Z bilansu [O]: } 100 + 300 = 10 + 290 + W_y(\text{H}_2\text{O})$$

$$W_y(\text{H}_2\text{O}) = 210 \text{ kmol/h}$$

$$\text{Stopień przemiany pary wodnej: } \frac{300 - 210}{300} = \frac{W_e(\text{H}_2\text{O}) - W_y(\text{H}_2\text{O})}{W_e(\text{H}_2\text{O})} = 0,3$$

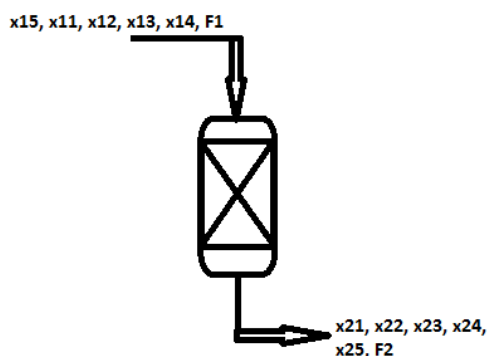
Stopień przemiany a wydajność procesu

Wydajność procesu (wydajność surowcowa) – określa jaka część wprowadzanego do procesu substratu została przetworzona we właściwy produkt; informuje o ostatecznym rezultacie przemian chemicznych zachodzących w trakcie procesu

Wartość wyznaczona na podstawie bilansu zewnętrznego, biorąc pod uwagę tylko te strumienie, które łączą instalację z otoczeniem.

Stopień przemiany – opisuje postęp reakcji i jest związany z określonym miejscem w reaktorze

Przykład



Bilans materiałowy reaktora, w którym zachodzi osiągnięta stan równowagi reakcja $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$

- 1- azot
- 2- wodór
- 3- NH_3
- 4- Ar
- 5- CH_3

równanie ograniczenia procesowego:

$$K = \frac{x_{23}^2}{x_{21} x_{22}^2}$$

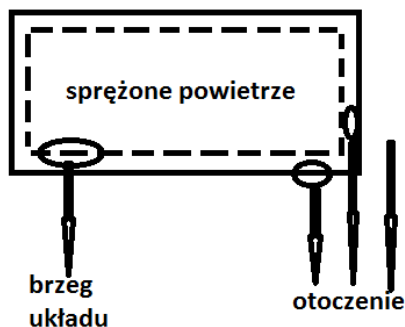
$$x_{11} + x_{12} + x_{13} + x_{14} + x_{15} = 1$$

Układ:

1. otwarty – wymienia z otoczeniem zarówno energię, jak i masę w jakiegokolwiek postaci
2. półzamknięty – nie wymienia z otoczeniem masy, ale może wymieniać energię
3. zamknięty – nie wymienia z otoczeniem ani masy ani energii w jakiegokolwiek postaci

Układ – wyodrębniona część przyrody będąca obiektem rozważań; pozostała, czyli znajdująca się poza układem część przyrody to otoczenie układu; układ oddzielony jest od otoczenia wyraźnie określonymi granicami; właściwości osłon określają jednoznacznie charakter wzajemnego oddziaływania układu i otoczenia, np. powietrze zamknięte w butli to układ, wewnętrzna ściana butelki to brzeg układu, butla i to, co na zewnątrz to otoczenie;

Granice układu mogą być rzeczywiste lub urojone



osłona adiabatyczna „izolator” – brak wymiany ciepła z otoczeniem

osłona diatermiczna „przewodnik” – umożliwia izotermiczny przebieg procesów

faza – część układu oddzielona od pozostałych części wyraźnymi granicami

układy składają się z jednej lub kilku faz, natomiast składnikami układu nazywa się zawarte w nim substancje chemiczne

układy jednorodne (homogeniczne) – jedna faza

układy niejednorodne (heterogeniczne) – kilka faz

Zmienne stanu (wielkości opisujące stan układu):

- ekstensywne – wielkości, których wartości liczbowe zależą od masy lub liczby moli układu: masa, objętość, entalpia, energia wewnętrzna

- intensywne – wielkości niezależne od masy układu i mające sens fizyczny nawet w odniesieniu do bardzo małego elementu objętości: temperatura, ciśnienie, gęstość, wielkości molowe i właściwe
Stan układu jest określony przez zmienne stanu, zależy od jego właściwości intensywnych, a nie od kształtu i konfiguracji.

Zasada zachowania energii może być stosowana do pojedynczego urządzenia (jednostki procesowej), w którym przebiega proces chemiczny lub do całej instalacji.

energia na wyjściu = energia na wejściu + generowanie – konsumpcja – akumulacja

Biorąc pod uwagę jednostkę masy materiału możemy wyróżnić następujące formy energii:

- potencjalna $E_p = gz$, związana z położeniem, g - przyspieszenie ziemskie ($9,81 \text{ m}^2/\text{s}^2$), z - wysokość względna arbitralnie przyjętego poziomu [m]
- kinetyczna $E_k = \frac{u^2}{2}$, u – prędkość liniowa [m/s]
- wewnętrzna – makroskopowa miara energii cząsteczkowej, atomowej i subatomowej; to suma wszystkich energii: energii ruchu postępowego, obrotowego i drgającego cząsteczek, energia stanów elektronowych w atomach i cząsteczkach, energii wiązań atomów w cząsteczkach, energii oddziaływań międzycząsteczkowych i energii jąder atomowych (w zwykłych przemianach fizykochemicznych energia ta nie ulega zmianie i może być pominięta w rozważaniach)

Zgodnie z regułą faz jednoskładnikowy układ jednofazowy ma 2 stopnie swobody, jego energia wewnętrzna $U = U(T, V)$

energia wewnętrzna – funkcja stanu, jej różniczka zupełna: $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$, gdzie

pierwszy człon to molowa pojemność cieplna w stałej objętości

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$C_p = 5/2 R$ (jednoatomowa)

$C_p = 7/2 R$ (dwuatomowa)

$C_p = 4R$ (triatomowa)

$T > 1000K$ – dopiero jest istotny udział oscylacji

praca – forma energii przekazanej między układem, a otoczeniem

$dW = F \cdot dx$ – przesunięcie tłoka o x

$F = pA$, A - powierzchnia

$$W_v = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV$$

Ciepło Q – strumień energii wynikający z różnicy temperatur

$W > 0$ praca wykonana na układzie

$W < 0$ praca wykonana przez układ

$Q > 0$ ciepło pobrane z otoczenia

$Q < 0$ ciepło oddane do otoczenia

$\Delta U > 0$ energia wewnętrzna układu rośnie

$\Delta U < 0$ energia wewnętrzna układu maleje

Entalpia – suma energii wewnętrznej układu i iloczynu pV

$$H = U + pV$$

entalpia jest funkcją stanu: $H = H(T, P)$ – jest funkcją temperatury i ciśnienia

$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$, gdzie pierwszy człon to $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$ - molowa pojemność cieplna

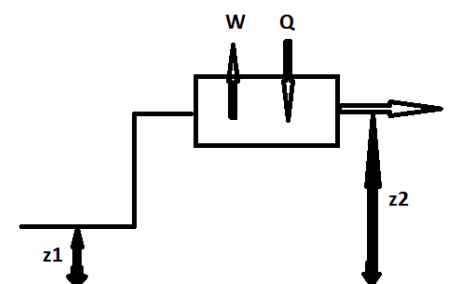
pod stałym ciśnieniem

$$\Delta H = H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

nie można obliczyć bezwzględnej wartości entalpii, lecz jedynie jej zmiany

Proces zachodzący w stanie ustalonym: (zasada zachowania energii)

$$U_1 + P_1 V_1 + \frac{u_1^2}{2} + z_1 g + Q = U_2 + P_2 V_2 + \frac{u_2^2}{2} + z_2 g + W$$



- 1- wejście
- 2- wyjście

$$H_2 - H_1 = Q - W$$

Podstawowe równanie służące do sporządzania bilansu urządzeń grzewczych i chłodzących w przemyśle chemicznym.

$$\text{Gdy } W=0 \rightarrow Q = H_2 - H_1$$

$$Q_d = H_2 - H_1 - Q_r$$

Q_d – ciepło dostarczone

Q_r – reakcja egzotermiczna, ciepło oddane