przetworzona w produkt *i*, do całkowitego stopnia przemiany *x* substratu A we wszystkich zachodzących współbieżnie reakcjach: $\sigma_i = \frac{x_i}{x}$.

Znajdujące się w tym rozdziale zadania dotyczą reakcji współbieżnych, które są prowadzone w trzech modelowych reaktorach:

1. W zamkniętym reaktorze zbiornikowym w warunkach zupełnego wymieszania reagentów.
2. W przepływowym reaktorze zbiornikowym w warunkach zupełnego wymieszania reagentów.
3. W przepływowym reaktorze rurowym, w którym proces zachodzi w warunkach przepływu tłokowego.

OZNACZENIA STOSOWANE W PODROZDZIALE 2.2

1. c_i – stężenie molowe składnika *i* [mol/m^3]
2. a_i – udział molowy składnika *i* [mol/mol]
3. c_P – całkowite stężenie molowe produktów reakcji [mol/mol]
4. β – czas przebywania reagentów w stanie reakcji [s]
5. k – stała szybkości reakcji [s^{-1}]
6. $r = \frac{dc_P}{d\beta}$ – całkowita szybkość wytwarzania produktów reakcji $\left[\frac{mol}{m^3 \cdot s}\right]$
7. $r_i = \frac{dc_i}{d\beta}$ – szybkość wytwarzania produktu *i* $\left[\frac{mol}{m^3 \cdot s}\right]$
8. x – całkowity stopień przemiany substratu [mol/mol]
9. x_i – stopień przemiany substratu w produkt *i* [mol/mol]
10. $\sigma_i = \frac{x_i}{x}$ – ogólna selektywność przemiany substratu w produkt *i*
11. $\xi_i = \frac{r_i}{r}$ – chwilowa (lub miejscowa) selektywność przemiany substratu w produkt *i*

Zadanie 4. Zamknięty reaktor zbiornikowy w warunkach zupełnego wymieszania reagentów

Zadanie 4A. Selektywność współbieżnych reakcji pierwszego rzędu

Założenia

Z-4.1. Proces jest prowadzony w zbiornikowym reaktorze zamkniętym w warunkach zupełnego wymieszania, czyli przy jednorodnym składzie mieszaniny reagentów.

Z-4.2. Objętość czynna reaktora w toku procesu jest stała: $\upsilon_r = \text{const}$.

Z-4.3. Proces prowadzi się w warunkach izotermicznych.

Z-4.4. W układzie zawierającym trzy reagenty A, G i H zachodzą dwie nieodwracalne reakcje R1 i R2 o równaniach stechiometrycznych:

(R1) $1\text{A} \rightarrow 1\text{G}$

(R2) $1\text{A} \rightarrow 1\text{H}$

Z-4.5. Szybkość reakcji R1 i R2 określają następujące równania kinetyczne, w których β oznacza czas przebywania reagentów w stanie reakcji:

R1 $$r_1 = \frac{\mathrm{d}c_\mathrm{G}}{\mathrm{d}\beta} = k_1 \cdot c_\mathrm{A} \qquad \left[\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{s}}\right] \tag{2.54}$$

R2 $$r_2 = \frac{\mathrm{d}c_\mathrm{H}}{\mathrm{d}\beta} = k_2 \cdot c_\mathrm{A} \qquad \left[\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{s}}\right] \tag{2.55}$$

Cel zadania

Należy wyprowadzić zależności przedstawiające związek między całkowitą selektywnością σ_G i σ_H reakcji R1 i R2 od rozpoczęcia do zakończenia procesu, i wartościami stałych szybkości k_1 i k_2 tych reakcji: $\sigma_\mathrm{G} = \sigma_\mathrm{G}(k_1, k_2)$ i $\sigma_\mathrm{H} = \sigma_\mathrm{H}(k_1, k_2)$.

Rozwiązanie

Proces zachodzi w układzie o jednorodnym składzie (założenie Z-4.1). Z równań stechiometrycznych reakcji R1 i R2 wynika, że całkowita liczba moli reagentów nie zmienia się w toku reakcji. Objętość mieszaniny regentów jest stała (założenie Z-4.2), więc całkowite stężenie molowe reagentów $c = \text{const}$.

W założonych warunkach całkowity stopień przemiany substratu A po zakończeniu procesu można wyrazić następująco:

$$x = \frac{n_\mathrm{A0} - n_\mathrm{A}}{n_\mathrm{A0}} = \frac{c_\mathrm{A0} - c_\mathrm{A}}{c_\mathrm{A0}} = \frac{-\Delta c_\mathrm{A}}{c_\mathrm{A0}} \qquad [\mathrm{mol/mol}] \tag{2.56}$$

gdzie: n_A0 – początkowa liczba moli substratu A [mol]; n_A – zmienna liczba moli substratu A [mol]; c_A0 – początkowe stężenie molowe substratu A [mol/m^3]; c_A – zmienne stężenie molowe substratu A w toku procesu [mol/m^3]; Δc_A – przyrost (ujemny) stężenia molowego substratu A w toku procesu [mol/m^3].

W analogiczny sposób można wyrazić cząstkowe stopnie przemiany substratu A w produkt G (x_G) i w produkt H (x_H) po zakończeniu procesu:

$$x_\mathrm{G} = \frac{\Delta n_\mathrm{G}}{n_\mathrm{A0}} = \frac{\Delta c_\mathrm{G}}{c_\mathrm{A0}} \tag{2.57}$$