



Universidad del País Vasco Euskal Herriko Unibertsitatea

Erreaktore Ez-jarraituak

M.Mirari Antxustegi Bengoetxea
Florencio Fernández Marzo
Aitor Arotzena

**EUSKARA ETA ELEANIZTASUNEN
ERREKTOREORDETZAREN SARE ARGITALPENA**

Liburu honek UPV/EHUko Euskara eta Eleaniztasuneko Errektoreordetzaren dirulaguntza jaso du

Egileak:

M.Mirari Antxustegi Bengoetxea
EHUko Ingeniaritza Tekniko Industriala Unibertsitate Eskola
Ingeniaritza Kimikoa eta Ingurumenaren Ingeniaritza Saila
Otaola Etorbidea 29, 20600 Eibar
(+34) 943 033014
Helbide elektronikoa: mirari.antxustegi@ehu.es

Florencio Fernández Marzo
EHUko Donostiako Unibertsitate Eskola Politeknikoa
Ingeniaritza Kimikoa eta Ingurumenaren Ingeniaritza Saila
Europa Plaza 1, 20018 Donostia
(+34) 943 017184
Helbide elektronikoa: florencio.fernandez@ehu.es

Aitor Arotzena Ugalde

ISBN: 978-84-9860-674-4
Eibar, 2012ko uztaila

AURKIBIDEA

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | SARRERA | 4 |
| 2 | HELBURUAK | 7 |
| 3 | ERREAKTORE IDEAL, EZ-JARRAITU ETA ISOTERMOA | 9 |
| 3.1 | MOLEN BALANTZE OROKORRA..... | 9 |
| 3.2 | ERREAKTORE EZ-JARRAITU BATEN DISEINURAKO EKUAZIOA..... | 12 |
| 3.3 | BOLUMEN KONSTANTEKO ERREAKTORE IDEAL EZ-JARRAITUAK..... | 14 |
| 3.4 | BOLUMEN ALDAKORREKO ERREAKTORE IDEAL EZ-JARRAITUAK. ESTEKIOMETRIA-TAULAK | 15 |
| 3.5 | ERREAKTORE EZ-JARRAITUEN ERABILERA KALKULU ZINETIKOAK EGITERAKOAN | 20 |
| 3.6 | DATUEN ANALISIRAKO METODO INTEGRALA | 20 |
| 3.7 | DATUEN ANALISIRAKO METODO DIFERENTZIALA..... | 27 |
| 3.8 | DATUEN ALDERATZEA | 31 |
| 3.9 | DISEINU-ESTRATEGIA, ERREAKTORE EZ-JARRAITU ISOTERMOENTZAT | 37 |
| 4 | ERREAKTORE EZ-JARRAITU ETA EZ-ISOTERMOA | 42 |
| 4.1 | EZ-ISOTERMOA ETA EZ-ADIABATIKOA DEN ERREAKTORE EZ-JARRAITU BATEN DISEINUA..... | 42 |
| 4.2 | ERREAKTORE EZ-JARRAITU ETA ADIABATIKO BATEN DISEINUA | 44 |
| 5 | ARIKETAK | 48 |

1. SARRERA

1 SARRERA

Liburu honetan, lehenik, errektore homogeen eta ez-jarraituen kalkulua eta diseinua jorratuko dira. Gero, errektore ez-jarraituen ezagutza zabaldu egingo da, zinetika, termodinamika eta diseinu-ekuzaiak landuta. Modu horretan, gaur egun industria kimikoaren ekoizpen-sistematan oinarritzkoa den tresna sakon azalduko da.

2. HELBURUAK

2 HELBURUAK

Helburu nagusia da erreakzionatzen duen sistema batean espezie bakoitzari dagokion molen balantze orokorra egitea. Horrela, sistemaren bolumenean parte hartzen duen erreaktibo, produktu edo tarteko konposatu ororen balantzea egin ahal izango da, erreaktorea edozein motatakoa dela ere.

- 1. Molen balantzeak sistemaren konbertsio-mailaren funtziopean jartzea, erreaktore kimiko ez-jarraitu baten diseinu-ekuazioa lortzearekin batera.*
- 2. Bolumen konstantea duten erreaktore ideal ez-jarraituek nola funtzionatzen duten jakitea.*
- 3. Erreakzionatzen duten sistemei dagozkien estekiometria-taulak lortzea, eta bolumen aldakorreko erreaktore ideal ez-jarraituen funtzionamendua ulertzea.*
- 4. Erreaktore ideal ez-jarraituetan, fase homogean gertatzen diren operazio isotermo edo ez-isotermoak lantzea.*
- 5. Erreaktore ideal ez-jarraituei dagokien diseinu-estrategia definitzea.*

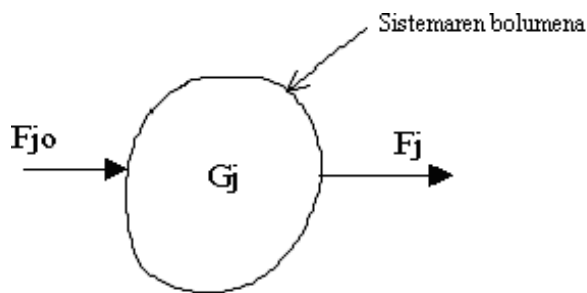
3. ERREAKTORE EZ- JARRAITU ETA ISOTERMIKOA

3 ERREAKTORE IDEAL, EZ-JARRAITU ETA ISOTERMOA¹

3.1 Molen balantze orokorra

Edozein sistemari dagokion molen balantze bat garatzeko, ezinbestekoa da sistemaren mugak zehaztea. Muga horiek finkatzen duten bolumena sistemaren bolumentzat hartuko da.

Sistema jarraitua denean, sistema baten bolumenean zehar j osagaiari dagokion molen balantzea aztertuko da, j osagaia sistemako espezie kimiko interesgarria izanik (3.1 irudia).



3.1 irudia

Edozein unetarako, j osagaiari dagokion molen balantzea egitean, ekuazio hau lortzen da:

¹ 3. Puntu osoa (3.6 eta 3.7 puntuak salbu) liburu honen itzulpen baten oinarrituta dago : SCOTT FOGLER, H. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. 2. edizioa. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall International, Inc. 1992. 838 orrialde. ISBN:0-13-253220-4

$$\left| \begin{array}{l} \text{Sistemaren sarreran,} \\ j - \text{ren hasierako} \\ \text{abiadura - fluxua} \\ (\text{mol/s}) \end{array} \right| + \left| \begin{array}{l} \text{Sistema barruan,} \\ j - \text{ren} \\ \text{eratzea erreakzio} \\ \text{kimikoaren} \\ \text{eraginez} (\text{mol / s}) \end{array} \right| - \left| \begin{array}{l} \text{Sistemaren irteeran,} \\ j - k \\ \text{duen bukaerako} \\ \text{abiadura - fluxua} (\text{mol/s}) \end{array} \right| = \left| \begin{array}{l} \text{Sistema barruan,} \\ j - k \text{ duen} \\ \text{pilatze - edo} \\ \text{metatze - abiadura} (\text{mol / s}) \end{array} \right|$$

$$F_{j0} + G_{j0} - F_j = \frac{dN_j}{dt}$$

3.1 ekuazioa

non N_j baita t denbora batean sistema barruan dagoen j osagaiaren mol kopurua. Era berean, sistemaren bolumen osoan zehar sistemako aldagai guztiak (tenperatura, jardura katalitiko, osagai kimikoen kontzentrazioa, eta abar) espazioan uniformeak badira, j osagaiaren eratze-abiadura (G_j) bi faktoreen arteko konbinazioa izango da:

- A. Erreakzioaren bolumena (V)
- B. j osagaiaren eratze-abiadura (r_j)

$$G_j = r_j \cdot V$$

$$\frac{\text{mol kopurua}}{\text{denbora}} = \frac{\text{mol kopurua}}{\text{denbora}} \cdot \text{bolumena}$$

3.2 ekuazioa

Demagun orain r_j (j osagaiaren eratze-abiadura) posizioaren arabera aldatzen dela sistemaren bolumenaren barruan. Hau da, 1 posizioan eratze-abiaduraren balioa r_{j1} izango da, eta 1 posizioa ΔV_1 bolumen txiki batekin inguratuta egongo da, non abiadura konstantea dela joko baita. Modu berean, 2 posizioa definituko da, zeinari r_{j2} eta ΔV_2 balioak baitagozkie.

ΔG_{j1} eratze-abiadura honela definituko da:

$$\Delta G_{j1} = r_{j1} \cdot \Delta V_1$$

3.3 ekuazioa

Era berean, gauza bera egingo da sistemako ΔV_i bolumen txiki bakoitzean, eta, azkenik, sistemaren bolumen osoaren barruan gertatzen den guztizko eratze-abiadura

azpibolumen guztiei dagozkien erate-abiaduren batura izango da.

Sistema M azpibolumenetan banatuta badago, guztizko erate-abiadura honela adieraziko da:

$$G_j = \sum_{i=1}^M \Delta G_{ji} = \sum_{i=1}^M r_{ji} \Delta V \quad \text{3.4 ekuazioa}$$

Eta muga egokiak aukeratu ondoren, integralaren definizioa aplikatuz honako ekuazio hau lortzen da:

$$G_j = \int^V r_j \cdot dV \quad \text{3.5 ekuazioa}$$

Ikusten den moduan, r_j parametroa posizioaren funtziopean egongo da, posiblea baita errektiboen propietateak (kontzentrazioa, temperatura) erreaktorearen posizio bakoitzean aldatzekoak izatea.

G_j -ren adierazpena **3.1 ekuazioan** ordeztuz:

$$F_{jo} - F_j + \int^V r_j \cdot dV = \frac{dN_j}{dt} \quad \text{lortzen da} \quad \text{3.6 ekuazioa}$$

Horrela, molen balantze orokorraren ekuaziotik abiatuta, hainbat erreaktore industrialen diseinu-ekuazioak garatu ahal izango dira (erreaktore mota nagusiak hiru izango dira: ez-jarraituak, erdi jarraituak eta jarraituak). Modu horretan, ekuazio horiek balioetsi ostean, denbora kalkulatzeko posiblea izango da (erreaktore ez-jarraituetan), edo erreaktorearen bolumena (erreaktore jarraituetan), zeinak beharrezkoak izango baitira erreaktiboak produktu bihurtzeko garaian.

3.2 Erreaktore ez-jarraitu baten diseinurako ekuazioa

Erreaktore ideal ez-jarraitu batean, erreakzionatzen duen nahastea ondo irabiatuta dagoela jotzen da. Hori dela eta, erreaktorearen bolumenean zehar erreakzio-abiadura konstantea dela joko da. Ondorioz, **3.6 ekuazio**ko integraletik r_j parametroa askatu ahal izango da, eta, gainera, erreaktore ez-jarraitua denez, hasierako eta bukaerako fluxuak ezeztatu egingo dira:

$$F_{j0} = F_j = 0$$

Eta **3.6 ekuazioa** honela geratuko da:

$$\boxed{\frac{dN_j}{dt} = r_j \cdot V}$$

3.7 ekuazioa

Orain, erreakzio-konbertsioaren definizioa aintzat hartuta:

$$X_j = \frac{N_{j0} - N_j}{N_{j0}}$$

3.8 ekuazioa

N_j askatuz:

$$N_j = N_{j0} (1 - X_a)$$

3.9 ekuazioa

Era berean, N_j denboraren funtziopean adieraziz:

$$\frac{dN_j}{dt} = -N_{a0} \cdot \frac{dX_a}{dt}$$

3.10 ekuazioa

Eta **3.7 ekuazioan** ordeztuz:

$$-N_{ao} \cdot \frac{dX_a}{dt} = r_j \cdot V \quad \text{3.11 ekuazioa}$$

Aldagaiak bananduz eta integralak aplikatuz:

$$\int_{X_{ae}}^{X_{af}} \frac{N_{ao}}{(-r_j) \cdot V} dX_a = \int_0^{t_f} dt \quad \text{3.12 ekuazioa}$$

Konbertsioari dagokionez, integratzeko mugak X_{ae} (hasierako konbertsioa) eta X_{af} (amaierako konbertsioa) dira. Erreakzio-denborari dagokionez, aldiz, integratzeko mugak 0 (hasierako denbora) eta t_f (erreakzioaren denbora osoa) dira.

Integratu ondoren, adierazpen hau lortzen da:

$$t = N_{ao} \int_{X_{ae}}^{X_{af}} \frac{dX_a}{(-r_j) \cdot V} \quad \text{3.13 ekuazioa}$$

Azken ekuazio hori, hain justu ere, *erreaktore ideal eta ez-jarraitu baten diseinu-ekuazio nagusia* da.

Hemendik aurrera, sistemaren bolumena (V) erreaktorearen bolumena dela joko da. Bolumena aldakorra edo konstantea izan daiteke, eta, ondorioz, adierazpen nagusian (**3.13 ekuazioan**) integralaren barruan mantenduko da. Bolumen-aldaketaren zergatiak aurrerago aztertuko dira, bolumen aldakorreko erreaktore ez-jarraituei dagozkien diseinu-ekuazioak lortzeko sistema aztertzean.

Bestalde, erreakzio-abiadura, zeina, konstantea eta erreaktorearen bolumenaren posizioarekiko independentea zela jo zen arren, integralaren barruan sartuta baitago, konbertsioaren eta tenperaturaren menpekoa da. Ondorioz, tenperatura konstantean lan egiten bada, erreakzio-abiadura konbertsioaren funtziopean ipiniko da.

3.3 Bolumen konstanteko erreaktore ideal ez-jarraituak

Fase likidoan gertatzen diren erreakzioekin lan egiten denean, jariakina konprimaezina dela joko da (alegia, dentsitatea konstante mantenduko da: $\rho = \text{kte.}$) eta, horren ondorioz, bolumen konstantea duten erreaktoreak erabiliko dira: V parametroa **3.13 ekuazioaren** integraletik kanpora ateratzen da:

$$t = \frac{N_{jo}}{V} \int_{X_{je}}^{X_{jf}} \frac{dX_j}{(-r_j)} = C_{jo} \int_{X_{je}}^{X_{jf}} \frac{dX_j}{(-r_j)} \quad \text{3.14 ekuazioa}$$

Gainera, V konstante mantentzen bada:

$$X_j = \frac{N_{jo} - N_j}{N_{jo}} = \frac{\frac{N_{jo}}{V} - \frac{N_j}{V}}{\frac{N_{jo}}{V}} = \frac{C_{jo} - C_j}{C_{jo}} \quad \text{3.15 ekuazioa}$$

Ondorioz:

$$C_j = C_{jo}(1 - X_j) \quad \text{3.16 ekuazioa}$$

$$dC_j = -C_{jo} dX_j \quad \text{3.17 ekuazioa}$$

$$dX_j = \frac{dC_j}{C_{jo}} \quad \text{3.18 ekuazioa}$$

dX_j parametroa **3.14 ekuazioan** ordeztuz:

$$t_f = C_{jo} \int_{C_{je}}^{C_{jf}} \frac{dC_j}{C_{jo}(-r_j)} \quad \text{3.19 ekuazioa}$$

Azkenik, adierazpen hau lortuko da:

$$t_f = \int_{C_{je}}^{C_{jf}} \frac{dC_j}{(-r_j)}$$

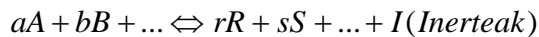
3.20 ekuazioa

Ekuazio hori *bolumen konstantea duen erreaktore ideal eta ez-jarraitu bati dagokion diseinu-ekuazioa* da.

3.4 Bolumen aldakorreko erreaktore ideal ez-jarraituak. Estekiometria-taulak

Gas-fasean agertzen diren sistemekin lan egiten denean, erreaktorearen bolumena aldatu egin daiteke, presioaren, tenperaturaren edo mol kopuruen aldaketaren batek hartara bultzatuta. Atal honetan kasurik zabalduna jorratuko da, zeinean bolumena hiru faktore horien eraginez aldatu ahal izango baita.

Demagun erreakzio kimiko hau dugula:



3.21 ekuazioa

| Espezia | Hasierako molak | Erreakzionatzen duten molak | Geratzen diren molak |
|---------|-----------------|--------------------------------|---|
| A | N_{ao} | $N_{ao} \cdot X_a$ | $N_a = N_{ao} \cdot (1 - X_a)$ |
| B | N_{bo} | $(b/a) \cdot N_{ao} \cdot X_a$ | $N_b = N_{ao} \cdot (\theta_b - (b/a) \cdot X_a)$ |
| R | N_{ro} | $(r/a) \cdot N_{ao} \cdot X_a$ | $N_r = N_{ao} \cdot (\theta_r + (r/a) \cdot X_a)$ |
| S | N_{so} | $(s/a) \cdot N_{ao} \cdot X_a$ | $N_s = N_{ao} \cdot (\theta_s + (s/a) \cdot X_a)$ |
| I | N_{Io} | ----- | $N_I = N_{Io}$ |

non:

$$\theta_b = \frac{N_{bo}}{N_{ao}}$$

$$\theta_r = \frac{N_{ro}}{N_{ao}}$$

$$\theta_s = \frac{N_{so}}{N_{ao}}$$

Ondorioz, mol kopuru osoa (N_T) honela kalkulatu da:

$$N_T = N_{ao} + N_{bo} + N_{ro} + N_{so} + \dots + N_{Io} + N_{ao} \cdot X_a \left(\frac{r + s + \dots - b - a - \dots}{a} \right) \quad \mathbf{3.22 \text{ ekuazioa}}$$

non:

$$\left(\frac{r + s + \dots - b - a - \dots}{a} \right) = \frac{\Delta\alpha}{a} = \delta_a \quad \mathbf{3.23 \text{ ekuazioa}}$$

Era berean, hasierako mol kopurua (N_{To}) honela kalkulatu da:

$$N_{To} = N_{ao} + N_{bo} + N_{ro} + N_{so} \quad \mathbf{3.24 \text{ ekuazioa}}$$

Ondorioz:

$$N_T = N_{To} + N_{ao} \cdot X_a \cdot \delta_a \quad \mathbf{3.25 \text{ ekuazioa}}$$

Eta adierazpena N_{To} -z zatituz:

$$\frac{N_T}{N_{To}} = 1 + \frac{N_{ao}}{N_{To}} \cdot X_a \cdot \delta_a \quad \mathbf{3.26 \text{ ekuazioa}}$$

non A erreaktiboaren hasierako frakzio molarra honela adieraziko baita:

$$y_{ao} = \frac{N_{ao}}{N_{To}} \quad \mathbf{3.27 \text{ ekuazioa}}$$

3.27 ekuazioa 3.26 ekuazioan ordeztuz:

$$\frac{N_T}{N_{To}} = 1 + y_{ao} \cdot X_a \cdot \delta_a \quad \mathbf{3.28 \text{ ekuazioa}}$$

$$\varepsilon_a = y_{ao} \cdot \delta_a$$

3.29 ekuazioa

non ε_a sistemaren bolumenaren aldaketa erlatiboa baita (0 konbertsioaren eta A-ren konbertsio osoaren artean). ε_a faktoreak adierazten du sistema barruko mol kopuruan aldaketarik egon ote den. Gainera, sisteman ager daitezkeen inerteek erreaktorearen diseinuan izan dezaketen eragina y_{ao} faktorean agerian geratzen da.

3.29 ekuazioa 3.28 ekuazioan ordeztuz:

$$N_T = N_{T_o} (1 + X_a \cdot \varepsilon_a)$$

3.30 ekuazioa

Era berean, sisteman dagoen gas-nahastea ideala bada, operazioaren hasieran gas idealen ekuazioa honela adieraziko da:

$$P_o \cdot V_o = N_{T_o} \cdot R \cdot T_o$$

non:

P_o = sistemaren hasierako presioa

V_o = sistemaren hasierako bolumena

R = gasen konstante unibertsala

T_o = sistemaren hasierako tenperatura

N_{T_o} = hasierako molen kopuru osoa

Edozein konbertsio-unetarako, adierazpena honela geratuko da:

$$P \cdot V = N_T \cdot R \cdot T$$

Eta bi adierazpenak zatituz gero:

$$\frac{P \cdot V}{P_o \cdot V_o} = \frac{N_T}{N_{T_o}} \cdot \frac{T}{T_o} \quad \text{3.31 ekuazioa}$$

3.33. ekuazioa berrantolatuz eta **3.30 ekuazioan** ordeztuz:

$$V = V_o (1 + \varepsilon_a \cdot X_a) \cdot \frac{P_o \cdot T}{P \cdot T_o} \quad \text{3.32 ekuazioa}$$

Adierazpen honetan, sistemaren bolumenean aldaketak sor ditzaketen faktore guztiak agertzen dira: presio-aldaketak, temperatura, mol kopurua edo inerteen presentzia.

Ondorioz, lortutako adierazpenak aintzat harturik, bolumen aldakorra duen gas-sistema bateko A espeziearen kontzentrazioa honela adieraziko da:

$$C_a = \frac{N_a}{V} = \frac{N_{ao} (1 - X_a)}{V_o (1 + \varepsilon_a \cdot X_a) \cdot \frac{P_o \cdot T}{P \cdot T_o}} \quad \text{non } C_{ao} = \frac{N_{ao}}{V_o}$$

$$C_a = C_{ao} \frac{(1 - X_a)}{(1 + \varepsilon_a \cdot X_a) \cdot \frac{P_o \cdot T}{P \cdot T_o}} \quad (\text{mol} / \text{denbora}) \quad \text{3.33 ekuazioa}$$

Bestalde, A osagaiaren presio partziala honela adieraziko da:

$$P_a = P \cdot y_a = P \cdot \frac{N_a}{N_T} = P \cdot \frac{N_{ao} (1 - X_a)}{N_{T_o} (1 + \varepsilon_a \cdot X_a)} = P \cdot y_{ao} \frac{(1 - X_a)}{(1 + \varepsilon_a \cdot X_a)}$$

Aurreko ekuazioan P_o parametroa biderkatu eta zatituz gero:

$$P_a = P \cdot y_{ao} \frac{(1 - X_a)}{(1 + \varepsilon_a \cdot X_a)} \cdot \frac{P_o}{P_o}$$

non A osagaiaren hasierako presio partziala honela adierazten baita:

$$P_{ao} = y_{ao} \cdot P_o$$

Alegia:

$$P_a = P \cdot \frac{P_{ao}}{P_o} \frac{(1 - X_a)}{(1 + \varepsilon_a \cdot X_a)} \quad \text{3.34 ekuazioa}$$

Gainera, presioa konstante denean ($P_o = P$), **3.34 ekuazioa** honela geratuko da:

$$P_a = P_{ao} \frac{(1 - X_a)}{(1 + \varepsilon_a \cdot X_a)} \quad \text{3.35 ekuazioa}$$

Azkenik, **3.32 ekuazioa** **3.13 ekuazioan** ordeztzen bada:

$$t = N_{ao} \int_{X_{ae}}^{X_{af}} \frac{dX_a}{(-r_j) \cdot V} = N_{ao} \int_{X_{ae}}^{X_{af}} \frac{dX_a}{(-r_j) \cdot V_o \cdot (1 - \varepsilon_a \cdot X_a) \cdot \frac{T \cdot P_o}{P \cdot T_o}}$$

non: $C_{ao} = \frac{N_{ao}}{V_o}$

$$t = C_{ao} \int_{X_{ae}}^{X_{af}} \frac{dX_a}{(-r_j) \cdot (1 - \varepsilon_a \cdot X_a) \cdot \frac{T \cdot P_o}{P \cdot T_o}} \quad \text{3.36 ekuazioa}$$

Azken adierazpena ***bolumen aldakorreko erreaktore ideal eta ez-jarraitu baten diseinu-ekuazioa*** da.

Ikusten den moduan, diseinu-ekuazioa erreakzioaren zinetikaren araberakoa da. Ondorioz, erreakzioaren ordena n denean:

$$(-r_j) = k \cdot C_a^n = k \cdot \frac{C_{jo}^n (1 - X_j)^n}{(1 + \varepsilon_a X_a)^n \left(\frac{T \cdot P_o}{P \cdot T_o} \right)^n}$$

Eta **3.36 ekuazioan** ordeztuz:

$$t = \frac{1}{k \cdot C_{ao}^{(n-1)}} \int_{X_{je}}^{X_j} \frac{(1 + \varepsilon_a \cdot X_a)^{n-1}}{(1 - X_a)^n \cdot \left(\frac{T \cdot P_o}{P \cdot T_o} \right)^{1-n}} \cdot dX_a$$

3.37 ekuazioa

Azken integral hori ebazteko, zenbakizko metodoak, metodo grafikoak edo analitikoak erabiliko dira, betiere integralaren konplexutasunaren arabera.

3.5 Erreaktore ez-jarraituen erabilera kalkulu zinetikoak egiterakoan

Erreaktore ez-jarraituak, eskuarki, erreakzio homogeneoei dagozkien eta abiaduraren menpekoak diren parametroak kalkulatzeko erabiltzen dira. Horretarako, lehenik, denboraren funtziopean dauden kontzentrazioak neurtzen dira, eta, gero, datuen gaineko metodo diferentzial edo integralak erabiltzen dira; bukaeran, erreakzioaren ordena (α) eta abiadura-konstantea (k) lortzen dira.

Zenbait kasutan, ohikoa izaten da erreakzioan eragina duen parametroren baten bilakaera aztertzea (adibidez, presioarena). Kasu horietan, molen balantzea neurtutako parametroaren menpe ipintzen da (adibide horretan, presioaren funtziopean).

3.6 Datuen analisirako metodo integrala

Metodo integrala, eskuarki, erreakzio-ordena ezaguna denean eta abiadura-konstantea (tenperatura desberdinentzat) kalkulatu nahi denean erabiltzen da, eta, azkenean, erreakzioaren aktibazio-energia kalkulatu da. Era berean, metodo integrala aplikatzean, kontzentrazioaren menpeko funtzio egoki bat bilatu nahi izaten da, zeinak denborarekiko linealtasun bat adierazten duen zinetika-legeren bat ondorioztatuko baitu. Horretarako, bolumen konstantea duen erreaktore batekin lan egingo da, non hasierako konbertsioa (X_{je}) zero izango baita.

$$t = N_{jo} \int_0^{X_j} \frac{dX_j}{(-r_j) \cdot V} = C_{jo} \int_0^{X_j} \frac{dX_j}{(-r_j)} = \int_{C_{je}}^{C_j} \frac{dC_j}{(-r_j)}$$

Jarraitu beharreko pausoak honako hauek dira:

1. Zinetika jakin bat hartu:

$$(-r_j) = f(k, \text{konposaketa}) = k \cdot f(\text{konposaketa})$$

2. Adierazpen hori 3.13 ekuazioan ordeztu (alegia, erreaktore ez-jarraituei dagokien diseinurako ekuazio orokorrean):

$$t = - \int_{C_{je}}^{C_j} \frac{dC_j}{k \cdot f(\text{konposizioa})}$$

$$k \cdot t = - \int_{C_{je}}^{C_j} \frac{dC_j}{f(\text{konposizioa})}$$

Integral hori zenbakizko metodoen bidez, metodo grafiko eta analitikoaren bidez ebatzi ahal izango da.

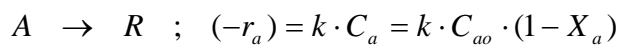
3. Diseinu-ekuazioa integratu.

4. $-\int_{C_{je}}^{C_j} \frac{dC_j}{f(\text{konposizioa})}$ -ren balioak denbora-grafiko batean jaso.

5. Zuzen baten adierazpena lortzen bada, ekuazio zinetikoa egiazkoa izango da, eta konstante zinetikoa kalkulatzeko posible izango da; alderantziz, zuzenik lortzen ez bada, zinetika faltsua izango da; beste zinetika bat hartu eta, berriro, lehenengo puntura itzuli beharko da.

Jarraian, adibide batzuk adierazten dira:

1. adibidea: lehenengo ordenako erreakzio itzulezina



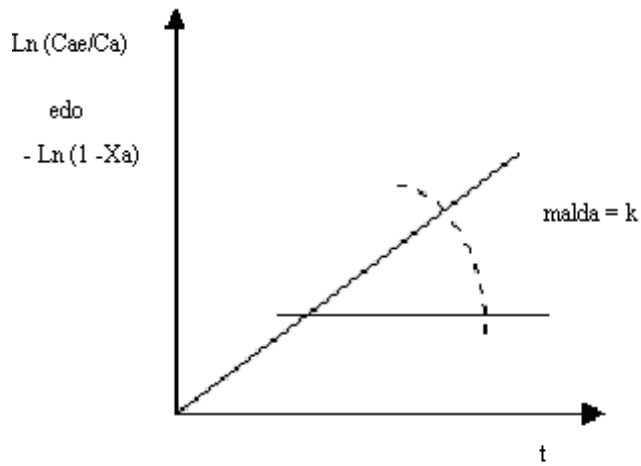
Adierazpen hori diseinu-ekuazioan ordeztzen da:

$$t = C_{a0} \int_0^{X_a} \frac{dX_a}{k \cdot C_{a0} (1 - X_a)} = \frac{1}{k} \cdot \int_0^{X_a} \frac{dX_a}{(1 - X_a)} \quad ; \quad t = - \int_{C_{ae}}^{C_a} \frac{dC_a}{k \cdot C_a}$$

Integratuz:

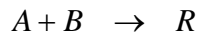
$$k \cdot t = -\ln(1 - X_a) \quad \text{o} \quad k \cdot t = \ln C_{ae} - \ln C_a = \ln \frac{C_{ae}}{C_a}$$

Zuzenaren malda grafikoki irudikatuz, zuzenean, konstante zinetikoaren balioa lortzen da (ikus **3.2 irudia**).



3.2 irudia

2. adibidea: bigarren ordenako erreakzio itzulezin bimolekularra



$$(-r_a) = k \cdot C_a \cdot C_b = k \cdot C_{ao} (1 - X_a) \cdot (C_{bo} - C_{ao} \cdot X_a)$$

$$M = \frac{C_{bo}}{C_{ao}}$$

$$(-r_a) = k \cdot C_{ao}^2 (1 - X_a) \cdot (M - X_a)$$

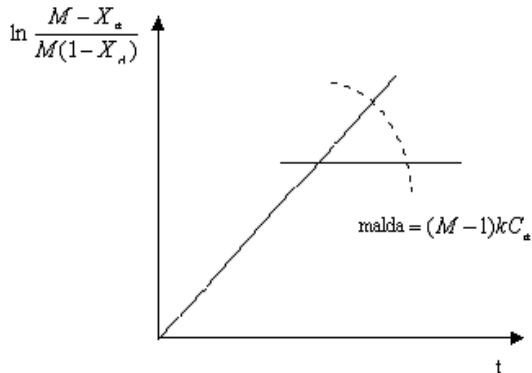
Abiadura-ekuazio hori bolumen konstanteko erreaktore ez-jarraituei dagokien diseinu-ekuazioan ordeztuz:

$$t = C_{ao} \int_0^{X_a} \frac{dX_a}{k \cdot C_{ao}^2 (1 - X_a) \cdot (M - X_a)}$$

Integrala ebatziz:

$$k \cdot C_{ao} t = \frac{1}{(M-1)} \ln \frac{M - X_a}{M(1 - X_a)}$$

Ondoren, datu esperimentalak erabilia, konbertsioa (edo kontzentrazioa) ebaluatu behar da, azkenean grafiko batean irudikatzeko asmoz (ikus **3.3 irudia**).



3.3 irudia

Zuzen baten ekuazioa lortuko ez balitz, beste ekuazio zinetiko bat hartu beharko litzateke.

$M = 1$ denean, $C_{ao} = C_{bo}$ gertatzen da, eta ondorioz:

$$C_a = C_{ao}(1 - X_a) \quad ; \quad C_b = C_{bo}(1 - X_b) = C_{ao}(1 - X_a)$$

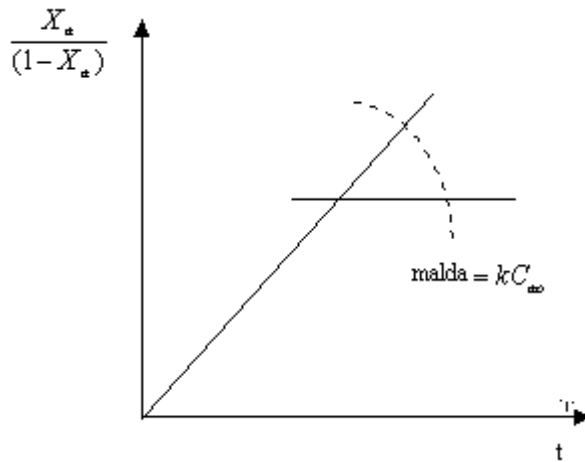
Hori dela eta:

$$(-r_a) = k \cdot C_a C_b = k \cdot C_{ao}(1 - X_a) \cdot C_{ao}(1 - X_a) = k \cdot C_{ao}^2 (1 - X_a)$$

Eta diseinu-ekuazioan ordeztuz:

$$k \cdot C_{ao} \cdot t = \int_0^{X_a} \frac{dX_a}{(1 - X_a)^2} \Rightarrow k \cdot C_{ao} \cdot t = \frac{X_a}{(1 - X_a)}$$

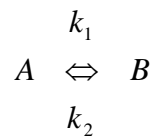
Amaieran, datuak grafiko batean jaso behar dira:



3.4 irudia

Aurreko kasuan bezala, zuzen baten ekuazioa lortuko ez balitz, beste ekuazio zinetiko bat hartu eta eragiketak modu berean egingo lirateke.

3. adibidea: lehenengo ordenako erreakzio itzulgarria



$$(-r_a) = k_1 C_a - k_2 C_r = k_1 C_a - k_2 C_{ao} X_a$$

$$IK_e = \frac{k_1}{k_2} \quad ; \quad k_2 = \frac{k_1}{IK_e}$$

$$(-r_a) = k_1 C_{ao} (1 - X_a) - \frac{k_1}{IK_e} C_{ao} X_a = k_1 C_{ao} \left[(1 - X_a) - \frac{X_a}{IK_e} \right]$$

Sistema horrentzat, kontzentrazioen funtziopean ipinitako oreka-konstantearen adierazpena hau izango da:

$$IK_e = \frac{C_{re}}{C_{ae}} = \frac{C_{ao} X_{ae}}{C_{ao} (1 - X_{ae})} = \frac{X_{ae}}{(1 - X_{ae})}$$

$$\begin{aligned} (-r_a) &= k_1 C_{ao} \left[1 - X_a - \frac{X_a (1 - X_a)}{X_{ae}} \right] \\ &= k_1 C_{ao} \left[\frac{X_{ae} - X_a X_{ae} - X_a + X_a X_{ae}}{X_{ae}} \right] \end{aligned}$$

$$(-r_a) = k_1 C_{ao} \left[1 - \frac{X_a}{X_{ae}} \right]$$

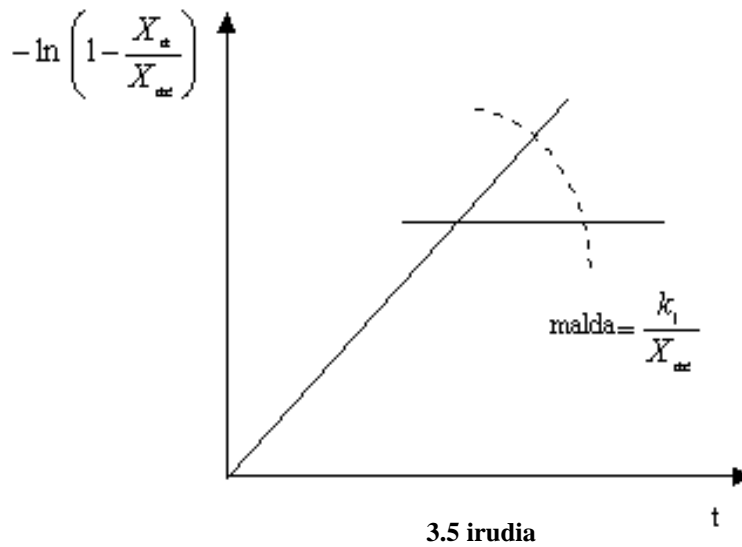
Adierazpen hori diseinu-ekuazioan ordeztuz:

$$t = C_{ao} \int_0^{X_a} \frac{dX_a}{k_1 C_{ao} \left[1 - \frac{X_a}{X_{ae}} \right]}$$

Adierazpena integratuz:

$$\frac{k_1}{X_{ae}} t = -\ln \left(1 - \frac{X_a}{X_{ae}} \right)$$

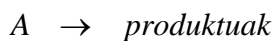
Datuak grafikoan jaso ondoren, k_1 -en balioa lortzen da, eta, IK_e jakinik, k_2 konstantearen balioa kalkulatzen ahal da.



3.7 Datuen analisirako metodo diferentziala

Erreakzio bat itzulgarria denean, kasurik gehienetan, posiblea da erreakzio-ordena (α) kalkulatzeko, eta abiadura-konstantea ere bai, kontzentrazioen datuak denborarekin parekatzen badira. Era berean, metodo diferentziala aplikatzen da, erreakzio-abiadura, nagusiki, erreaktibo bakar baten kontzentrazioaren menpekora denean, eta, horretarako, erreakzioak baldintza jakin batzuk betetzea beharrezkoa izan ohi da.

Adibidez, demagun erreakzio hau dugula:



$$(-r_a) = k \cdot C_a^\alpha$$

Kasu honetan, erreakzio-abiadura bakarrik C_a^α -ren menpekora da; hau da, A osagaiaren kontzentrazioaren menpekora (α berretzailearekin).

Datuak hiru modutara konpara daitezke: grafiko baten bidez, polinomioen itxurara egokituta edo alderatze-formularen bidez, zeinetan hiru puntu finkatu beharko baitira.

Datu esperimentalak erabiltzen dituen metodo diferentziala aplikatzeko garaian, pauso hauek egin behar dira:

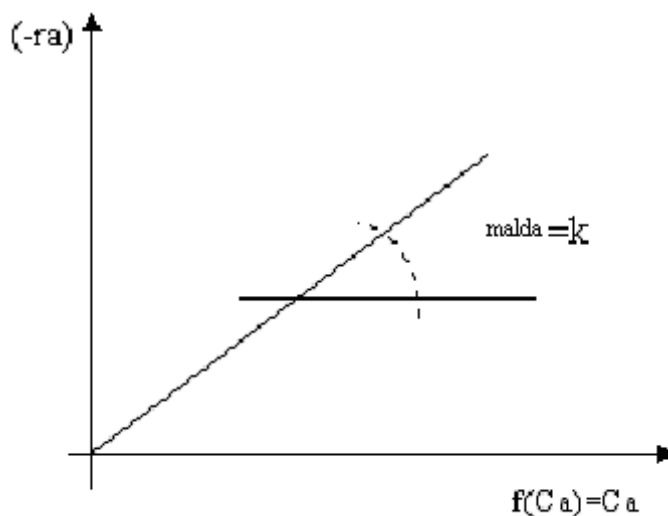
1. Datu esperimentaletatik abiatuta, erreakzio-abiaduraren kalkulua egin (lehendik aipatutako metodoren bat erabilita).
2. Ekuazio zinetiko bat proposatzen da.

$$(-r_a) = f(k, C) = k \cdot f(C)$$

Adibidez, lehenengo ordenako ekuazio baten kasuan:

$$f(C) = f(C_a)$$

3. Grafikoa egin (ikus **3.6 irudia**).



3.6 irudia

Zuzen baten irudia lortzen bada, ekuazio zinetikoa egiazkoa dela joko da; bestela, beste ekuazio zinetiko bat hartu beharko litzateke, hirugarren pausoa errepikatuz.

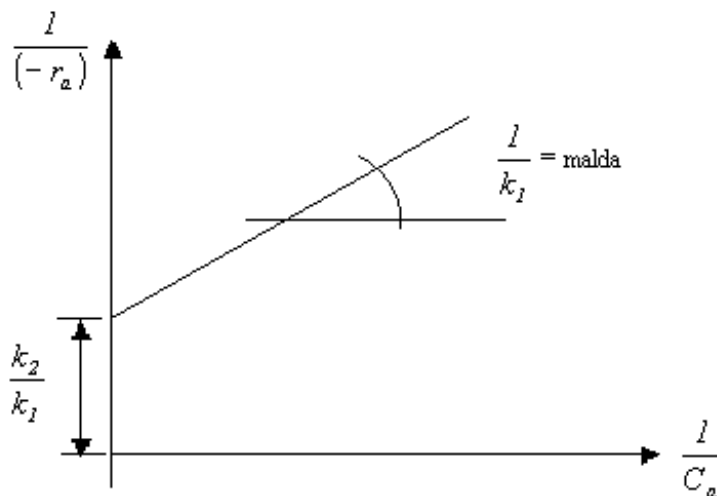
Edonola ere, gerta daiteke abiaduraren ekuazioa ezin banatzea; adibidez, gisa honetakoa izatea:

$$(-r_a) = \frac{k_1 C_a}{1 + k_2 C_a}$$

Kasu honetan, adierazpena zuzen batera ekar daiteke (adierazpenari buelta emanda). Horrela, abiaduraren alderantzizkoa kontzentrazioaren alderantzizkoaren ondoan irudikatu ahal izango da. Hau da:

$$\frac{1}{(-r_a)} = \frac{1}{k_1 C_a} + \frac{k_2}{k_1}$$

Grafikoa eginez:



3.7 irudia

Metodo diferentziala erabil daiteke erreakzio baten ordena n dela ziurra denean, ordena edo zinetika zehazki zein diren jakiteko beharrik gabe.

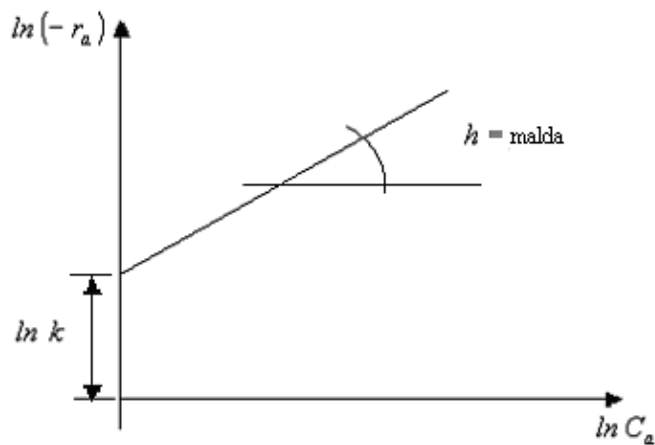
Demagun, adibidez, erreakzio hau dugula:

$$(-r_a) = kC_a^n, \text{ non } n \text{ eta } k \text{ ezezagunak baitira.}$$

Eta logaritmoak baliatzen badira:

$$\ln(-r_a) = \ln k + n \cdot \ln C_a$$

Honela irudikatu ahal izango da grafikoki.



3.8 irudia

Abiaduraren datuak, aurreko kasuan bezala, kontzentrazioen datu esperimentaletatik abiatuta kalkulatzen dira.

3.8 Datuen alderatzea

Erreakzio itzulezin batzuen kasuan, erreakzio-ordena (α) eta erreakzioaren konstante espezifikoa kalkulatzeko garaian, “datuen alderatzea” izeneko metodoa erabiltzea posiblea da, zeinetan kontzentrazioak denborarekiko dituen balioak zenbakiz alderatu egiten baitira. Horregatik, metodo hau aplikagarria izan dadin, nahitaezkoa da abiadura erreaktibo bakar baten kontzentrazioaren menpekota soilik izatea; horretarako, erreakzio-baldintzek egokiak izan beharko dute.

Adibidez, $A \rightarrow$ produktuak deskonposatze-erreakzio batek abiadura-ekuazio hau duenean:

$$-\frac{dC_a}{dt} = -r_a = k \cdot C_a^\alpha, \text{ metodo diferentziala aplikagarria da.}$$

Horrela, alde bakoitzean logaritmoak ipintzen badira:

$$\ln\left(-\frac{dC_a}{dt}\right) = \ln(k) + \alpha \cdot \ln(C_a) \quad \mathbf{3.38 \text{ ekuazioa}}$$

$\ln\left(-\frac{dC_a}{dt}\right)$ parametroa $\ln(C_a)$ -rekiko irudikatuz, zuzen bat lortzen da zuzenaren maldaren bidez, eta erreakzio-ordena kalkulatzeko posiblea da.

Aurreko adierazpenean ikusten den moduan, metodo diferentzian kontzentrazio-denboraren datuak alderatu egin behar dira, eta alderaketa hori hiru modutan egin daiteke:

- a) grafikoki
- b) zenbakien bidez (deribatze-formulak erabilia)
- c) polinomioen itxurara egokituta

a) Grafikoki

Lehenik, X eta $Y = f(X)$ datuekin taula bat egiten da (metodo grafikoan, $-\frac{\Delta X}{\Delta Y}$ parametroa t -ren menpean irudikatu behar da). Gero, “azalera berdinen alderatzea” izeneko teknika erabilia, $-\frac{dX}{dY}$ -ren balioak lortzen dira, jarraian ikusiko dugun adibidean bezala:

Demagun datu sorta hau dugula:

| X | f(X) |
|----------|-------------|
| 0 | 0 |
| 0.2 | 182 |
| 0.4 | 330 |
| 0.6 | 451 |
| 0.8 | 551 |
| 1 | 631 |

1. Lehenengo pausoa, tarte bakoitzerako, balio hauek kalkulatu dira:

$$\Delta X_n = X_n - X_{n-1}$$

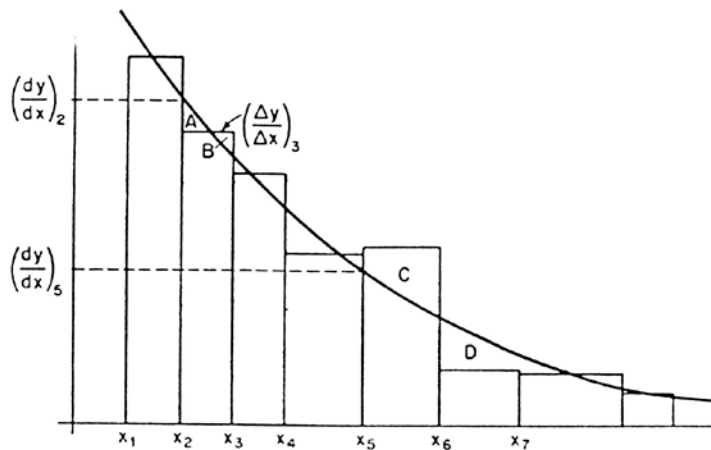
$$\Delta Y_n = Y_n - Y_{n-1}$$

2. Ondoren, $\frac{\Delta Y_n}{\Delta X_n} = \frac{\Delta f(X_n)}{\Delta X_n}$ kalkulatu da. Horretarako, hurbilketa bat egiten da, zeinaren bidez, X_{n-1} - X_n tartean, parametro horren balioa maldak duen balioaren erdia dela joko baita.

| X | f(X) | $\frac{\Delta f(X)}{\Delta X}$ |
|----------|-------------|---------------------------------|
| 0 | 0 | ----- |
| 0.2 | 182 | $\frac{182 - 0}{0.2 - 0} = 910$ |
| 0.4 | 330 | 740 |
| 0.6 | 451 | 605 |

| | | |
|-----|-----|-----|
| 0.8 | 551 | 500 |
| 1 | 631 | 400 |

3. Behin datuak irudikatuta (ikus **3.9 irudia**), “histograma” moduko bat lortzen da, eta barneko azalerari hobekien dagokion kurba marraztu behar da. Hau da: tarte bakoitzean, A-ren eta B-ren azalerak berdinak izan daitezzen saiatu behar da. Edonola ere, hurbilketa hori egitea ezinezkoa denean, kanpo- eta barne-azaleren arteko alderatzea tarte gehiagotara zabaldu egin behar da, **3.9 irudian**, C eta D azalerekin egiten den moduan:



3.9 irudia

Era berean, ΔX -ren eta ΔY -ren definizioak aplikatzen badira:

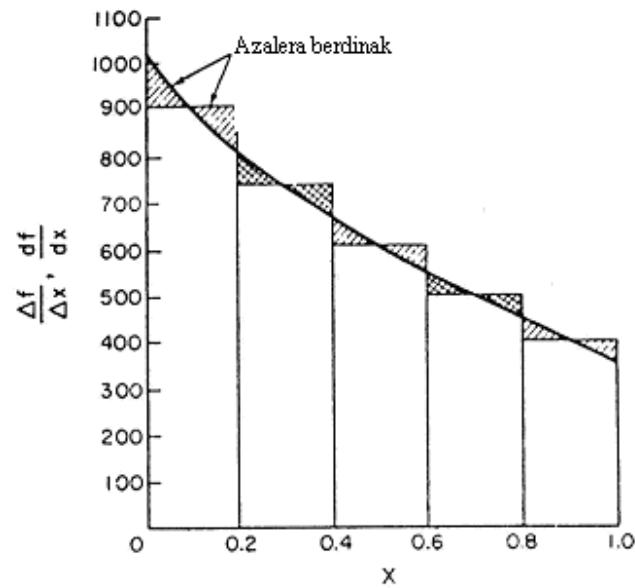
$$Y_n - Y_1 = \sum_{i=2}^n \frac{\Delta Y}{\Delta X_i} \Delta X_i$$

“Azalera berdinen” metodoak $\frac{dY}{dX}$ -ren balioa kalkulatu nahi du. Ondorioz:

$$Y_n - Y_1 = \int_{x_1}^{x_n} \frac{dY}{dX} X_i$$

Hau da: $\frac{\Delta Y}{\Delta X}$ kurbaren azpiko azalera eta $\frac{dY}{dX}$ -ren balioa berdinak izango dira.

Hori aplikatuta, **3.10 irudian** agertzen den grafikoa lortzen da:



3.10 irudia

4. Kurba irudikatu ondoren, $X_1, X_2, X_3 \dots$ puntuetan $\frac{dY}{dX}$ parametroak dituen balioak lortzen dira, taula bat osatu arte.

| X | f(X) | $\frac{\Delta f(X)}{\Delta X}$ | $\frac{df}{dX}$ | $\frac{df}{dX}$ egiazkoa |
|-----|------|--------------------------------|-----------------|--------------------------|
| 0 | 0 | ----- | 3.010 | 3.000 |
| 0.2 | 182 | 910 | 805 | 818 |
| 0.4 | 330 | 740 | 670 | 670 |
| 0.6 | 451 | 605 | 550 | 548 |
| 0.8 | 551 | 500 | 450 | 449 |
| 1 | 631 | 400 | 360 | 368 |

Adibide honetan erabili den funtzioa honako hau izan da:

$$f(X) = 1000(1 - e^{-X})$$

Eta funtzioa X-rekiko deribatuz:

$$\frac{df}{dX} = 1000e^{-X}$$

Alderatze- edo deribatze-metodoak integratze-metodoak baino zehaztasun gutxiago dauka, zeren, nagusiki, egiazkoak ez diren datuak bilatu ondoren horiek “konpentsatzen” baititu. Hori dela eta, $\frac{df}{dX}$ versus X kurbak pendiz txikikoak direnean bakarrik erabiltzen da deribatze-metodoa, abiadura-datuen analisiaren kasuan bezala.

Azkenean, **3.38 ekuazioa** irudikatzen da, eta grafikoaren bidez konstante zinetikoa eta erreakzio-ordena lortzen dira.

b) Zenbakien bidez (deribatze-formulak erabilia)

Demagun datuei dagozkien denbora-tarteak berdinak direla:

$$t_1 - t_0 = t_2 - t_1 = \Delta t$$

| Denbora | Kontzentrazioa |
|---------|----------------|
| t0 | Ca0 |
| t1 | Ca1 |
| t2 | Ca2 |

Hiru puntuei dagozkien deribatze-formulak aplikatzen badira:

$$\left(\frac{dC_a}{dt}\right)_{t_0} = \frac{-3C_{a0} + 4C_{a1} - C_{a2}}{2\Delta t} \quad \text{3.39 ekuazioa}$$

$$\left(\frac{dC_a}{dt}\right)_{t_1} = \frac{C_{a2} - C_{a0}}{2\Delta t} \quad \text{3.40 ekuazioa}$$

$$\left(\frac{dC_a}{dt}\right)_{t_2} = \frac{C_{a0} - 4C_{a1} + 3C_{a2}}{2\Delta t} \quad \text{3.41 ekuazioa}$$

Formula horien bidez dC_a/dt -ren balioak kalkula daitezke. Horrela, **3.39** eta **3.41 ekuazioak** erabilita, hasierako eta bukaerako puntuen kalkuluak egiten dira, eta **3.40 ekuazioaren** bidez tarteko puntu guztiak kalkulatu dira.

Bukatzeko, **3.38 ekuazioa** irudikatzen da, eta grafikoaren bidez konstante zinetikoaren balioa eta erreakzio-ordena lortzen dira.

c) Polinomioen itxurara egokituta

Datuak alderatzeko edo deribatzekeo teknika berri bat “polinomioen itxurara egokitzea da”, non kontzentrazio-denbora datuak n ordenako polinomio baten itxurara egokitzen baitira.

$$C_a = a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + \dots + a_n t^n$$

Lehenik, polinomioko a_i konstanteen baliorik hoberenak kalkulatu behar dira; horretarako, gaur egun software-pakete egoki ugari daude.

Konstanteak kalkulaturik, aurreko ekuazioa denborarekiko deribatuko da:

$$\frac{dC_a}{dt} = a_1 + 2a_2 t + 3a_3 t^2 + \dots + na_n t^{n-1}$$

Horrela, t denbora bakoitzean kontzentrazioak eta abiadurak dituzten balioak kalkulatu ahal izango dira.

Azkenik, **3.38 ekuazioa** irudikatzen da, eta grafikoaren bidez konstante zinetikoaren balioa eta erreakzio-ordena lortzen dira.

3.9 Diseinu-estrategia, erreaktore ez-jarraitu isotermodentzat

Ondoren azalduko den prozedura erreaktore ez-jarraitu eta isotermoden diseinurako gida gisa erabiliko da (ikus **3.11** eta **3.12 irudiak**).

Lehenengo pausoa da erreaktore jakin baten molen balantze orokorra egitea; bigarren pausoa, erreaktorearen diseinu-ekuazioa lortzen da. Gainera, elikadurako baldintzak finkatuak baldin badaude, diseinu-ekuazioa ebaluatzeko garaian, erreakzio-abiadura erreakzioaren konbertsioaren funtziopean ipini behar da (jakina, erreaktoreak

lan egingo duen baldintza berdinetan: presioa, temperatura, eta abar). Gero, $(-r_a = f(X_a))$ adierazpena lortzen denean, 3. pausotik 7. pausora igaro beharra dago, erreakzioaren konbertsio jakin baterako, eta, horrela, erreakzio-denbora edo bolumena lortzen dira.

Erreakzio-abiadura ez bada konbertsioaren funtziopean ematen, abiadura-legea beste modu batean lortu beharko da: laborategian esperimentalki edo bibliografia kontsultatuz. Gero, behin abiadura-legea finkatuta geratzen denean, erreakzioaren estekiometria eta sistemaren baldintzak kontuan izanda, erreakzio-abiadura konbertsioaren funtziopean ipintzen da (4. eta 5. pausoak konbinatuta). Hori egin ondoren, 6. pausoa, lortu nahi den konbertsiorako beharrezkoa den denbora edo bolumena kalkulatzeko posiblea izango da, abiadura-konbertsio erlazioa diseinu-ekuazioan ordeztuta. Azkenik, diseinu-ekuazioa ebaluatuko da, eta kasuaren arabera modurik egokiena aukeratuko da, metodo analitikoa edo zenbakizkoa erabilita.

3.11 irudia

5. pausoa

$$C_a = \frac{N_a}{V} = \frac{N_{ao} \cdot (1 - X_a)}{V}$$

Bolumen konstantea

$$C_a = \frac{N_{ao} \cdot (1 - X_a)}{V_o}$$

$$C_a = C_{ao} \cdot (1 - X_a)$$

Bolumen aldakorra

$$V = V_o \cdot (1 + \varepsilon_a \cdot X_a) \cdot \frac{T \cdot P_o}{T_o \cdot P}$$

Presio konstantea

$$V = V_o \cdot (1 + \varepsilon_a \cdot X_a) \cdot \frac{T}{T_o}$$

$$C_a = C_{ao} \cdot \frac{(1 - X_a)}{(1 + \varepsilon_a \cdot X_a)} \cdot \frac{T_o}{T}$$

Tenperatura konstantea

$$C_a = C_{ao} \cdot \frac{(1 - X_a)}{(1 + \varepsilon_a \cdot X_a)}$$

4. ERREAKTORE EZ-JARRAITU ETA EZ-ISOTERMOA

4 ERREAKTORE EZ-JARRAITU ETA EZ-ISOTERMOA

4.1 Ez-isoterma eta ez-adiabatikoa den erreaktore ez-jarraitu baten diseinua

Erreaktore mota honetan, temperatura aldatu egingo da, erreakzio-denbora handitu ahala; gainera, bero-transmisioa egongo da erreaktorearen eta kanpoaldearen artean.

Gogoan izango duzunez, erreaktore ideal eta ez-jarraitu baten diseinurako ekuazio orokorra hau da:

$$t = N_{ao} \int_{X_{ae}}^{X_{af}} \frac{dX_a}{(-r_j) \cdot V} \quad \text{4.1 ekuazioa}$$

Printzipioz, bolumena eta erreakzio-abiadura aldakorrak izan daitezke (temperaturaren baitan daude). Dena den, erreakzioa fase likidoan gertatzen bada, bolumena konstante mantentzen dela joko da. Orduan:

$$t = C_{ao} \int_{X_{ae}}^{X_{af}} \frac{dX_a}{(-r_a)}$$

Gero, erreaktorearen diseinua lantzen jarraitzeko, materia eta bero-balantzeak ebatzi behar dira:

Materia-balantzea

$$-N_{ao} \cdot \frac{dX_a}{dt} = r_j \cdot V \quad \text{4.2 ekuazioa}$$

Energia- edo bero-balantzea

$$Q_{sartu} - Q_{atera} + Q_{sortu} - Q_{transmititu} = Q_{metatu}$$

Sistema ez-jarraitua denez, hasierako eta bukaerako terminoak ezabatu egiten dira. Orduan:

$$Q_{sortua} - Q_{transmititua} = Q_{metatua}$$

▪ Beroaren *sorkuntza*:

Erreakzioa exotermikoa denean, beroa sortzen da (askatu); bestela, erreakzioa endotermikoa denean, beroa kontsumitu egiten da.

$$(-r_a) \cdot V \cdot (-\Delta H_r)$$

4.3 ekuazioa

$$\left(\frac{\text{erreakzionatu duten } A\text{-molak}}{V \cdot \text{denbora}} \right) \cdot V \cdot \left(\frac{\text{kal}}{\text{erreakzionatu duten } A\text{-molak}} \right) = \frac{\text{kal}}{\text{denbora}}$$

▪ Beroaren *transmisioa*:

Erreaktorearen kanpoaldetik jariakin hozgarri baten fluxua dagoela joko da. Ondorioz, kalkuletan, paretaren batez besteko tenperatura (T_w) erabiliko da:

$$U \cdot A \cdot (T - T_w)$$

4.4 ekuazioa

$$\left(\frac{\text{kal}}{\text{m}^2 \text{K} \cdot \text{t}} \right) \cdot \text{m}^2 \text{K} = \frac{\text{kal}}{\text{denbora}}$$

▪ Beroaren *metatzea*:

$$\sum m_i \cdot C_{p_i} \frac{dT}{dt} \quad \text{4.5 ekuazioa}$$

$$\text{mol} \cdot \left(\frac{\text{kal}}{\text{mol K}} \right) \cdot \frac{\text{K}}{t} = \frac{\text{kal}}{\text{denbora}}$$

non:

m_i = i osagaiaren masa edo molak.

Era berean, C_{p_i} m_i -ren unitateen arabera definituta egongo da.

Hori dela eta, energia- edo bero-balantzea honela geratuko da:

$$(-r_a) \cdot V \cdot (-\Delta H_r) - U \cdot A \cdot (T - T_w) = \sum m_i \cdot C_{p_i} \frac{dT}{dt} \quad \text{4.6 ekuazioa}$$

Balantze hori ebatzi egin beharko da, materia-balantzearekin batera.

Jakintzat ematen da:

$$N_{a0} \cdot \frac{dX_a}{dt} = (-r_a) \cdot V \quad \text{betetzen dela}$$

Horrela, ekuazio diferentzialez osatutako sistema bat lortuko da, eta, ebatzi ahal izateko, metodo analitiko edo zenbakizkoak (Runge-Kutta) erabiliko dira. Edonola ere, ekuazioetan sinplifikazio txikiak egin daitezke, ebazpen analitikoa errazteko.

4.2 Erreaktore ez-jarraitu eta adiabatiko baten diseinua

Kasu honetan, kanpoko aldetik isolatuta dagoen erreaktore batekin lan egingo da (ez du kanpoaldearekiko bero-transmisorik).

Masa- eta bero-balantzeak biltzen dituen adierazpena honela geratuko da:

$$(-r_a) \cdot V \cdot (-\Delta H_r) = \sum m_i \cdot C_{p_i} \frac{dT}{dt}$$

$$N_{ao} \cdot \frac{dX_a}{dt} = (-r_a) \cdot V$$

Bestalde, erreakzionatzen duen nahaste osoak “batez besteko bero espezifiko bat” duela joko da, zeina tenperaturarekiko independentea izango baita. Orduan:

$$\sum m_i \cdot C_{p_i} = \sum m_i \cdot \overline{C_p} = m_T \cdot \overline{C_p}$$

m_T masa-unitatetan definituta badago, ez da denborarekin aldatuko, eta, ondorioz, dena konstantea izango da.

Alderantziz, m_T moletan definituta badago, denborarekin aldakorra izan daiteke (erreakzioaren konbertsioaren menpekoa).

Era berean, $m_T \cdot \overline{C_p}$ konstantea dela jotzen da; hots, erreakzioa fase likidoan edo gas-fasean gertatzen dela eta, gainera, mol kopuruan aldaketarik ez dagoela.

Ondorioz, masa-balantzea eta bero-balantzea berrantolatuz eta integratuz:

$$\int_{T_c}^T \frac{dT}{dt} = \int_{X_{ae}}^{X_{as}} N_{ao} \cdot \frac{(-\Delta H_r)}{m_T \overline{C_p}} \cdot \frac{dX_a}{dt}$$

Gainera, $-\Delta H_r$ ere konstantea dela jotzen bada, integrala ebaztea posiblea izango da, eta sistemaren tenperaturak (T -k) konbertsioarekiko duen menpekotasuna zehaztuko da:

$$(T - T_o) = \frac{(-\Delta H_r)}{m_T C_p} \cdot N_{ao} (X_{as} - X_{ae})$$

4.7 ekuazioa

Modu horretan, diseinu-ekuazioarekin lan egiterakoan, ekuazioan parte hartzen duten eta tenperaturaren menpekoak diren aldagai guztietan **4.7 ekuazioa** erabili ahal izango da.

5. ARIKETAK

5 ARIKETAK

1. $A + B + C \rightarrow 3R$ erreakzio itzulezina hirugarren ordenakoa da eskuarki, baina lehenengo ordenakoa erreaktante bakoitzarekiko. Erreakzio beroa baztergarria da, eta abiadura konstantea $0.001 \text{ l}^2/\text{mol}^2\text{min}$ da. Zein izango da 5000 litroko erreaktore ez-jarraitu batetik ateratzen den produktuaren konposizioa 3 orduren ondoren, hasierako konposizioa hau bazen: 15 kmol A, 25 kmol B eta 10 kmol C?

2. Erreaktore ez-jarraitu ideal, isotermo eta isobaro baten A erreaktanteak ($C_{A0} = 1 \text{ mol/l}$) % 80ko konbertsioa lortzen du 8 minutu pasatu ondoren, eta 18 minutu behar ditu konbertsioa % 90 izan dadin. Deduzitu erreakzio horren ekuazio zinetikoa.

3. Fase likidoan gertatzen den $A \rightarrow R$ erreaktziorako honako datu hauek lortu dira:

| | | | | | | | |
|----------------|------|------|------|------|------|------|------|
| CA (mol/l) | -1 | -0.1 | -0.1 | -0.1 | -0.1 | -0.1 | -0.1 |
| (-rA) (mol/lh) | 0,06 | 0.1 | 0.25 | -0.1 | -0.1 | -0.1 | 0.5 |

Lortu zenbat denbora beharko den $C_{A0} = 10 \text{ mol/l}$ -ko kontzentrazioetik $C_{AF} = 2 \text{ mol/l}$ -ko bukaera-kontzentrazioa heltzeko, baldin eta erreakzio hori erreaktore ez-jarraitu ideal, isotermo eta isobaro batean gertatzen bada.

4. Gas-fasean gertatzen den $\text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$ erreakzioan, oxigeno gehiegi dagoenean, haren itxurazko maila 0 dela ikusi da.

a) Aurkitu mekanismoa.

b) Hasierako karga presio atmosferikopean eta $0 \text{ }^\circ\text{C}$ -ko tenperaturarekin egin da, eta hasierako elikadura 5 mol O_2 NO mol bakoitzeko izan bada, kalkulatu zein izango den NO -aren % 5eko konbertsioa lortzeko beharko den denbora-adierazpena erreakzioaren abiadura-konstantearen pean, kontuan izanik erreaktorea ez-jarraitu, isotermo eta isobaroa dela.

5. Isotermikoki 100 °C-an lan egiten duen errektore ez-jarraitu batean, 10 tona etil azetato ekoitzi behar dira egunean, azido azetikoaren esterifikazioa etanolaren bidez lortuta. Errektorearen karga-nahasteak 500 kg/m³ etanol eta 250 kg/m³ azido azetiko ditu, eta gainerakoa ura da. Nahastearen dentsitatea konstante mantentzen dela jo daiteke eta 1045 kg/m³ dela. Erreakzioa itzulgarria da, eta, interesatzen zaigun kontzentrazio tartean, elementaltzat jotzen da. Konstante zinetikoen balioak 100 °C-an, $K_1 = 8 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$ eta $K_2 = 2,7 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$ dira. Nahastea deskargatu egiten da, azidoaren konbertsioa % 30ekoa denean. Errektorea geldirik badago 30 minutuz, karga eta deskarga egiteko, zein izango da behar den errektorearen tamaina?

6. Bigarren ordenako fase likidoan eta giro-tenperaturan gertatzen da $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{R}$ erreakzioa. Produktua modu ez-jarraitu batean lortu nahi bada, karga gau bat eta egun bat mantentzen da. Jakinda $(-r_A) = (1 \text{ l/mol}\cdot\text{h})C_A^2$ dela eta $C_{A0} = 1 \text{ mol/l}$ dela, esan nola operatu behar duen errektore ez-jarraitu batek R-ren eratze abiadura maximoa izan dadin.

7. $\mathbf{A} \rightarrow 2,5\mathbf{R}$ gas-fasean gertatzen den lehenengo ordenako deskonposizioa errektore ez-jarraitu isotermo batean egiten denean, 2 atm-ko presiopean eta inerteak % 20 izanik, bolumena % 60 handitzen da 20 minuturen ondoren. Erreakzio hori bolumen konstanteko sistema batean egiten badugu, zenbat denbora beharko da presioa 8 atm izan dadin, hasierako presioa 5 atm bada eta horietatik 2 atm inerte osatuta badago?

EBATZITAKO ARIKETAK²

1. ariketa. 500 K-ean erreazio bimolekular baten abiadura 400 K-ean baino hamar aldiz handiago da.

Kalkulatu aktibazio-energia (E):

a) Arrhenius-en ekuazioa erabilia.

b) Talken teoria erabilia.

Erantzuna:

a) Arrhenius-en arabera, $k = k_o \cdot e^{-E/RT}$

eta erreazioa bimolekularra denean:

$$-r_a = k \cdot C_a^2 \quad \text{Orduan:}$$

$$\text{A } T_1 = 400 \text{ K:} \quad (-r_a)_1 = k_o \cdot e^{-E/RT_1} \cdot C_a^2$$

$$\text{A } T_2 = 500 \text{ K:} \quad (-r_a)_2 = k_o \cdot e^{-E/RT_2} \cdot C_a^2$$

Logaritmoak ipiniz:

$$\ln(-r_a)_1 = \ln k_o - \frac{E}{RT_1} + 2 \ln C_a$$

² Ebatzitako problematako batzuk lan honetatik ateratakoak dira: O. PÉREZ BÁEZ, Sebastian; GÓMEZ GOTOR, Antonio. Problemas y cuestiones en Ingeniería de las Reacciones Químicas, Biblioteca Técnica Universitaria. Madrid: Bellisco. 1998. 374 orrialde. ISBN: 84-93.002-3-X.

$$\ln(-r_a)_2 = \ln k_o - \frac{E}{RT_2} + 2 \ln C_a$$

Bi adierazpenen kenketa eginez:

$$\ln \frac{(-r_a)_1}{(-r_a)_2} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

non

$$\frac{(-r_a)_1}{(-r_a)_2} = 0.1$$

Ondorioz:

$$\ln 0.1 = \frac{E}{R} \left(\frac{400 - 500}{400 \cdot 500} \right)$$

Eta ebatziz:

$$E = 9200 \frac{\text{kal}}{\text{mol g}}$$

b) Talken teoriaren arabera:

$$k = k_o \cdot T^{1/2} \cdot e^{-E/RT}$$

Ondorioz:

$$A \ T_1 = 400 \text{ K} \quad (-r_a)_1 = k_o T_1^{1/2} e^{-E/RT_1} C_a^2$$

$$\text{A } T_2 = 500 \text{ K} \quad (-r_a)_2 = k_o T_2^{1/2} e^{-E/RT_2} C_a^2$$

Logaritmoak ipiniz:

$$\ln(-r_a)_1 = \ln k_o + \frac{1}{2} \ln T_1 - \frac{E}{RT_1} + 2 \ln C_a$$

$$\ln(-r_a)_2 = \ln k_o + \frac{1}{2} \ln T_2 - \frac{E}{RT_2} + 2 \ln C_a$$

Kenketa eginez:

$$\ln \frac{(-r_a)_1}{(-r_a)_2} = \frac{1}{2} \ln \frac{T_1}{T_2} + \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Datuak ordeztuz:

$$\ln 0.1 = \frac{1}{2} \ln \frac{400}{500} + \frac{E}{R} \left(\frac{1}{500} - \frac{1}{400} \right)$$

Eta ebatziz:

$$E = 8756 \frac{\text{kal}}{\text{mol g}}$$

2. ariketa. Demagun NO₂-aren deskonposaketa-erreakzioa dugula (bigarren ordenakoa da), non, Bodestein-en datuen artean, tenperatura desberdinetan abiadura-konstanteak hartzen dituen balioak honako hauek baitira:

| T(K) | k (cm ³ /mol*s) |
|-------|----------------------------|
| 592 | 522 |
| 603.2 | 755 |
| 627 | 1700 |
| 653.2 | 4020 |
| 656 | 5000 |

Kalkulatu “faktore aurre-esponentziala” eta aktibazio-energia.

Erantzuna:

Arrhenius-en arabera:

$$k = k_o \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

Logaritmoak ipintzen badira:

$$\ln k = \ln k_o - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Azkenik, ln k parametroa (1/T)·10⁻³-rekiko irudikatuz, zuzenaren maldaren bidez E/R-ren balioa lortuko da, betiere datu esperimentalak erabilitako ereduarekin bat datozela joz.

| T (K) | K (cm ³ /mol*s) | 1/T·10 ⁻³ (K ⁻¹) | ln k |
|-------|-------------------------------|--|------|
| 592 | 522 | 3.69 | 6.26 |
| 603.2 | 755 | 3.66 | 6.63 |
| 627 | 1700 | 3.60 | 7.44 |
| 653.2 | 4020 | 3.54 | 8.3 |
| 656 | 5000 | 3.52 | 8.52 |

Lortutako maldaren balioa da:

$$m = -\frac{E}{R} = \frac{8.52 - 6.26}{(1.52 - 1.69)10^{-3}} = -13294$$

Orduan:

$$E = 13294 \cdot 1.987 = 26415 \text{ kal/molg}$$

3. ariketa. Kalkulatu bolumen-aldaketaren ehunekoa erreakzio hauentzat, zeinetan presio eta tenperatura-baldintzak konstante mantenduko baitira.

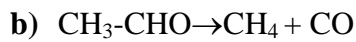
- Hidrogenoa eta Iodoa dituen nahaste ekimolekular batetik abiatuta, hidrogeno ioduroa lortzen da, hidrogenoaren konbertsioa % 40koa izanik.**
- Konposizioan % 60 azetaldehido eta % 40 inerte dituen hasierako nahaste batetik abiatuta, metanoa eta karbono monoxidoa ekoizten dira, azetaldehidoaren konbertsioa % 90ekoa izanik.**
- Erreakzioa etil-azetatoaren saponifikazioa da (fase likidoan). Elikaduran, sodio hidroxidoaren eta etil-azetatoaren ehunekoak ekimolekularrak dira. Kalkulatu bolumen-aldaketa, sodio hidroxidoaren konbertsioa % 50ekoa izanik.**

Erantzuna:

$$\text{a) } q = q_0(1 + \varepsilon x)$$

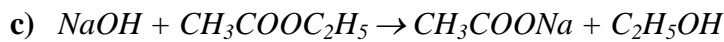
$$\text{non } \varepsilon = 0 \quad \text{eta} \quad q = q_0$$

Ondorioz, bolumen-aldaketaren ehunekoa % 0 da.



$$q = q_0(1 + \varepsilon x) = q_0(1 + 0.6 \cdot x) = 3.54 q_0$$

Ondorioz, bolumen-aldaketa % 54koa da.



Kasu honetan $\varepsilon = 0$, eta, ondorioz, bolumen-aldaketa ere % 0koa da.

4. ariketa. 610 K-ean 1 atm-ko presiopean, $2A \rightarrow B$ erreakzio itzulgarri eta elementalaren ekuazio zinetikoa hau da: $-r = k_1 P_a^2 - k_2 P_b$, non

$$k_1 = 10^{-3} \text{ mol}/(\text{l} \cdot \text{atm}^2 \cdot \text{h})$$

$$k_2 = 0.5 \text{ atm}^{-1}$$

Jarri ekuazio zinetikoaren adierazpena kontzentrazioen funtziopean.

Erantzuna:

Hasteko:

$$k_1 = 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}\cdot\text{atm}^2\cdot\text{h}} \cdot (0.082\cdot 610)^2 = 2.5 \frac{\text{l}}{\text{mol}\cdot\text{h}}$$

non:

$$k_e = k_p (RT)^{-\Delta n} = 0.5 \text{ atm}^{-1} (50) = 25 \frac{\text{l}}{\text{mol}}$$

Ondorioz:

$$k_e = \frac{k_1}{k_2}$$

k_2 askatuz:

$$k_2 = \frac{k_1}{k_e} = \frac{2.5}{25} = 0.1 \text{ h}^{-1}$$

Abiaduraren adierazpena honela geratuko da:

$$-r_a = 2.5 \frac{\text{l}}{\text{mol}\cdot\text{h}} C_a^2 - 0.1 \text{ h}^{-1} C_b$$

5. ariketa. Erreaktiboaren kontzentrazioa bikoizten denean, erreakzio-abiadura hirukoiztu egiten da. Kalkulatu erreakzio-ordena.

Erantzuna:

Kontzentrazioa aldatu aurretik, abiadura honela idazten da:

$$-r_1 = kC_{a1}^n \quad \text{Eta kontzentrazioa aldatu ondoren:}$$

$$-r_2 = kC_{a2}^n$$

Gainera, $C_{a2} = 2C_{a1}$ denez

eta $-r_2 = 3r_1$ izanik,

$$-r_1 = kC_{a1}^n$$

$$-3r_1 = k(2C_{a1}^n)^n$$

Eta zatiketa eginez:

$$\frac{1}{3} = \left(\frac{1}{2}\right)^n \rightarrow n = \frac{\ln 3}{\ln 2} = 1.6$$

6. ariketa. 1100 K-ean, n-nonano konposatuaren “krakeo termikoa” (deskonposaketa-prozesu bat da) 1000 K-ean baino 20 aldiz azkarragoa da. Kalkulatu aktibazio-energia.

Erantzuna:

$$\text{Arrhenius-en arabera : } k = k_o \cdot e^{-E/RT}$$

$$T_1 = 1000 \text{ K} \quad \text{denean, } k_1 = k_o \cdot e^{-E/RT_1}$$

$$T_2 = 1100 \text{ K} \quad \text{denean,} \quad k_2 = k_o \cdot e^{-E/RT_2}$$

Bi adierazpenak zatitzen badira:

$$\frac{k_1}{k_2} = \exp\left[-\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right]$$

Logaritmo nepertarrak hartuz:

$$\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = -\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\text{non } k_2 = 20 k_1$$

$$\text{eta } R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

Balio horiek ordeztuz eta aktibazio-energiaren balioa askatuz:

$$E = 274 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

7. ariketa. Arau enpiriko batek zera dio: “Tenperatura 10° igotzen denean, erreazio-abiadura bikoiztu egiten da”. Orduan, tenperatura 25°-koa denean, zenbatekoa da aktibazio-energia?

Erantzuna:

Abiaduraren adierazpena honako hau da:

$$-r_a = kC_a C_b = k_o \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) C_a C_b$$

Logaritmoak ipiniz:

$$\ln(-r_a)_1 = \ln k_o + \ln C_a + \ln C_b - \frac{E}{RT_1}$$

eta

$$\ln(-r_a)_2 = \ln k_o + \ln C_a + \ln C_b - \frac{E}{RT_2}$$

Kenketa eginez:

$$\ln \frac{(-r_a)_2}{(-r_a)_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

non

$$T_2 - T_1 = \Delta T \quad \rightarrow \quad T_2 = T_1 + \Delta T$$

$$E = R \ln \frac{(-r_a)_2}{(-r_a)_1} \cdot \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} = R \ln \frac{(-r_a)_2}{(-r_a)_1} \cdot \frac{(T_1 + \Delta T) T_1}{\Delta T}$$

$$E = 1.98 \cdot \ln 2 \cdot \left(1 + \frac{298}{10} \right) \cdot 298 = 12600 \text{ kal/molg}$$

8. ariketa. Erreaktore ez-jarraitu batean, M izeneko errektibo bat deskonposatu egiten da, erreakzioaren ordena lehenengoa izanik. Lau minuturen ondoren, lortutako konbertsioa % 60koa da. Zenbat denbora gehiago behar da konbertsioa % 80koa izateko?

Erantzuna:

Erreaktore ez-jarraitu batean, zinetika lehenengo ordenakoa denean:

$$\ln \frac{C_o}{C} = kt$$

t = 4 minutu eta x = 0.6 denean:

$$k = \frac{1}{4} \ln \frac{C_o}{C_o(1-0.6)} = 0.229 \text{ min}^{-1}$$

Konbertsioa % 80koa izateko, ekuazioa transformatu egiten da:

$$\frac{dC}{C} = -kdt$$

$$\int_{C_o}^C \frac{dC}{C} = -\int_0^t kdt \quad ; \quad \ln \frac{C}{C_o} = -k\Delta t$$

$$\Delta t = \frac{1}{k} \ln \frac{C_o(1-x_1)}{C_o(1-x_2)} \quad ; \quad \Delta t = \frac{1}{0.229} \ln \frac{(1-0.6)}{(1-0.8)}$$

$$\Delta t = 3 \text{ minutu}$$

9. ariketa. $R = K_p \cdot P^2$ ekuazio zinetikoari dagokionez, abiadura mollb/(min·ft³) unitatetan dago, P atm-tan adierazia dago eta $k_c = 5 \cdot 10^{-4}$ ft³/(min·mollb) da. Bestalde, tenperatua 600 K-ekoa da. Kalkulatu K_p mollb/(min·m³·atm) unitatetan.

Erantzuna:

Ekuazio zinetikoa bigarren ordenakoa denez:

$$K_p = \frac{k_c}{(RT)^2}$$

$$K_p = 5 \cdot 10^{-4} \frac{ft^3}{(min \cdot mollb)} \cdot \frac{0.0283 m^3}{1 ft^3} \cdot \frac{1 mollb}{453.3 molg} \cdot \frac{1}{\left(82.05 \cdot 10^{-6} \cdot 600 \cdot \frac{m^3 \cdot atm}{molg}\right)}$$

$$K_p = 1.29 \cdot 10^{-5} \frac{molg}{min \cdot h \cdot atm}$$

10. ariketa. Erreakzio baten ekuazio zinetikoa $-r_a = 0.005 \cdot C_a^2 \text{ mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{min})$ da. Kalkulatu abiadura-konstantearen balioa eta unitateak, kontzentrazioa mol/l-tan eta denbora ordutan adieraziz.

Erantzuna:

Abiadura-unitate horiekin: $k_c = 0.005 \frac{cm^3}{mol \cdot min}$

Bestalde, bolumena litrotan eta denbora ordutan adierazita:

$$k_c = 0.005 \frac{cm^3}{mol \cdot min} \cdot \frac{60 min}{1h} \cdot \frac{1l}{10^3 cm^3}$$

$$k_c = 0.0003 \frac{l}{mol \cdot h}$$

11. ariketa.

a) Erreakzio bat homogeneoa denean, zein da erreakzio-abiaduraren definizioa?

- b) Erreakzio homogeneoetan, erreakzio-abiadura dC_a/dt al da beti? Azaldu zergatik.
- c) Erreaktore ez-jarraitu batean, kontzentrazio-denbora datuetatik abiatuta, nola kalkulatzen da erreakzio-abiadura?
- d) Aipa itzazu erreakzio kimiko batean bildutako datuen analisian erabiltzen diren bi metodo.
- e) Abiaduraren datuak aztertzen dituzten metodoen artean, zein dira metodo horien abantailak? Eta desabantailak?

Erantzuna:

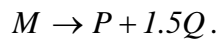
- a) Erreakzioaren eraginez, bolumen-unitate bakoitzeko gertatzen den mol-aldaketari erreakzio-abiadura deritzo. $-r_a = \frac{1}{V} \frac{dN_a}{dt}$
- b) Beti ez, bolumena konstante denean bakarrik.
- c) Kontzentrazio-denbora grafikoan, maldaren balioa erabilia.
- d) **Metodo diferentziala:** zuzenean forma deribagarria erabiltzen da, eta termino guztiak ebaluatzen dira.
Integralen bidezko metodoa: abiadura-ekuazio zehatz bat aukeratu eta, ondoren, integratu egiten da. Datu esperimentalak proposatutako ekuazioarekin alderatzen dira.
- e) Metodo diferentziala, adibidez, abiadura-ekuazio konplexuetan erabiltzen da, eta erreakzio-ordena eta abiadura-konstantea zuzenean lortzen dira. Maldak neurtzeko garaian, ordea, zehaztasun txikiagoa dauka. Bestalde, metodo integrala erabiltzen denean, abiadura-ekuazioa probatu egiten da, baina datuak alderatzeko beharrik gabe. Haren desabantaila da ekuazioz ekuazio probatu behar dela.

12. ariketa. $2M \rightarrow 2P + 3Q$ erreakzioa gas-fasean gertatzen da, T 80°C eta P 3 atm izanik. Bolumena konstantea da, eta erreaktorea, isotermikoa. Elikadura 1

mol M da (substantzia purua da). Presioa aldakorra dela jakinik (1 atm/s), kalkulatu Q.

Erantzuna:

Estekiometriari dagokionez, eta elikadura 1 mol M dela jakinik:



Bestalde, abiaduren arteko erlazioa hau da:

$$\frac{r_M}{-1} = \frac{r_P}{1} = \frac{r_Q}{1.5}$$

Orduan:

$$r_Q = -1.5 \cdot r_M = -1.5 \cdot \frac{1}{V} \frac{dN_M}{dt}$$

$$V = \frac{N_{M0} RT}{\pi} = \frac{1 \cdot 0.082 \cdot 353}{3} = 9.65 \text{ litro}$$

Eta bolumena konstante denez:

$$P = P_o \frac{N_t}{N_{to}}$$

non:

$$N_t = N_{to} + 2.5 \cdot (N_{M0} - N_M) = 2.5 - 1.5N_M$$

$$P = 3 \cdot \frac{2.5 - 1.5N_M}{1} = 7.5 - 4.5N_M$$

$$\frac{dN_M}{dt} = -\frac{1}{4.5} \cdot \frac{dP}{dt} = -\frac{1}{4.5} \cdot 1 = -\frac{1}{4.5} \frac{\text{molg}}{\text{l}\cdot\text{s}}$$

Eta r_Q -ren adierazpenean ordeztuz:

$$r_Q = -1.5 \cdot \frac{1}{9.65\text{l}} \left(-\frac{1}{4.5} \right) = 3.45 \cdot 10^{-3} \frac{\text{molg}}{\text{l}\cdot\text{s}}$$

13. ariketa. Trantsizio-egoeraren teoriatik abiatuta eta termodinamikari buruzko datu hauek jakinik, kalkulatu erreakzio molekulabakar horien abiadura-konstantea. Jo dezagun gasa ideala dela.

Datuak:

Metil-azido konposatuaren (CH_3N) deskonposaketa-erreakzioa

$$T = 500^\circ\text{K}$$

$$\Delta H = 42500 \text{ kal/molg}$$

$$\Delta S = 8.2 \text{ kal/molg K}$$

Dimetil eterraren (CHOCH) deskonposaketa-erreakzioa

$$T = 780^\circ\text{K}$$

$$\Delta H = 56900 \text{ kal/molg}$$

$$\Delta S = 2.5 \text{ kal/molg K}$$

Erantzuna:

Trantsizio-egoeraren teoriaren arabera, abiadura-konstantea honela adierazten da:

$$k_l = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta H^*}{RT}\right)$$

non:

$$h = \text{Planck-en konstantea} = 6.624 \cdot 10^{-27} \text{ erg}\cdot\text{s}$$

$$k_B = \text{Boltzman-en konstantea} = 3.380 \cdot 10^{-16} \text{ erg/K}$$

a) Balioak ordeztuz:

$$k_1 = \frac{1.38 \cdot 10^{-16}}{6.62 \cdot 10^{-27}} 500 \exp\left(\frac{8.2}{1.987} - \frac{42500}{1.987 \cdot 500}\right)$$

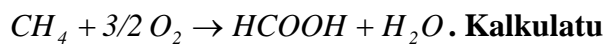
$$k_1 = 3.66 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

b)

$$k_1 = \frac{1.38 \cdot 10^{-16}}{6.62 \cdot 10^{-27}} 780 \exp\left(\frac{2.5}{1.987} - \frac{56900}{1.987 \cdot 780}\right)$$

$$k_1 = 6.5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

14. ariketa. Erreakzio hau homogeneoa da eta gas-fasean gertatzen da:



r_{CH_4} - ren eta r_{O_2} - ren arteko erlazioa.

Erantzuna:

Bi abiadura horien arteko erlazioa honako hau da:

$$\frac{r_{\text{CH}_4}}{-1} = \frac{r_{\text{O}_2}}{-1.5} = \frac{r_{\text{HCOOH}}}{1} = \frac{r_{\text{H}_2\text{O}}}{1} \rightarrow r_{\text{CH}_4} = 1.5 r_{\text{O}_2}$$

15. ariketa. Erreaktore ez-jarraitu batean $A + B \rightarrow 8C$ erreakzioa gertatzen

da, abiadura-ekuazioa honako hau izanik:

$$-r_a = k_f C_a^2 C_b$$

- a) Jarri abiadura-ekuazioa konbertsioaren funtziopean.
 b) Kalkulatu erreakzioaren abiadura eta konbertsio-maila $V = 0.2 \text{ ft}^3$ denean.

Datuak:

$t = 0$ denean: A-ren molak = B-ren molak

Hasierako bolumena = 0.15 ft^3

$K = 3.0 \text{ (ft}^3/\text{mollb)s}$

Erreaktore barruan, bolumenaren eta presioaren arteko erlazioa hau da: $V = 0.1 P$, $V \text{ ft}^3$ -tan eta $P \text{ atm}$ -tan.

Sistemaren tenperatura (konstantea) = $140 \text{ }^\circ\text{F}$

Gasen konstantea = $0.73 \text{ ft}^3 \text{ atm/mol-lb }^\circ\text{R}$

Erantzuna:

Taula hau prestatu behar da:

| Espezia | Hasierako molak | Mol-aldaketak | Bukaerako molak |
|---------|-----------------|---------------|-----------------|
| A | N_{a0} | $-N_{a0} x$ | $N_{a0} (1-x)$ |
| B | N_{b0} | $-N_{a0} x$ | $N_{a0} (1-x)$ |
| C | 0 | $8N_{a0} x$ | $8N_{a0} x$ |

Azken zutabearen batuketa eginda, guztizko mol kopurua kalkulatzen da:

$$N_T = 2N_{a0} + 6N_{a0} x$$

Eskatutako kontzentrazioa honako hau da:

$$C_a = \frac{N_a}{V} = \frac{N_{ao}(1-x)}{q_o(1+\varepsilon \cdot x)} \cdot \frac{P}{P_o} \cdot \frac{T_o}{T} = C_{ao} \frac{(1-x)}{(1+\varepsilon \cdot x)} \cdot \frac{P}{P_o} \cdot \frac{T_o}{T}$$

Zenbait kalkulu eginda:

$$C_{ao} = y_{ao} C_{To} = y_{ao} \frac{P_o}{RT_o} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1.5}{0.73 \cdot 600} = 1.71 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mollb}}{\text{ft}^3}$$

$$q = q_o (1 + \varepsilon \cdot x) \cdot \frac{P_o}{P}$$

$$0.1P = 0.15 \cdot (1 + 3x) \cdot \frac{1.5}{P} \quad ; \quad P = 1.5 \cdot (1 + 3x)^{0.5}$$

$$C_a = 1.71 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1-x}{1+3x} \cdot \frac{1.5 \cdot (1+3x)^{0.5}}{1.5} = 1.71 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1-x}{(1+3x)^{0.5}}$$

non erreakzio-abiadura hau baita:

$$-r_a = k C_a^2 C_b = (1.71 \cdot 10^{-3})^2 \frac{(1-x)^2}{1+3x} \cdot 1.71 \cdot 10^{-3} \frac{1-x}{(1+3x)^{0.5}}$$

$$-r_a = 5.0 \cdot 10^{-9} \frac{(1-x)^3}{(1+3x)^{1.5}} \frac{\text{mollb}}{\text{ft}^3 \cdot \text{s}}$$

a) $V = 0.2 \text{ ft}^3$ denean:

$$0.2 = 0.15 \cdot (1 + 3x) \cdot \frac{1.5}{2} \quad ; \quad x = 0.26 \quad ; \quad x = \%26$$

$V = 0.2 \text{ ft}^3$ denean, presioaren balioa hau da:

$$P = \frac{0.2}{0.1} = 2 \text{ atm} \quad ; \quad P_o = \frac{V_o}{0.1} = \frac{0.15}{0.1} = 1.5 \text{ atm}$$

Era berean:

$$C_a = C_{ao} \frac{1-x}{1-\varepsilon \cdot x} \cdot \frac{P}{P_o} = 1.71 \cdot 10^{-3} \frac{2}{1.5} \cdot \frac{1-x}{1+3x} = 2.28 \cdot 10^{-3} \frac{1-x}{1+\varepsilon \cdot x}$$

$$C_b = 2.28 \cdot 10^{-3} \frac{1-x}{1+3x}$$

$$-r_a = (2.28 \cdot 10^{-3})^2 \left(\frac{1-x}{1+3x} \right)^2 \cdot 2.28 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1-x}{1+3x} = 8.59 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mollb}}{\text{ft}^3 \cdot \text{s}}$$

16. ariketa. Erreaktore ez-jarraitu batean (eta baldintza isotermikoak direla jakinik), demagun $A \rightarrow B + 2C$ erreakzioa gertatzen dela, non hasieran A osagaia bakarrik baitago. Guztizko presioaren datuak ditugu, hainbat denboratan hartuta. Kalkulatu, datu horietatik abiatuta, gas-fasean gertatzen den erreakzioaren ordena.

| t (min) | P (mmHg) |
|---------|----------|
| 0.0 | 7.50 |
| 4.61 | 13.50 |
| 5.72 | 14.50 |
| 8.60 | 16.50 |
| 12.60 | 18.50 |
| 15.43 | 19.50 |

Erantzuna:

Datuen analisirako metodo diferentziala erabiliko da, eta ekuazio zinetikoa α rdenakoa dela joko da. Abiaduraren adierazpena honela geratuko da:

$$-r_a = kC_a^\alpha$$

Erreaktore ideal eta ez-jarraitu baten kasuan, molen balantze orokorra honela adierazten da:

$$-\frac{dC_a}{dt} = r_a = kC_a^\alpha \quad \text{1. ekuazioa}$$

C_a parametroa guztizko presioaren (P_T) funtziopean ipiniz:

$$C_a = \frac{P_{T_0} - (P_T - P_{T_0})/\delta}{RT}$$

non δ = erreakzioan gertatzen den mol kopuruaren aldaketa erreaktorean elikatzen den A-ren mol bakoitzeko. Hau da:

$$\delta = 2+1-1 = 2$$

Ondorioz:

$$C_a = \frac{3P_{T_0} - P_T}{2RT}$$

Orduan:

$$\frac{dC_a}{dt} = \frac{-1}{2RT} \cdot \frac{dP_T}{dt}$$

Eta **3. ekuazioan** ordeztuz:

$$\frac{dP_T}{dt} = K'(3P_{T_0} - P_T)^\alpha$$

non

$$K' = \frac{k}{(2RT)^{\alpha-1}}$$

Logaritmoak ipiniz:

$$\ln\left(\frac{dP_T}{dt}\right) = \alpha \cdot \ln(3P_{T_0} - P_T) + \ln K' \quad \text{2. ekuazioa}$$

Log-log paper mota batean, $\ln(dP_T/dt)$ parametroa

$\ln(3P_{T_0}-P_T)$ -rekiko irudikatuz (ikus beheko taula), datu esperimentalek zuzen baten ekuazioa betetzen dutela egiaztatzen da. Eta malda neurtuz:

$$\alpha = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{4,6}{4,4} = 1,03$$

| T min | PT mmHg | $\Delta P_T / \Delta t$ mmHg/min | dPT/dt mmHg/min | 3PT ₀ - PT mmHg |
|----------|------------|-------------------------------------|--------------------|----------------------------------|
| 0 | 7.5 | | 3.61 | 15 |
| 4.61 | 13.50 | 3.30 | 0.95 | 9 |
| 5.72 | 14.50 | 0.90 | 0.82 | 8 |
| 8.60 | 16.50 | 0.70 | 0.60 | 6 |
| 12.60 | 18.50 | 0.50 | 0.40 | 4 |
| 15.43 | 19.50 | 0.35 | 0.30 | 3 |

K'-ren balioa kalkulatzeko, $3P_{T_0}-P_T = 4$ mmHg dela jotzen da, eta zuzenaren bidez $dP_T/dt = 0.4$ mmHg/min dela lortzen da. Azkenik, **2. ekuazioa** erabilia:

$$K' = \frac{dP_T/dt}{(3P_{T_0} - P_T)^\alpha} = \frac{0.4}{4} = 0.1 \text{ min}^{-1}$$

Ondorioz, ekuazio zinetikoa honela geratuko da:

$$-r_a = 0.1C_a$$

17. ariketa. Presioa konstante duen errektore ez-jarraitu batean, $A \rightarrow 3R$ erreakzioa gertatzen da, elikadura A purua izanik. Horrela, presioa 2 atm-koa denean, bolumena % 75 handitzen da 15 minuturen ostean. Alderantzizko kasuan, bolumena konstante mantentzen denean, erreakzio hau 2 atm-n gertatzen da (lehengo balio bera). Zenbat denbora pasatu beharko da presioa 3 atm-koa izan dadin?

Erantzuna:

Gasa ideala dela jotzen bada, erreakzionatzen duen nahastearen bolumena honela adieraziko da:

$$V = \frac{N_T RT}{P} = \frac{3N_o - 2N_a}{P} RT$$

$$\text{non: } N_T = N_r + N_a = 3 \cdot (N_o - N_a) + N_a = 3N_o - 2N_a$$

Hasieran, bolumena honela adierazten da:

$$V_o = \frac{N_o RT}{P}$$

Erreakzio-abiadura hau da:

$$r = k \cdot C_a$$

non:

$$C_a = \frac{N_a}{V} = \left(3N_o - \frac{PV}{RT} \right) \cdot \frac{1}{2V} = \frac{PV}{2VRT} \left(3 \frac{N_o RT}{PV} - 1 \right) \\ = \frac{P}{2RT} \left(3 \frac{V_o}{V} - 1 \right)$$

Gainera:

$$dN_a = -N_o \cdot dx$$

$$dN_a = \frac{-P}{2RT} dV$$

Biak konbinatuz:

$$dx = \frac{P}{2N_o RT} dV$$

Erreaktore ez-jarraituaren kasuan:

$$t = N_o \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{RV} = \frac{1}{k} \int_{V_o}^V \frac{dV}{3V_o - V}$$

Integratu ondoren:

$$kt = \ln \frac{2}{3 - V/V_o}$$

$$t = 15 \text{ min} \quad \text{denean, } V = 3.75 V_o, \text{ non } k = 0.031 \text{ min}^{-3}.$$

Bolumena konstantea denez:

$$P_t = \frac{N_T RT}{V} = \frac{3N_o - 2N_a}{V_o} RT = 3P_o - 2C_a RT$$

$$C_a = \frac{3P_o - P_t}{2RT}$$

$$dC_a = \frac{-dP_t}{2RT}$$

$$r = k \cdot C_a = \frac{k}{2RT} (3P_o - P_t)$$

Erreaktore ez-jarraituaren kasuan:

$$t = N_o \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{RV} = \frac{1}{k} \int_{P_o}^{P_t} \frac{dP_t}{(3P_o - P_t)}$$

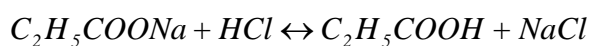
Integrala ebatziz:

$$t = \frac{1}{k} \ln \left(\frac{2P_o}{3P_o - P_t} \right)$$

$k = 0.031 \text{ min}^{-1}$ denean: $P_o = 2 \text{ atm}$; $P_t = 3 \text{ atm}$.

Orduan: $t = 9.28 \text{ min}$

18. ariketa. Azido propionikoaren (C_2H_5COONa) ekoizpenari dagokion etapa batean, sodioa duen ur-disoluzio bat azidotu egiten da (azidoago bihurtu):



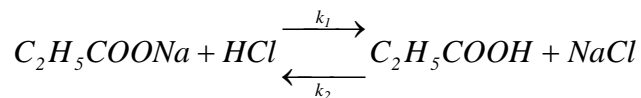
Erreakzioa bigarren ordenakoa da. Laborategian, erreakzio-abiadura kalkulatzeko, erreakzionatzen duen dierantzunaren 10 cm^3 -ko laginak hainbat denbora-tartetan hartzen dira. Aldi berean, erreakzionatu gabe geratu den HCl-a 0.515 N den NaOH disoluzio batekin neutralizatzen da. Temperatura $50 \text{ }^\circ\text{C}$ -koa da, eta HCl eta $\text{C}_2\text{H}_5\text{COONa}$ osagaien hasierako molak berdinak dira. Datuak honako hauek dira:

| | | | | | | |
|-------------------------------|------|------|------|------|------|----------|
| t(min) | 0 | 10 | 20 | 30 | 50 | ∞ |
| NaOH beharrezko cm^3 | 52.5 | 32.1 | 23.5 | 18.9 | 14.4 | 10.5 |

Kalkulatu erreaktore ez-jarraituaren bolumena, azido propionikoaren ekoizpena 454000 g/h izanik. Erreaktorea bete eta $50 \text{ }^\circ\text{C}$ -raino berotzeko, 20 minutu behar dira, eta beste 10 minutu, erreakzioaren produktuak ateratzeko eta hozteko. Sodio propionatoaren amaierako konbertsioa % 75ekoa da. Hasieran, erreaktore barruan kantitate hauek daude: $116224 \text{ g C}_2\text{H}_5\text{COONa}$ eta 44265 g HCl 378.5 l -tan. Erreakzionatzen duen nahastearen dentsitatea konstante mantentzen dela jotzen da, haren balioa 1187 g/l izanik.

Erantzuna:

Erreakzio nagusia hau da:



Dagokion zinetika hau da:

$$-r_a = k_1 C_a C_b - k_2 C_c C_d = k_1 \left[C_a C_b - \frac{1}{K_e} C_c C_d \right]$$

$$-r_a = k_I C_{ao}^2 \left[(I-x)(I-x) - \frac{I}{K_e} x^2 \right]$$

Diseinu-ekuazioa hau da:

$$t = C_{ao} \int_0^x \frac{dx}{-r_a} = \frac{I}{k_I C_{ao}} \int_0^x \frac{dx}{(I-x)^2 - \frac{I}{K_e} x^2} = \frac{I}{k_I C_{ao}} \int_0^x \frac{dx}{\varepsilon \cdot x^2 - 2x + I}$$

Bigarren mailako ekuazioa ebatzi behar da:

$$x = \frac{2 \pm \sqrt{4-4\varepsilon}}{2\varepsilon} = \frac{1 \pm \sqrt{1-\varepsilon}}{\varepsilon} \rightarrow x_1 = P \quad y \quad x_2 = q$$

$$\varepsilon = I - \frac{I}{K_e}$$

$1 > \varepsilon$ betetzen denez, integralaren erantzuna hau da:

$$t \cdot k_I C_{ao} = \frac{I}{\varepsilon(P-q)} \ln \left(\frac{P}{q} - \frac{x-P}{x-q} \right)$$

$$t = \frac{I}{2k_I C_{ao} \sqrt{1-\varepsilon}} \ln \left(\frac{1 - (1 - \sqrt{1-\varepsilon})x}{1 - (1 + \sqrt{1-\varepsilon})x} \right)$$

Oreka-egoeran:

$$K_e = \frac{C_{ce} C_{de}}{C_{ae} C_{be}} = \frac{C_{ce}^2}{C_{ae}^2}$$

Denbora infinitua denean:

$$C_{ae} = \frac{10.5 \text{ ml disoluzio}}{10 \text{ ml disoluzio}} \cdot \frac{0.515 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ l disoluzio}} = 0.54 \frac{\text{mol g}}{\text{l}}$$

$$C_{ao} = \frac{52.5 \text{ ml disoluzio}}{10 \text{ ml disoluzio}} \cdot \frac{0.515 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ l disoluzio}} = 2.7 \frac{\text{mol g}}{\text{l}}$$

$$C_{ce} = C_{ao} - C_{ae} = 2.7 - 0.54 = 2.16 \frac{\text{mol g}}{\text{l}}$$

$$K_e = \frac{C_{ce}^2}{C_{ae}^2} = \frac{2.16^2}{0.54^2} = 16$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{1}{K_e} = 1 - \frac{1}{16} = \frac{15}{16} = 0.9375$$

Balioak ordeztuz:

$$t = \frac{1}{2k_1 2.7 \sqrt{1-0.9375}} \ln \frac{1 - (1 - \sqrt{1-0.9375})x}{1 - (1 + \sqrt{1-0.9375})x}$$

$$k_1 = \frac{1}{1.35t} \ln \left(\frac{1-0.75x}{1-1.25x} \right)$$

t -ri balioak emanaz, taula hau egin daiteke:

| | | | | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|
| t(min) | 10 | 20 | 30 | 50 |
| x | 0.389 | 0.552 | 0.640 | 0.725 |
| K·102 (l/mol min) | 2.37 | 2.36 | 2.36 | 2.34 |

Ondorioz, k -ren batez besteko balioa hau da:

$$k = 2.36 \cdot 10^{-2} \frac{l}{mol \cdot min}$$

Eta 378.5 litro daudela joz:

$$C_{ao} = \frac{116224 \text{ g}}{378.5 \text{ l}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{96.1 \text{ g}} = 3.20 \text{ mol/l}$$

$$C_{bo} = \frac{44265 \text{ g}}{378.5 \text{ l}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{36.5 \text{ g}} = 3.20 \text{ mol/l}$$

$$t = \frac{1}{2 \cdot 2.36 \cdot 10^{-2} \cdot 3.20 \sqrt{1 - \frac{15}{16}}} \ln \frac{1 - 0.75 \cdot 0.75}{1 - 1.25 \cdot 0.75} = 51.5 \text{ min}$$

Beharrezkoa den guztizko denbora = 53.5 + 20 + 10 = 83.5 min

378.5 litro daudenez, masa-fluxua honela kalkulatzen da:

$$\frac{116224 \text{ g}}{96.1 \text{ g/mol}} \cdot 0.75 \cdot \frac{74.84 \text{ g}}{\text{mol}} \cdot \frac{60}{81.1} = 50222.4 \text{ g/h}$$

Azkenik, 454000 gramo C_2H_5COOH ekoizteko, erreaktore ez-jarraituak izan behar duen bolumena kalkulatzen da:

$$454000 \frac{\text{g}}{\text{h}} \cdot \frac{378.5 \text{ l}}{50222.4 \frac{\text{g}}{\text{h}}} = 3421.6 \text{ l} \Rightarrow V = 3421.6 \text{ l}$$

19. ariketa. Erreaktore ez-jarraitu eta isoterma batean, aldi berean, $A \rightarrow R$ eta $A \rightarrow 2S$ lehenengo ordenako erreakzio-paraleloak gertatzen dira.

Erreakzioak hasi eta 50 minutura, A konposatuaren % 90 deskonposatua geratuko da, eta lortzen den produktuak, S-ren mol bakoitzeko, 9'1 mol R izango du. Hasieran A konposatua bakarrik dago. Kalkulatu k_1 eta k_2 .

Erantzuna:

$$r_a = r_{a1} + r_{a2} \Rightarrow \begin{cases} -r_{a1} = k_1 C_a \\ -r_{a2} = k_2 C_a \end{cases} \Rightarrow r_a = -(k_1 + k_2) C_a$$

Erreaktore ez-jarraituari mol-balantze bat aplikatuz:

$$r_a V = \frac{dN_a}{dt} \Rightarrow (k_1 + k_2) C_a = -\frac{1}{V} \frac{dN_a}{dt} \Rightarrow (k_1 + k_2) N_a = -\frac{dN_a}{dt}$$

Integratuz:

$$N_a = N_{a0} \cdot \exp[-(k_1 + k_2) \cdot t]$$

Edo bestela:

$$\ln(1-X) = -(k_1 + k_2) \cdot t$$

Adierazpena berrantolatuz:

$$k_1 + k_2 = \frac{-\ln(1-X)}{t} \Rightarrow k_1 + k_2 = \frac{-\ln(1-0.9)}{50} \\ \Rightarrow k_1 + k_2 = 0.046 \text{ min}^{-1}$$

Bigarren erlazioa sistema hau askatuz lortuko dugu:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dN_r}{dt} &= k_1 C_a \\ \frac{dN_s}{dt} &= 2k_2 C_a \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{dN_r}{dN_s} = \frac{k_1}{2k_2} \Rightarrow \frac{N_r - N_{r0}}{N_s - N_{s0}} = \frac{k_1}{2k_2}$$

$$\Rightarrow \frac{N_r}{N_s} = \frac{k_1}{2k_2} \Rightarrow 9.1 = \frac{k_1}{2k_2}$$

Azkenik, bi ekuazioko eta bi ezezaguneko sistema bat izango dugu:

$$k_1 + k_2 = 0.046$$

$$\frac{k_1}{k_2} = 18.2$$

Eta sistema ebatziz, k_1 -ren eta k_2 -ren balioak lortuko ditugu:

$$k_1 = 0.0437 \text{ min}^{-1}$$

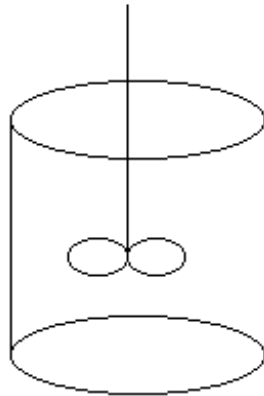
$$k_2 = 2.4 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

20. ariketa. A konposatu baten deskonposaketa ($A \rightarrow R + S$) gas-fasean gertatzen da. Erreakzioa errektore ez-jarraitu eta adiabatiko batean gertatzen bada, kalkulatu zenbat denbora beharko den, kontuan izanik A konposatuaren amaierako konbertsioa % 70ekoa dela. Hasierako operazio-baldintzak honako hauek dira:

- **Hasierako temperatura: $T_0 = 396 \text{ K}$**
- **Presio konstantea: $P_0 = 3 \text{ atm}$**
- **Hasierako bolumena: $V_0 = 0.65 \text{ m}^3$**
- **Erreakzioaren entalpia: $\Delta H = -1360 \text{ kcal/kmol}$**
- **Bero-ahalmenak:**

$$C_{p_a} = 28; C_{p_r} = 32; C_{p_s} = 15; \text{ kcal/kmol K}$$

- Konstante zinetikoa: $k = 10^{14} \exp(-13000/T) \text{ h}^{-1}$, T en K



P =Konstante
eta
Adiabatikoa

Erantzuna:

Bero-balantzea

$$N_{a0} = 60.052 \text{ mol}$$

$$T = T_o \int_0^{x_a} \frac{-\Delta H}{(1-X_a) \cdot C_{p_a} + X_a \cdot C_{p_r} + X_a \cdot C_{p_s}} dX_a$$

$$T = 423.82 \text{ K}$$

$$k = 10^{14} \exp\left(-\frac{13000}{T}\right) \text{ h}^{-1}$$

Datu horiek diseinu-ekuazioan ordeztzen badira:

$$t = \int_0^{X_a} \frac{1}{10^{14} \exp\left[-\frac{13000}{T_o + \frac{1500}{20} \ln\left(\frac{25 + 20X_a}{25}\right)}\right] \cdot (1 - X_a)} dX_a$$

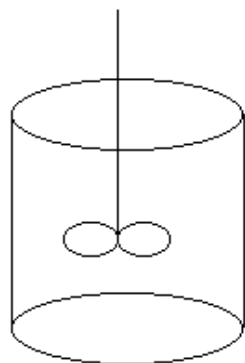
$$t = 0.66761 \text{ h}$$

$$t_{min} = t \cdot 60$$

$$t = 40.056 \text{ min}$$

23. ariketa. A konposatu baten deskonposaketa ($A \rightarrow R + S$) gas-fasean gertatzen da. Erreakzioa errektore ez-jarraitu eta adiabatiko batean gertatzen bada, kalkulatu zenbat denbora beharko den, kontuan izanik A konposatuaren amaierako konbertsioa % 60koa dela. Hasierako operazio-baldintzak hauek dira:

- Hasierako tenperatura: $T_o = 310 \text{ K}$
- Presio konstantea: $P_o = 5 \text{ atm}$
- Hasierako bolumena: $V_o = 0.5 \text{ m}^3$
- Erreakzioaren entalpia: $\Delta H = -1500 \text{ kkal/kmol}$
- Bero-ahalmenak:
 $C_{p_a} = 25; C_{p_r} = 25; C_{p_s} = 20; \text{ kkal/kmol K}$
- Konstante zinetikoa: $k = 10^{14} \exp(-1000/T) \text{ h}^{-1}$, T K-etan



P konstantea
eta
Adiabatikoa

Erantzuna:

Bero-balantzea

$$N_{a0} = 98.348 \text{ mol}$$

$$T = T_o \int_0^{x_a} \frac{-\Delta H}{(1 - X_a) \cdot Cp_a + X_a \cdot Cp_r + X_a \cdot Cps} dX_a$$

$$T = 399.403 \text{ K}$$

Integratutako bero-balantzea

$$T = T_o + \frac{1500}{20} \ln\left(\frac{25 + 20X_a}{25}\right) \quad T := T_o + \frac{1500}{20} \cdot \ln\left(\frac{25 + 20 \cdot X_a}{25}\right)$$

$$T = 399.403 \text{ K (irteerako tenperatura)}$$

$$k = 10^{14} \exp\left(-\frac{1000}{T}\right) h^{-1}$$

$$t = \int_0^{X_a} \frac{1}{10^{14} \exp\left(-\frac{1000}{T_o + \frac{1500}{20} \ln\left(\frac{25 + 20X_a}{25}\right)}\right) \cdot (1 - X_a)} dX_a$$

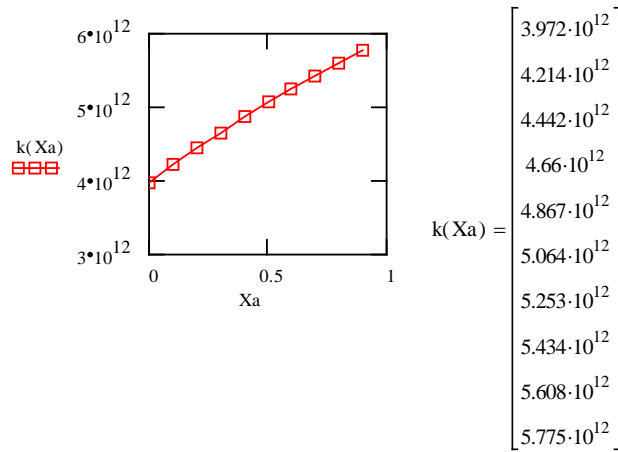
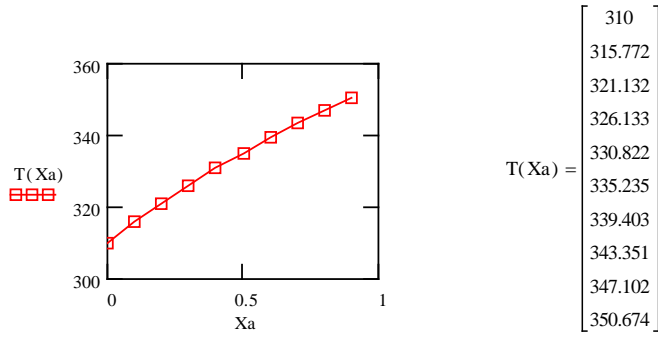
$$t = 1.9452 \cdot 10^{-13} h$$

Erreaktorean dauden aldagai batzuen profilak

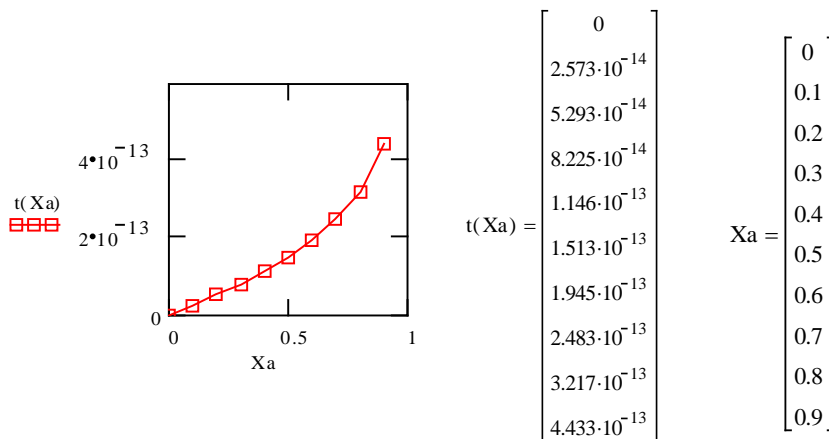
$$T(X_a) = T_o + \frac{1500}{20} \ln\left(\frac{25 + 20X_a}{25}\right)$$

$$k(X_a) = 10^{14} \exp\left(-\frac{1000}{T(X_a)}\right)$$

$X_a = 0, 0.1, \dots, 0.9$



$$t = \int_0^{X_a} \frac{1}{10^{14} \exp\left(-\frac{1000}{T_o + \frac{1500}{20} \ln\left(\frac{25 + 20X_a}{25}\right)}\right) \cdot (1 - X_a)} dX_a$$



BIBLIOGRAFIA

1. AREVALO MARTÍNEZ, Andrés. *Ingeniería del Reactor Químico* (1. liburukia). Madrilgo E.T.S.I.I.-ren argitalpen zerbitzua. 1982.
2. F. FROMENT, Gilbert; B. BISCHOFF, Kenneth. *Chemical Reactor Analysis and Design*. New York: John Willey & Sons. 1979. 765 orrialde. ISBN: 0471024473
3. F. RASE, Howard. *Chemical Reactor Design for Process Plants, Volume One: Principles and Techniques*. New York: John Willey & Sons, Inc. 1977. 393 orrialde. ISBN: 0-471-01891-0
4. SCOTT FOGLER, H. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. 2. edizioa. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall International, Inc. 1992. 838 orrialde. ISBN:0-13-253220-4
5. LEVENSPIEL, Octave. *Ingeniería de las Reacciones Químicas*. Barcelona: Reverté, S.A. 1986. 638 orrialde. ISBN: 84-291-7325-0
6. LEVENSPIEL, O. *El omnilibro de los reactores químicos*. Barcelona: Reverté, S.A. 1986. 695 orrialde. ISBN: 8429173366.
7. J. CARBERRY, James. *Ingeniería de las reacciones químicas y catalíticas*. Buenos Aires: Geminis S.R.L. 1980. 637 orrialde. ISBN: 0-07-009790-9.
8. M. SMITH, J. *Ingeniería de la Cinética Química*. México, D.F.: CECOSA. 1986. 774 orrialde. ISBN: 968-26-0628-4
9. O. PÉREZ BÁEZ, Sebastian; GÓMEZ GOTOR, Antonio. *Problemas y cuestiones en Ingeniería de las Reacciones Químicas, Biblioteca Técnica Universitaria*. Madrid: Bellisco. 1998. 374 orrialde. ISBN: 84-93.002-3-X.