eman ta zabal zazu

Universidad del País Vasco
Euskal Herriko Unibertsitatea

Erreaktore Kimikoak II. Erreaktore kimiko homogeneo jarraituen optimizazioa

Unai Iriarte Velasco

Jose Luis Ayastuy Arizti

EUSKARA ETA ELEANIZTASUNEKO ERREKTOREORDETZAREN SARE ARGITALPENA

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

eman ta zabal zazu

Universidad del País Vasco
Euskal Herriko Unibertsitatea

Egileak
Unai Iriarte Velasco
UPV/EHUko Farmazia Fakultatea, Ingeniaritza Kimikoa Saila
Unibertsitateko Ibibildea 7, 01006 Gasteiz
(+34) 94 501 30 30
Helbide elektronikoa: unai.iriarte@ehu.es

Jose Luis Ayastuy Arizti
UPV/EHUko Zientzia eta Teknologia Fakultatea, Ingeniaritza Kimikoa Saila
Sarriena Z/G, 48940 Leioa
(+34) 94 601 26 19
Helbide elektronikoa: joseluis.ayastuy@ehu.es

ISBN: 978-84-695-1717-8
Leioa, 2012ko urtarrila

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

AURKIBIDEA

SARRERA 1

1. GAIA: ERREAKTORE EGOKIENAREN HAUTAKETA ERREAKZIO BAKUNETARAKO 3

1.1 Hodi-formako eta tanga-formako erreaktoreen arteko konparazioa 3
1.2 Hodi-formako eta ondoz ondoko N tanga-formako erreaktore-sistemen arteko konparazioa 6
1.3 Hodi-formako eta birziklatzedun hodi-formako erreaktoreen arteko konparazioa 7
1.4 Elikadura-lehengaien kontzentrazioen arteko erlazioaren eragina hodi-formako erreaktorean 9
1.5 Elikadura-lehengaien kontzentrazioen arteko erlazioaren eragina tanga-formako erreaktorean 11
1.6 Erreakzio autokatalizatuak egiteko tamaina txikieneko erreaktore-sistema 11

2. GAIA: ERREAKTORE HAUTAKETA ERREAKZIO ANIZKOITZEKO SISTEMETAN 13

2.1 Etekina eta hautakortasun osoa 14
2.2 Ondoz ondoko erreakzioen azterketa 15
2.3 Hautakortasunaren analisia ondoz ondoko erreakzioetan 21
2.4 Aldi bereko erreakzioak 23
2.4.1 Erreakzio itzuelzin bimolekularrak 25
2.5 Hautakortasunaren araberako optimizazioa 27
2.6 Etekin osoa hainbat erreaktore-sistematarako 29
2.7 Hautakortasun diferentzialaren analisia zinetika ezezaguneko erreakzio-sistema batean 30

3. JARDUTE TENPERATURA HOBERENA 33

3.1 Tenperatura hoberena eta tenperatura-profil hoberena erreakzio bakunekin 42
3.1.1 Metodo grafikoak 44
3.1.2 Metodo analitikoa 48
3.2 Tenperatura hoberena eta tenperatura-profil hoberena erreakzio sortekin 51
3.2.1 Aldibereko erreakzioak 51
3.2.2 Ondoz ondoko erreakzioak 53
3.2.3 Aldibereko eta ondoz ondoko erreakzioen nahasteak 54
3.3 Tenperatura-profil hoberena industria-arloko erreaktore kimikoetan 55

4. ERREAKTORE JARRAITUAREN ERAGIKETA AUTOTERMIKOA 61

4.1 Energia-balantzea 62
4.1.1 Energia-balantzearen XA vs. T adierazpena 63
4.1.2 Energia-balantzearen Q vs. T adierazpena 66
4.2 Tanga-formako erreaktorearen jardute adiabatikoa 68

4.3 Tanga-formako erreaktorearen jardute ez adiabatikoa 72
4.4 Tanga-formako erreaktorearen jardute-baldintzen eragina..... 75
4.5 Erreakzio itzulgarriak tanga-formako erreaktorean..... 75
4.6 Hodi-formako erreaktore autotermikoa..... 79

5. GAIA: HODI-FORMAKO ERREAKTOREA: EREDUTIK DESBIDERATZEA..... 81
5.1 Jarioaren ezaugarritzea..... 82
5.2 E eta I funtzioak 84
5.3 Hodi-formako erreaktore laminarrean egoitza-denboren distribuzioa 89
5.4 Jario ez-idealerako parametro bakarreko ereduak..... 91
5.4.1 Ondoz ondoko tankeen eredua 91
5.4.2 Ardatzean zeharreko barreiatzearen eredua 93
5.4.3 Jarraipen-ekuazioaren ebazpena ardatzean barreiatzea dagoen sisteman 95
5.4.4 Erreaktorearen eraginkortasuna 98

6. BIBLIOGRAFIA.....101

IRUDIEN AURKIBIDEA

1.1 irudia. Lortutako bihurtze mailaren arabera tanga-formako eta hodi-formako erreaktoreek behar duten tamainaren arteko erlazioa. 5

1.2 irudia. Lortutako bihurtze mailaren arabera ondoz ondoko N tanga-formako erreaktore-sisteman eta hodi-formako erreaktore bakarrean behar diren tamainen arteko erlazioa. 7

1.3 irudia. Lortutako bihurtze mailaren arabera, birziklatzedun hodi-formako erreaktorean eta hodi-formako erreaktore bakarrean behar diren tamainen arteko erlazioa. 8

1.4 irudia. (a) Lortutako bihurtze mailaren arabera M-ren eragina tanga-formako erreaktorearen tamainan. (b) Lortutako bihurtze mailaren arabera M-ren eragina hodi-formako erreaktorearen (eta erreaktore ez-jarraituaren) tamainan. 10

1.5 irudia. A + R → 2R erreakzio autokatalizatuan ekuazio zinetikoaren adierazpena (adibidean, honako balio hauek erabili dira: k = $1{,}55\cdot10^{-3}$ l/mol·min; $C_{A,0}$ = 5 mol/l; $C_{R,0}$ = 0,15 mol/l). 12

2.1 irudia. Hodi-formako erreaktore batean A → R → S erreakzio monomolekularren joera: (A) kontzentrazioa vs. denbora-kurbak; (B) osagaien arteko kontzentrazio-erlazioa. 18

2.2 irudia. Nahaste perfektuzko erreaktore baten A → R → S erreakzio monomolekularren joera: (A) kontzentrazioa vs. denbora-kurbak; (B) osagaien arteko kontzentrazio-erlazioa. 19

2.3 irudia. (A) A → R → S ondoz ondoko erreakzioetan R-ren eta S-ren kontzentrazioren bilakaera hodi-formako (PFR) eta tanga-formako (CSTR) erreaktoreetan. (B) A-ren, R-ren eta S-ren kontzentrazioen arteko erlazioak. 20

2.4 irudia. Nahaste perfektuzko eta hodi-formako erreaktoreetan A → R → S erreakzio monomolekular baten R-rekiko etekin frakzionalaren bilakaera bihurtze mailarekin. 22

2.5 irudia. $n_2 < n_1$ eta $m_2 < m_1$ baldintzako erreakzio bimolekularrak egiteko aukerak. 26

2.6 irudia. $n_2 > n_1$ eta $m_2 > m_1$ baldintzako erreakzio bimolekularrak egiteko aukera aproposak. 26

2.7 irudia. $n_2 > n_1$ eta $m_2 < m_1$ baldintzako erreakzio bimolekularrak egiteko aukera aproposak. 27

2.8 irudia. φ_R vs. C_A adierazpen batzuen adibideak. 32

3.1 irudia. Orekako bihurtze maila tenperaturaren menpe, erreakzio itzulgarri endotermiko eta exotermikorako (erabilitako konstanteak 3.1 taulakoak dira). 36

3.2 irudia. Masa-balantzeak emandako XA vs. τ,T erlazioa erreakzio itzulezin baterako. A) hainbat tenperatura-baliotarako, B) hainbat τ baliotarako eta C) hainbat ($-r_A$) baliotarako. PFR-rako eta CSTR-rako eta ekuazio zinetikoa $(-r_A) = 2{,}11\cdot10^4 \cdot e^{\left(-\frac{2658{,}2}{T}\right)} \cdot C_A$ 39

3.3 irudia. Masa-balantzeak emandako X_A vs. T erlazioa erreakzio itzulgarri baterako. (A) hainbat τ baliotarako; (B) hainbat ($-r_A$) baliotarako. PFR-rako eta CSTR-rako. 41

3.4 irudia. Masa-balantzeak emandako $C_{Ao}/(-r_A)$ vs. X_A erlazioa hainbat T baliotarako: (A) erreakzio itzulezina ; (B) erreakzio itzulgarri exotermikoa; (C) erreakzio itzulgarri endotermikoa. 43

3.5 irudia. Lehen ordenako erreakzio itzulezin exotermiko baten ($-r_A$) vs. X_A erlazioa hainbat T baliotarako. 45

3.6 irudia. Lehen ordenako erreakzio baten ($-r_A$) vs. X_A erlazioa hainbat T baliotarako. (A) erreakzio itzulezin baterako; (B) erreakzio itzulgarri baterako. 46

3.7 irudia. Lehen ordenako erreakzio itzulezin baten ekuazio zinetikoa ($-r_A$) = f(T) eta tenperatura-profil hoberena. 47

3.8 irudia. Tenperatura hoberena erreaktorearen luzerarekin. 49

3.9 irudia. Tenperatura-profil hoberena erreaktorearen luzerarekin. (A) Tenperatura maximoaren mugatzea badago; (B) katalizatzailearen desaktibazioa badago. 51

3.10 irudia. Tenperatura-profil hoberena hurbilketa erreaktorearen luzerarekin $E_1 < E_2$ denean:. (A) aldibereko erreakzioak; (B) ondoz ondoko erreakzioak. 52

3.11 irudia. Amoniakoaren sintesi erreakzioan tenperatura-profil hoberenaren gauzatzea. 57

3.12 irudia. SO_3-ren sintesi-erreakzio exotermikoan tenperatura-profil hoberenaren gauzatzea. 58

3.13 irudia. Elikadura sakabanatutako erreaktore sorta. 58

3.14 irudia. Erreakzio endotermikoan tenperatura-profil hoberenaren gauzatzea. 59

4.1 irudia. Erreakzio-abiaduraren joatea hodi-formako erreaktore adiabatikoan. (A) Erreakzio exotermikoa; (B) Erreakzio endotermikoa. 61

4.2 irudia. Erreaktore mota ezberdinak bero-trukearekin. 63

4.3 irudia. Energia balantzearen irudikapen grafikoa. A) Erreakzio beroan eta inerteen eragina B) Elikadurako tenperaturaren eragina C) eta D) bero-trukearen eragina. 66

4.4 irudia. Erreakzio kimikoak xurgatutako beroa jardute-tenperaturarekiko (T_1). 68

4.5 irudia. Tanga-formako erreaktore adiabatikoan masa balantzeak emandako X_A vs T mendekotasuna. 69

4.6 irudia. Tanga-formako erreaktore adiabatikoan, masa- eta energia-balantzea. (X_A vs T mendekotasuna). 70

4.7 irudia. Tanga-formako erreaktore adiabatikoan masa- eta energia-balantzea. 72

4.8 irudia. Tanga-formako erreaktore autotermikoaren diseinua. (A) Masa- eta energia-balantzearen aldibereko ebazpena; (B) Denbora espazialaren zehaztapena. 74

4.9 irudia. Tanga-formako erreaktorean erreakzio itzulgarri baterako masa- eta energia-balantzeak emandako X_A vs. T mendekotasuna. 76

4.10 irudia. (A) X_A maximoa lortzeko estrategia; (B) Tamaina txikieneko erreaktorea izateko estrategia. 78

4.11 irudia. (A) Abiadura handiena ematen duen tenperaturaren kalkulua; (B) diseinu-ekuazioaren ebazpen grafikoa. 79

5.1. irudia. Erreaktore kimiko baten eskalak. 82

5.2 irudia. (A) mikrojariagaia (ezkerrean) eta makrojariagaia (eskuinean); (B) ontzi itxia (ezkerrean) eta ontzi irekia (eskuinean). 84

5.3 irudia. F eta C kurbak eredu desberdineko erreaktoreetan. 85

5.4 irudia. (A) Pultsu-formako aldaketa eta erantzuna; (B) maila-erako aldaketa eta erantzuna. 87

5.5 irudia. N-ren arabera E(θ) funtzioaren distribuzioa. 89

5.6. irudia. Hodi-formako erreaktore laminarrean abiaduren profila. 90

5.7. irudia. Ondoz ondoko N tanke-formako erreaktore sistemaren irteeran pultsu-formako aldaketaren erantzuna. 92

5.8 irudia. Ardatzean zeharreko barreiatzearen ereduaren eskema. 94
5.9 irudia. Barreiatze maila txikietan E(θ) vs. θ irudia. 96
5.10 irudia. Jarioaren propietateak (A) ontzi itxian; (B) ontzi irekian. 97
5.11 irudia. Barreiatze maila handietan E(θ) vs. θ irudia ontzi irekietarako. 98
5.12 irudia. n = 1 denean erreaktorearen tamaina kalkulatzeko nomograma P_e zenbaki desberdinetarako. 99

Erreaktore Kimikoak II. Erreaktore kimiko homogeneo jarraituen optimizazioa

SARRERA

Produktu bat ekoizteko edo lehengai bat eraldatzeko erreaktore kimikoa hautatzean, zenbait aukeraren artean erabaki behar da:

i. Jardutearen arabera: jarraitua edo ez-jarraitua.
ii. Nahaste motaren arabera: tanga-erakoa edo hodi-formakoa.
iii. Erreaktore kopuruaren arabera: bakarra edo sortak.
iv. Erreaktore sortaren egituraren arabera: ondoz ondokoak edo paraleloak.
v. Elikaduraren arabera: elikadura bakarra edo banatua.
vi. Bero-trukearen arabera: adiabatikoa edo ez-adiabatikoa.
vii. Birziklatzearen arabera: birziklatzeduna edo gabea.

Beste gai batzuk ere aztertu behar dira erreaktorea hautatu behar denean:

i. Faktore ekonomikoak: ekipoen kostua, eragiketa-kostuak eta ekipoen iraupena
ii. Ekoizte-faktoreak
iii. Ekoitzi nahi den produktuaren egoera: gasa ala likidoa den
iv. Ekoizpen maila
v. Eragiketaren segurtasuna: egonkortasuna eta kutsatze maila

Aurreko galdera guztiei erantzunez erreaktorearen hautaketa egin ondoren, hura diseinatu behar da, gutxieneko tamaina kalkulatzeko eta erreakzioan sor daitezkeen produktuen banaketa kalkulatzeko.

Erreakzio lehiakideak edo ondoz ondokoak gertatzen direnean, erreaktore-irteerako produktuen banaketa nabarmen alda daiteke erreaktore motaren eta jardutearen

arabera. Erreakzio bakunetan, ordea, produktuen arteko erlazioa finkoa da. Har dezagun erreakzio bakun hau:

$$A + 2B \rightleftarrows R + 2S + 3T$$

Sortutako R/S/T produktuek 1/2/3 mol erlazioa dute, tenperaturak edo erreaktore motak inolako eraginik ez dutela. Aldiz, erreakzio anizkoitzeko sistemetan, produktuen banaketa erabilitako erreaktorearen eta eragiketaren araberakoa da. Har dezagun beheko erreakzio anizkoitzeko sistema, eta azter dezagun R/S mol-banaketa erreaktore-irteeran: R-ren sortze-erreakzioa S-rena baino azkarragoa bada, R/S mol erlazioa handia izango da, baina alderantzizkoa gertatzen bada —hau da, S-ren sortze-abiadura R-rena baino handiagoa bada—, R/S mol erlazioa txikia izango da.

$$A \rightarrow R$$

$$A \rightarrow S$$

Lehen gaian, erreakzio bakunak egiteko erreaktore jarraitu egokiena hautatzeko jarraibideak azalduko dira, eta bigarren gaian, berriz, erreakzio anizkoitzak egiteko. Hirugarren gaian azalduko da eragiketa isotermikoa ez bada jardute-tenperatura egokienaren aukeraketa nola egiten den erreakzio bakun eta anizkoitzetarako. Laugarren gaian, jardute autotermikoa aztertzeko erabiltzen diren adierazpenak azalduko dira. Azkenik, ontzien barreneko jarioa ezaugarritzeko teknikak eta erreaktore baten eraginkortasuna aztertzeko erabiltzen diren bi eredu nagusiak bosgarren gaian landuko dira.

1. GAIA: ERREAKTORE EGOKIENAREN HAUTAKETA ERREAKZIO BAKUNETARAKO

Atal honetan, erreakzio bakunak egiteko erreaktore jarraituek behar duten gutxieneko tamaina aztertuko da, eta erreaktore mota guztien artean tamaina txikienekoa hobetsiko da. Bestelakorik esaten ez bada, A → R erreakzio bakuna erabiliko da azalpenetan, eta haren ekuazio zinetikoa $(-r_A) = k \cdot C_A^n$ formakoa dela hartuko da. Beraz, bihurtze mailaren araberako ekuazio zinetikoa honako hau da, tenperaturaren eta presioaren aldaketagatik bolumen-aldaketa arbuiatzen bada:

$$(-r_A) = k \cdot C_A^n = k \cdot \frac{C_{A,0}^n \cdot (1 - X_A)^n}{(1 + \varepsilon_A \cdot X_A)^n} \tag{1.1}$$

1.1 Hodi-formako eta tanga-formako erreaktoreen arteko konparazioa

Har dezagun isotermikoki jarduten duen erreaktore bat. Orduan, hodi-formako (HF) eta tanga-formako (NP) erreaktoreen diseinu-ekuazioak honako hauek dira:

HF:
$$\frac{V_{HF}}{Q_0} = \tau_{HF} = \frac{1}{k \cdot C_{A,0}^{n-1}} \cdot \int_{X_{A,0}}^{X_A} \frac{(1 + \varepsilon_A \cdot X_A)^n \cdot dX_A}{(1 - X_A)^n} \tag{1.2}$$

NP:
$$\frac{V_{NP}}{Q_0} = \tau_{NP} = \frac{(X_A - X_{A,0}) \cdot (1 + \varepsilon_A \cdot X_A)^n}{k \cdot C_{A,0}^{n-1} \cdot (1 - X_A)^n} \tag{1.3}$$

Bi erreaktoreen denbora espazialak konparatzeko bien diseinu-ekuazioen arteko zatiketa egiten bada, honako erlazio hau lortzen da:

$$\frac{\tau_{NP}}{\tau_{HF}} = \frac{\left[C_{A,0}^{n} \cdot V / F_{A,0} \right]_{NP}}{\left[C_{A,0}^{n} \cdot V / F_{A,0} \right]_{HF}} = \frac{\left[\frac{\left(X_A - X_{A,0} \right) \cdot \left(1 + \varepsilon_A \cdot X_A \right)^n}{\left(1 - X_A \right)^n} \right]}{\left[\int_{X_{A,0}}^{X_A} \frac{\left(1 + \varepsilon_A \cdot X_A \right)^n \cdot dX_A}{\left(1 - X_A \right)^n} \right]} \tag{1.4}$$

Adierazpen horrek bihurtze mailaren arabera eta ε_A eta erreakzio-ordenaren hainbat baliotarako bi erreaktore motek behar duten gutxieneko denbora espazialaren arteko erlazioa ematen du. Erreakzioan mol-aldaketarik gertatzen ez denerako ($\varepsilon_A = 0$), honako erlazio laburtu hau lortzen da:

$$\frac{\tau_{NP}}{\tau_{HF}} = \frac{\left[\frac{\left(X_A - X_{A,0} \right)}{\left(1 - X_A \right)^n} \right]}{\left[\int_{X_{A,0}}^{X_A} \frac{dX_A}{\left(1 - X_A \right)^n} \right]} \tag{1.5}$$

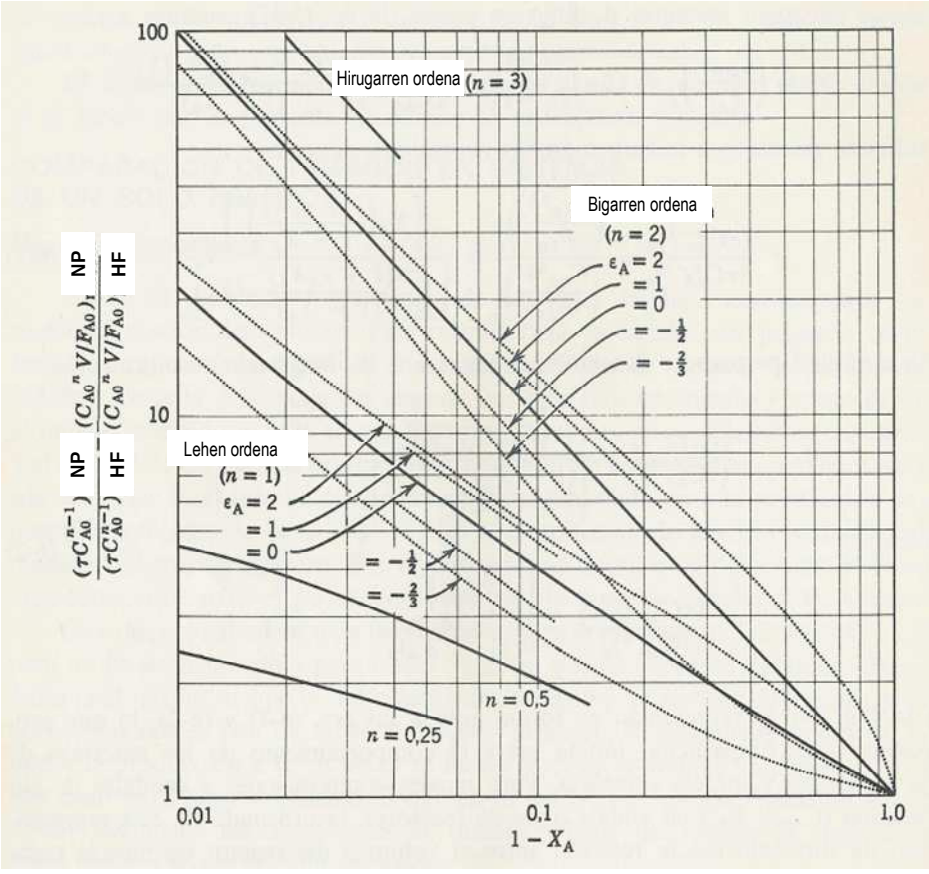
Konparazioa egitean elikaduraren konposizio ($C_{A,0}$) eta emari bolumetriko (Q_0) berdinak erabiltzen badira, denbora espazialen arteko erlazioa ez ezik, tamainen arteko erlazioa ere lortzen da:

$$\frac{V_{NP}}{V_{HF}} = \frac{\left[\frac{\left(X_A - X_{A,0} \right)}{\left(1 - X_A \right)^n} \right]}{\left[\int_{X_{A,0}}^{X_A} \frac{dX_A}{\left(1 - X_A \right)^n} \right]} \tag{1.6}$$

1.1. taulan adierazten dira ohiko ordenekin lortzen diren τ_{NP}/τ_{HF} erlazioaren adierazpen matematikoak, eta 1.1 irudian grafikoki kalkulatzeko nomograma adierazten da.

1.1 taula. Lortutako bihurtze mailaren arabera tanga-formako eta hodi-formako erreaktoreek behar duten tamainaren arteko erlazioa hainbat erreakzio-ordenatarako ($\varepsilon_A = 0$).

Erreakzio-ordena	τ_{NP}/τ_{HF}
0	1
1	$\left[\frac{(X_A - X_{A,0})}{(1-X_A)}\right] \Big/ \left[\ln\left(\frac{(1-X_{A,0})}{(1-X_A)}\right)\right]$
2	$\frac{(1-X_{A,0})}{(1-X_A)}$
≠ 1	$\left[\frac{(X_A - X_{A,0})}{(1-X_A)^n}\right] \Big/ \left(\frac{1}{n-1}\right)\cdot\left[\left((1-X_A)^{1-n} - (1-X_{A,0})^{1-n}\right)\right]$



1.1 irudia. Lortutako bihurtze mailaren arabera tanga-formako eta hodi-formako erreaktoreek behar duten tamainaren arteko erlazioa.

Erlazio horiek guztiak aztertzen badira, honako ondorio hauek lortzen dira:

a) n > 0 bada, $\tau_{HF} < \tau_{NP}$ da; hau da, hodi-formako erreaktorea hobesten da, bihurtze maila berdina emateko tamaina txikiagoa behar duelako, eta alderantziz: tamaina bereko erreaktoreekin, hodi-formakoan bihurtze maila handiagoa lortzen da.

b) n = 0 bada, bi erreaktore jarraitu idealek tamaina bera behar dute bihurtze maila bera emateko, eta alderantziz: tamaina bereko erreaktoreekin, bi erreaktoreetan, bihurtze maila bera lortzen da.

c) τ_{NP} / τ_{HF} erlazioa handiagoa da, n handitzen den heinean (X_A bereko).

d) τ_{NP} / τ_{HF} erlazioa handiagoa da, X_A handiagoa nahi den heinean (n bereko).

e) ε_A-ren eragina n-ren eragina baino ahulagoa da.

f) $\varepsilon_A > 0$ denean, τ_{NP} / τ_{HF} handiagoa da.

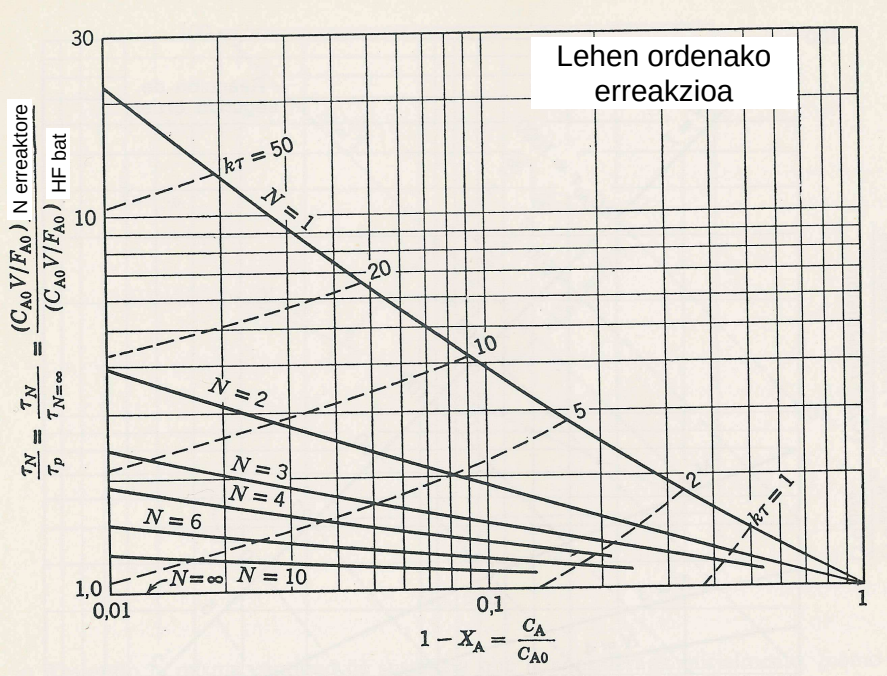
1.2 Hodi-formako eta ondoz ondoko N tanga-formako erreaktore-sistemen arteko konparazioa

Ondoz ondoko N erreaktore-tamaina berekoak badira eta denek tenperatura berean jarduten badute, isotermikoki, eta $\varepsilon_A = 0$ bada, 1.7 diseinu-ekuazioa lortzen da tanga-formako erreaktore sorta guztirako. Hodi-formako erreaktorearen diseinu-ekuazioa 1.8 da, n = 1 denean.

$$\tau_{NP,N} = \frac{N}{k} \cdot \left[\left(\frac{1}{1 - X_{A,N}} \right)^{\frac{1}{N}} - 1 \right] \tag{1.7}$$

$$\tau_{HF} = \frac{1}{k} \cdot \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1 - X_A)} \tag{1.8}$$

τ_{NP} / τ_{HF} erlazioari dagokionez, hura txikitu egiten da erreaktore kopurua handitzen den heinean, eta, N → ∞ hurbildu ahala, hodi-formako denbora espazialaren baliora gerturatzen da. Bestalde, denbora espazialaren murrizte handiena bigarren erreaktorea eranstean gertatzen da eta, erreaktore gehiago erantsi ahala, murrizte maila orduan eta txikiagoa da, 1.2 irudian ikus daitekeen bezala.



1.2 irudia. Lortutako bihurtze mailaren arabera ondoz ondoko N tanga-formako erreaktore-sisteman eta hodi-formako erreaktore bakarrean behar diren tamainen arteko erlazioa.

1.3 Hodi-formako eta birziklatzedun hodi-formako erreaktoreen arteko konparazioa

ε_A = 0 denerako erreakzio bakun isotermikoaren diseinu-ekuazioa birziklatzedun hodi-formako erreaktorean, honako hau da, erreakzio-ordenaren arabera:

n = 1:
$$k\cdot\tau_{HF,R} = (R+1)\cdot\ln\left(\frac{C_{A,0}+R\cdot C_A}{(R+1)\cdot C_A}\right) \tag{1.9}$$

n = 2: $$k \cdot C_{A,0} \cdot \tau_{HF,R} = (R+1) \cdot \frac{C_{A,0}}{C_A} \cdot \left(\frac{C_{A,0} - C_A}{C_{A,0} + R \cdot C_A} \right) \quad (1.10)$$

Birziklatzerik gabeko hodi-formako erreaktorearen diseinu-ekuazioa 1.11 da.

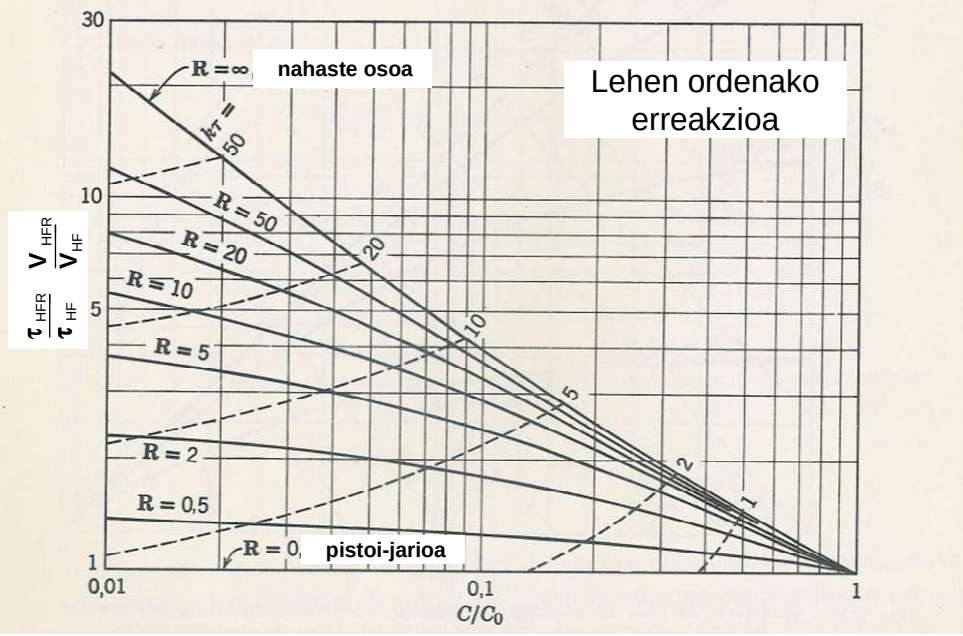
$$k \cdot C_{A,0} \cdot \tau_{HF} = \left(\frac{C_{A,0}}{C_A} - 1 \right) \quad (1.11)$$

$\tau_{HF,R}$ / τ_{HF} erlazioari dagokionez, honako hau ondoriozta daiteke 1.3 iruditik:

a) Bihurtze maila handitu ahala, $\tau_{HF,R}$ / τ_{HF} erlazioa handitu egiten dela, edozein birziklatze-erlaziotarako (R).

b) Bihurtze maila berdina lortzeko R handitu ahala, $\tau_{HF,R}$ / τ_{HF} erlazioa handitu egiten dela.

c) R = 0 denean, $\tau_{HF,R}$ / τ_{HF} = 1 dela.



1.3 irudia. Lortutako bihurtze mailaren arabera, birziklatzedun hodi-formako erreaktorean eta hodi-formako erreaktore bakarrean behar diren tamainen arteko erlazioa.

1.4 Elikadura-lehengaien kontzentrazioen arteko erlazioaren eragina hodi-formako erreaktorean

Har dezagun erreakzio bimolekular hau $\varepsilon_A = 0$ denerako:

$$A + B \rightarrow R \tag{1.12}$$

Eta eman dezagun haren ekuazio zinetikoa lehen ordenakoa dela A-rekiko eta B-rekiko:

$$(-r_A) = k \cdot C_A \cdot C_B \tag{1.13}$$

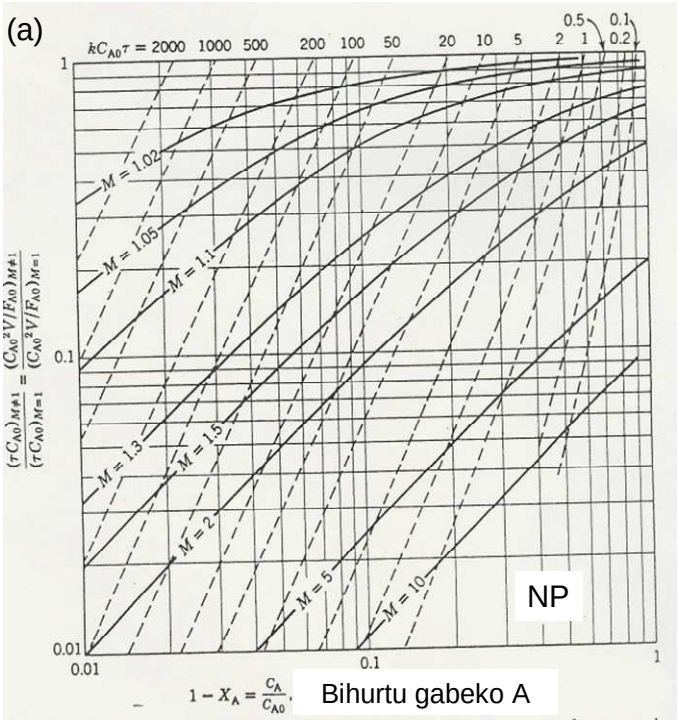
$C_{B,0}/C_{A,0}$ = M deitzen bada, azter dezagun M-ren eragina hodi-formako erreaktore isotermikoaren tamainan bihurtze maila jakin bat lortzeko. Ohart gaitezen M dela B lehengaiaren soberakin maila. Hala, M = 1 denean 2. ordenako erreaktibo bakarreko erreakzio gisa aztertu behar da. M guztietarako lortzen diren adierazpenak honako hauek dira:

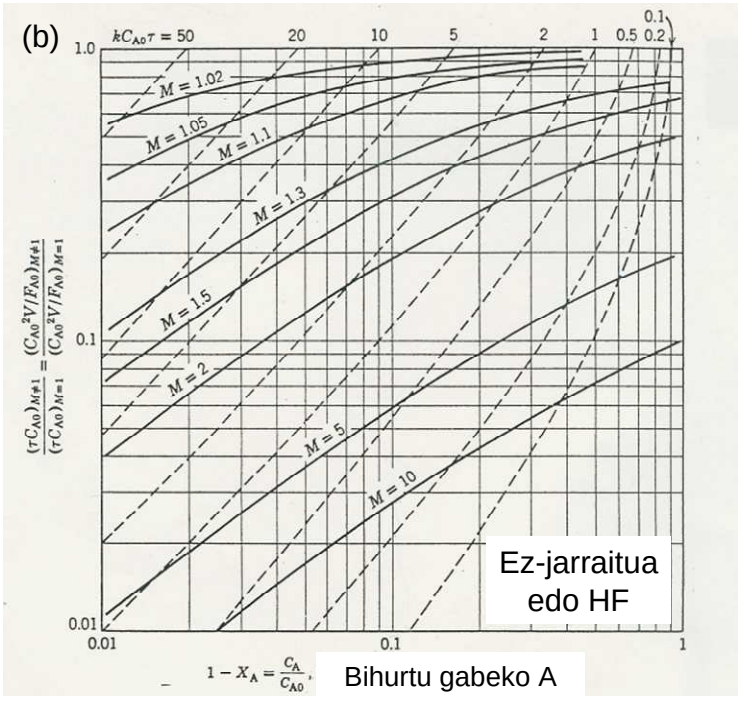
M = 1:
$$k \cdot C_{A,0} \cdot \tau_{HF,M=1} = \frac{X_A}{(1 - X_A)} \tag{1.14}$$

M ≠ 1:
$$k \cdot C_{A,0} \cdot \tau_{HF,M\neq 1} = \left(\frac{1}{M-1}\right) \cdot \ln\left(\frac{M - X_A}{M \cdot (1 - X_A)}\right) \tag{1.15}$$

$\tau_{HF,M=1}/\tau_{HF,M=1}$ erlazioa kalkulatzen bada, honako joera hauek erakusten ditu, *1.4* irudian ikusten den bezala:

i. Bihurtze maila handitu ahala, $\tau_{HF,M\neq1}$ / $\tau_{HF,M=1}$ erlazioa txikitu egiten da M finko baterako.
ii. Bihurtze maila berdina lortzeko, $\tau_{HF,M\neq1}$ / $\tau_{HF,M=1}$ erlazioa txikitu egiten da M handitu ahala.
iii. M-ren eragina nabarmenagoa da bihurtze maila handitu ahala.
iv. M > 1 denean, $\tau_{HF,M\neq1}$ / $\tau_{HF,M=1}$ < 1 da, eta M zenbat eta handiagoa izan, orduan eta txikiagoa da $\tau_{HF,M\neq1}$ / $\tau_{HF,M=1}$ erlazioa.





1.4 irudia. (a) Lortutako bihurtze mailaren arabera M-ren eragina tanga-formako erreaktorearen tamainan. (b) Lortutako bihurtze mailaren arabera M-ren eragina hodi-formako erreaktorearen (eta erreaktore ez-jarraituaren) tamainan.

1.5 Elikadura-lehengaien kontzentrazioen arteko erlazioaren eragina tanga-formako erreaktorean

Hodi-formako erreaktorean egindako azterketa bera tanga-formakoan egiten bada, honako adierazpen hauek lortzen dira A osagai mugatzailerako masa-balantzeak ebaztean:

M = 1:
$$\tau_{NP,M=1} = \frac{X_A}{k \cdot C_{A,0} \cdot (1 - X_A)^2} \tag{1.16}$$

M ≠ 1:
$$\tau_{NP,M\neq 1} = \frac{X_A}{k \cdot C_{A,0} \cdot (1 - X_A) \cdot (M - X_A)} \tag{1.17}$$

$\tau_{NP,M\neq 1} / \tau_{NP,M=1}$ erlazioak M-rekin duen joera hodi-formakoaren berdina da, baina, tanga-formako erreaktorean, hodi-formako erreaktorean baino nabarmenagoa da M-ren eragina, 1.4 irudian ikus daitekeenez.

1.6 Erreakzio autokatalizatuak egiteko tamaina txikieneko erreaktore-sistema

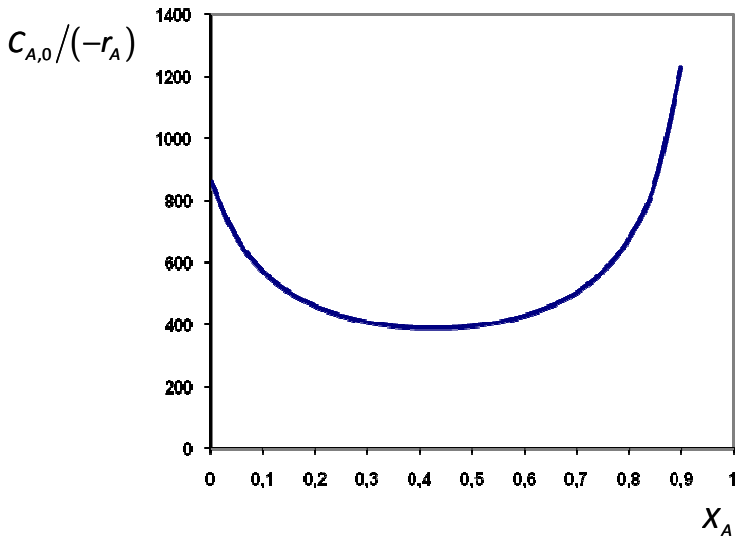
Erreakzio autokatalizatuek berezitasun bat dute erreakzio-abiaduraren bilakaeran; izan ere, osagai mugatzailearen kontzentrazio zehatz batekin, erreakzio-abiadura handiena dute, lehen unekoa baino handiagoa. Har dezagun honako erreakzio autokatalizatu hau:

$$A + R \rightarrow 2R \tag{1.18}$$

Ikus daitekeenez, erreaktorean, R-k egon behar du nahitaez, erreakzioa gerta dadin. Haren ekuazio zinetikoa honako hau izango da:

$$(-r_A) = k \cdot C_A \cdot C_R \tag{1.19}$$

Adierazpen horrekin, $C_{A,0} / (-r_A)$ vs. X_A irudikatzen bada, 1.5 irudia lortzen da:



1.5 irudia. A + R → 2R erreakzio autokatalizatuan ekuazio zinetikoaren adierazpena (adibidean, honako balio hauek erabili dira: k = 1,55·10^{-3} l/mol·min; $C_{A,0}$ = 5 mol/l; $C_{R,0}$ = 0,15 mol/l).

Lortu nahi den bihurtze mailaren arabera, tamaina txikiena ematen duen erreaktore bakarra edo erreaktore-sistema aldatu egiten da. $C_{A,0}/(-r_A)$ vs. X_A irudiko lerroaren minimoa ematen duen bihurtze maila edo txikiagoak lortu nahi badira, tanga-formako erreaktore bakarrak ematen du denbora espazial txikiena. Bihurtze maila handiagoak lortzeko, berriz, honako hiru aukera hauek aztertu behar lirateke kasuz kasu:

i. Bihurtze maila minimoa ematen duen arte, tanga-formako erreaktorea; ondoren, hodi-formakoa, nahi den bihurtze maila arte.
ii. Hodi-formako bakarra, lortu nahi den bihurtze maila arte.
iii. Birziklatzedun hodi-formako erreaktore bakarra, lortu nahi den bihurtze maila arte.

2. GAIA: ERREAKTORE HAUTAKETA ERREAKZIO ANIZKOITZEKO SISTEMETAN

Erreakzio anizkoitzeko sistemetan, erabilitako erreaktore motak eta jardute-tenperaturak irteerako produktuen kontzentrazio-banaketa alda dezakete; hau da, hautakortasunean, eragina dute. Har dezagun erreakzio-sistema hau:

$$A \rightarrow R$$

$$A \rightarrow S \qquad (2.1)$$

A-ren bihurtze maila handiena izateak ez du esan nahi irteeran R-ren kontzentrazioa handiena izango denik, abiadura desberdinetan sortzen baitira R eta S, eta S-ren sortze-abiadura azkarragoa izan baitaiteke. Sarritan, bi helburu horiek (A-ren bihurtze maila handiena eta nahi den produktuarekiko hautakortasun handiena) ezin dira batera lortu, kontrajarriak edo bateraezinak baitira. Orduan, bihurtze mailaren eta hobesten den produktuarekiko hautakortasunaren artean, zein hobetsi behar da? Galdera horri erantzuteko, irizpide ekonomikoak erabiltzen dira: zenbat eta bihurtze maila handiagoan lan egin, orduan eta produktu gehiago sortuko da, baina, albo-produktuekin nahasia egongo denez, erreakzioaren ondorengo bereizte-eragiketen kostuak handiak izango dira. Aldiz, nahi den produktuaren kontzentrazioa handitzeko A-ren bihurtze maila txikiekin lan egiten bada, produktu kantitate txikia lortzen da. Oro har, hautakortasuna hobesten da, honako arrazoi hauengatik:

i. Maiz erreakzio-abiadura handiak izaten direlako (katalizatzaileei esker) eta, horren ondorioz, erreaktorearen tamaina ez delako bereziki handia izaten.
ii. Erreaktiboen kostua erreaktorearena baino handiagoa izaten delako, erreaktorearen iraupena kontuan hartuta.
iii. Bereizte-eragiketetarako ekipoen kostua erreaktorearen kostua baino handiagoa izaten delako.

Zati honetan, hautakortasunaren optimazioa azalduko da: nola egiten den analisia eta zein diren jarraitu beharreko urratsak.

2.1 Etekina eta hautakortasun osoa

Lehenik, etekina eta hautakortasun osoa definituko dira, kontzeptu horiek hemendik aurrera erabiliko baitira. Har dezagun erreakzio-sistema hau:

$$aA \rightarrow rR + sS$$

$$aA \rightarrow sS + tT \tag{2.2}$$

R produktuarekiko etekina (φ_R) zera da: erreakzioa amaitzean (erreaktore ez-jarraituan) edo erreaktore-irteeran (erreaktore jarraituan) sortu diren R-ren molen eta erreaktorea elikatu duten A-ren molen arteko erlazioa:

$$R = \frac{a}{r}\frac{N_r}{N_{A,0}} \tag{2.3}$$

Etekina, beraz, bihurtze mailaren araberakoa da. Argi dago, hortaz, zenbat eta lehengai gehiagorekin elikatu erreaktorea, orduan eta produktu gehiago lor daitekeela. Baina zer aipa daiteke erreaktore-irteeran R eta T produktuen kontzentrazioei buruz? Zein da sortze-abiadura handiena, R-rena ala T-rena? Galdera horiei erantzuteko, hautakortasunaren kontzeptua definituko da. R produktuarekiko hautakortasun osoa (ϕ_R) zera da: bihurtutako A-ren mol bakoitzeko sortutako R-ren molak:

Hautakortasuna (S):

$$S = \frac{a}{r}\frac{N_r}{N_{A,r}} \tag{2.4}$$

Non:

N_r sortutako R-ren molak

$N_{A,0}$ erreaktorea elikatzen duten A-ren molak

$N_{A,r}$ erreakzionatu duten A-ren molak

Bihurtze mailaren definizioa gogoratuz:

$$X_A = \frac{N_{A,r}}{N_{A,0}} \tag{2.5}$$

$$R = S \cdot X_A \tag{2.6}$$

2.2 Ondoz ondoko erreakzioen azterketa

Ondoz ondoko erreakzio itzulezinak ohikoak dira kimika organikoan (nitrazioak, erreakzio nukleofilikoak eta abar gertatzen direnean). Har dezagun ondoz ondoko erreakzio-sistema hau, eta demagun bitarteko produktua den R-ren ekoizpena hobetsi nahi dela.

$$A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S \tag{2.7}$$

Egin dezagun bi erreakzioek lehen ordenako zinetikari jarraitzen diotela. Erreaktorearen jarduna jarraitua bada, A, R eta S konposatuen kontzentrazioa vs. denbora espaziala erreaktore motaren araberakoa da.

Hodi-formako erreaktorea hartzen bada, egoera iraunkorrean ekuazio diferentzial hauen sistema lortuko da $C_{R,0} = C_{S,0} = 0$ denerako ($C_0 = C_{A,0}$ izanik):

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_1 \cdot C_A \tag{2.8}$$

$$-\frac{dC_R}{d\tau} = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_R \tag{2.9}$$

$$\frac{dC_S}{d\tau} = k_2 \cdot C_R \tag{2.10}$$

Eta integratzean, ekuazio hauek lortzen dira A-ren, R-ren eta S-ren kontzentrazioen denbora espazial bilakaerarako:

$$C_A = C_{A,0} \cdot e^{-k_1 \cdot \tau_R} \tag{2.11}$$

$$C_R = \left(\frac{k_1 \cdot C_{A,0}}{k_2 - k_1} \right) \cdot \left[e^{-k_1 \cdot \tau_R} - e^{-k_2 \cdot \tau_R} \right] \tag{2.12}$$

$$C_S = C_{A,0} \cdot \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_1 \cdot \tau_R} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_2 \cdot \tau_R} \right) \tag{2.13}$$

Erreaktoreko posizio guztietan (denbora espazial bakoitzean), kontzentrazio osoa ez da aldatzen, estekiometriak zera baitio: A-ren mol batek R-ren mol bat ematen duela, eta R-ren mol bakoitzak, S-ren mol bat. Hori dela eta, S-ren kontzentrazioa honela kalkula daiteke:

$$C_S = C_0 - C_R - C_A \tag{2.14}$$

Tanga-formako erreaktore jarraitua erabiltzen bada, A-rako eginiko masa-balantzeak honako hau ematen du:

$$\frac{C_A}{C_{A,o}} = \frac{1}{1 + k_1 \cdot \tau} \tag{2.15}$$

Modu berean, masa-balantzea R-rako egiten bada, honako adierazpen hau lortzen da:

$$\frac{C_R}{C_A} = \frac{k_1 \cdot \tau}{(1 + k_2 \cdot \tau)} \tag{2.16}$$

2.15 eta 2.16 ekuazioak konbinatuz, ekuazio hau lortzen da:

$$\frac{C_R}{C_{A,o}} = \frac{k_1 \cdot \tau}{(1 + k_1 \cdot \tau)(1 + k_2 \cdot \tau)} \tag{2.17}$$

S-ren kontzentrazioa masa-balantze orokorretik zehaztu daiteke, 2.18 ekuaziotik, alegia:

$$\frac{C_S}{C_{A,0}} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot \tau^2}{(1 + k_1 \cdot \tau)(1 + k_2 \cdot \tau)} \tag{2.18}$$

Hodi-formako erreaktorean R-ren ekoizpena hobetsi nahi bada —hau da, C_R maximoa lortu nahi bada—, R-ren kontzentrazioak, denbora espazialarekiko deribatzean, zero eman behar du:

$$\frac{dC_R}{d\tau} = 0 \tag{2.19}$$

Hortik zehaztu daiteke τ hoberena k_1 eta k_2 konstante zinetikoen bataz besteko logaritmikoa dela:

$$\tau_{C_{R,max}} = \frac{ln\left(k_2 / k_1\right)}{k_2 - k_1} \tag{2.20}$$

Denbora espazial hoberena 2.20 ekuazioa 2.12 ekuazioan ordezkatuz lor daiteke. Hodi-formako erreaktorean lor daitekeen C_R maximoa honako hau izango da:

$$\frac{C_{R,max}}{C_{A,o}} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}} \tag{2.21}$$

$k_1 = k_2$ denean, $C_{R,max} = C_A$ betetzen da, eta hauxe betetzen da:

$$\tau_{C_{R,max}} = \frac{1}{k} \tag{2.22}$$

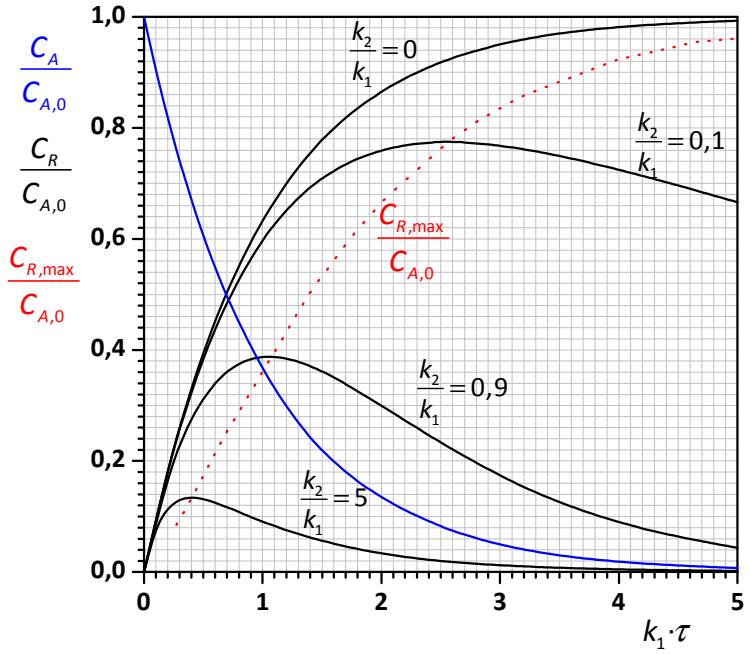
2.1 irudian, τ-ren araberako A-ren eta R-ren kontzentrazio-bilakaerak erakusten dira, hodi-formako erreaktorean. Ohartu gaitezen τ-ren ordez erreakzio-denbora erabiltzen bada erreaktore ez-jarraiturako balio dutela adierazpen horiek guztiek.

Tanga-formako erreaktore jarraituan C_R maximoa lortzeko, 2.17 ekuazioa denbora espazialarekiko deribatu eta zero egiten duen balioa zehaztu behar litzateke.

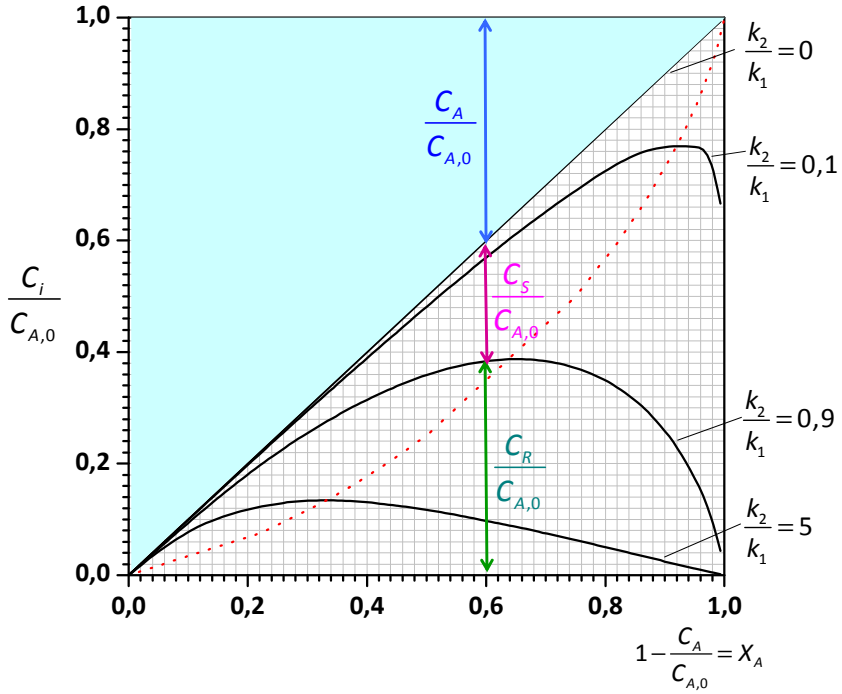
Handik zehaztu daiteke τ hoberena k_1 eta k_2 konstante zinetikoen batez besteko geometrikoa dela:

$$\tau_{C_{R,max}} = \frac{1}{\left(k_1 \cdot k_2\right)^{1/2}} \tag{2.23}$$

(A)

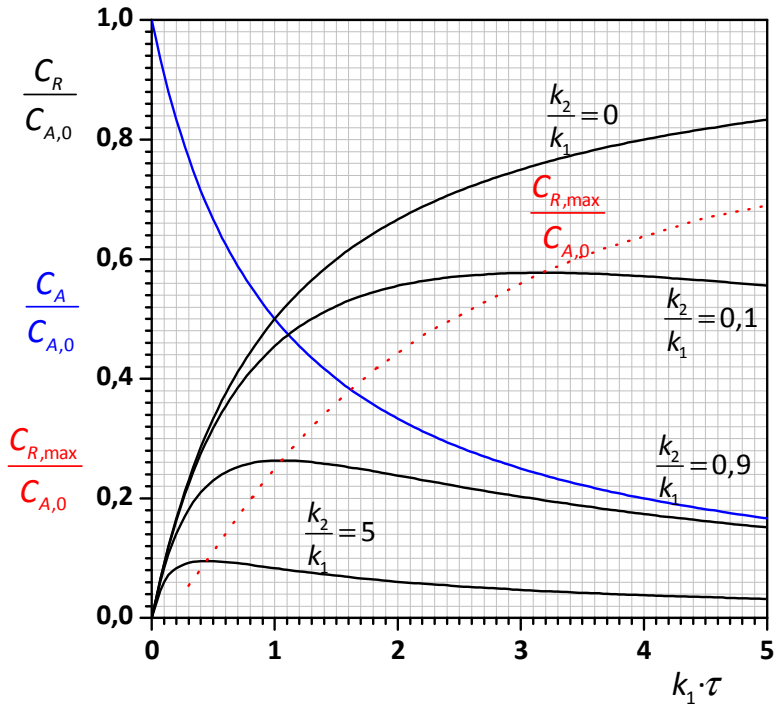


(B)

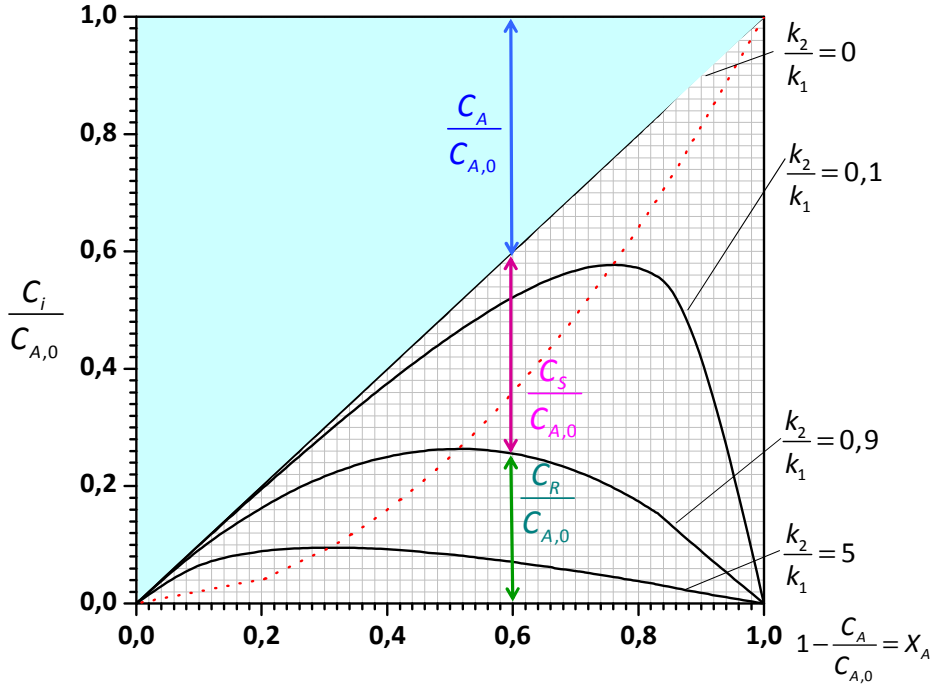


2.1 irudia. Hodi-formako erreaktore batean A → R → S erreakzio monomolekularren joera: (A) kontzentrazioa vs. denbora-kurbak; (B) osagaien arteko kontzentrazio-erlazioa.

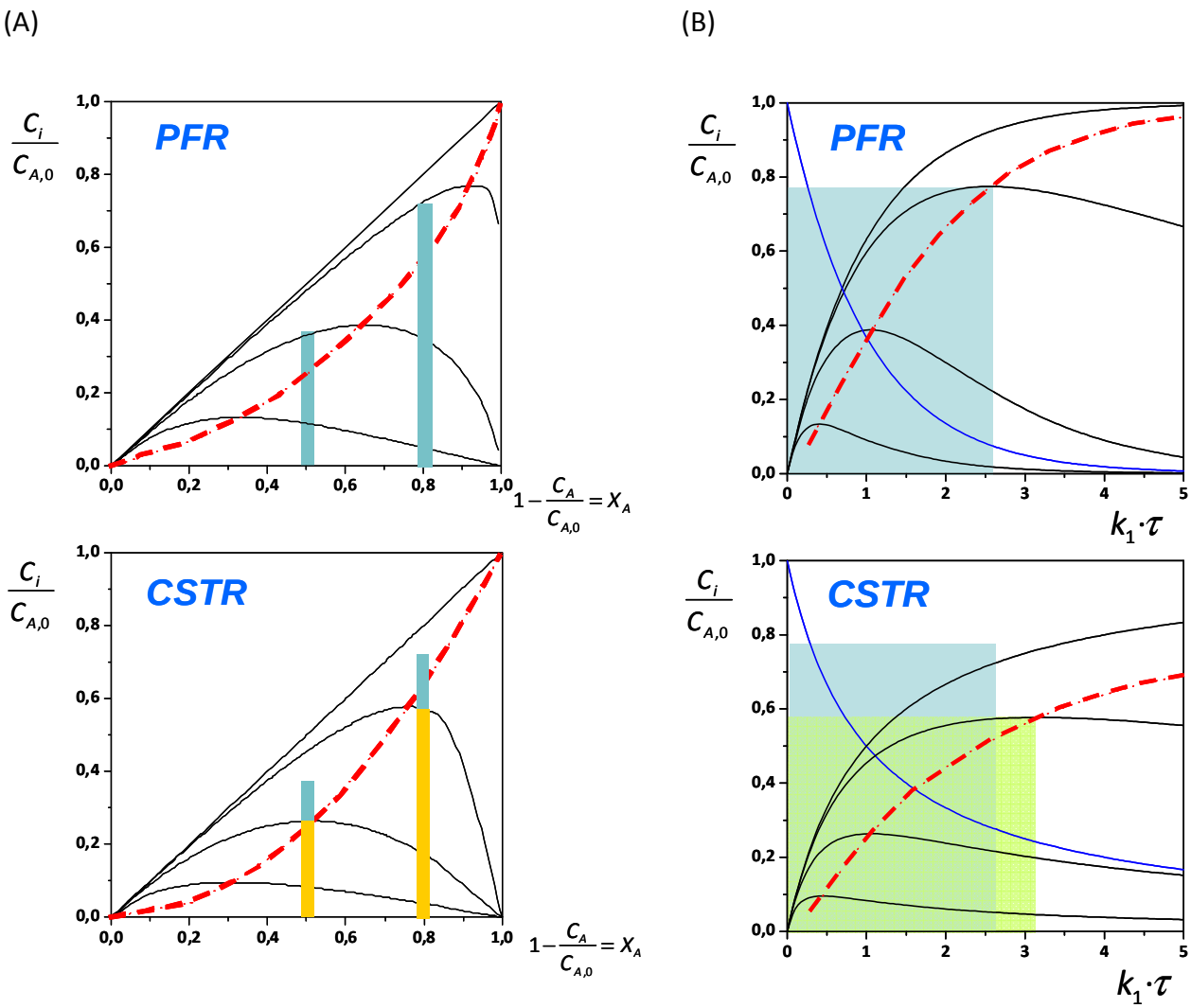
(A)



(B)



2.2 irudia. Nahaste perfektuzko erreaktore baten A → R → S erreakzio monomolekularren joera: (A) kontzentrazioa vs. denbora-kurbak; (B) osagaien arteko kontzentrazio-erlazioa.



2.3 irudia. (A) A → R → S ondoz ondoko erreakzioetan R-ren eta S-ren kontzentrazioren bilakaera hodi-formako (PFR) eta tanga-formako (CSTR) erreaktoreetan. (B) A-ren, R-ren eta S-ren kontzentrazioen arteko erlazioak.

Denbora espazial hoberen hori (2.23 ekuazioa) 2.17 ekuazioan ordezkatuz, tanga-formako erreaktore jarraituan lor daitekeen C_R maximoa kalkula daiteke:

$$\frac{C_{R,max}}{C_{A,o}} = \frac{1}{\left[\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{1/2}+1\right]^2} \qquad (2.24)$$

2.2 irudian, τ-ren araberako A-ren eta R-ren kontzentrazioak erakusten dira. Egin dezagun bi erreaktore jarraitu idealen arteko konparazioa. 2.3 irudian ikusten denez, $k_1 \neq k_2$ denean, R-ren kontzentrazio maximoa ($C_{R,max}$) lortzeko, $\tau_{HF} < \tau_{TF}$ behar da. Gainera,

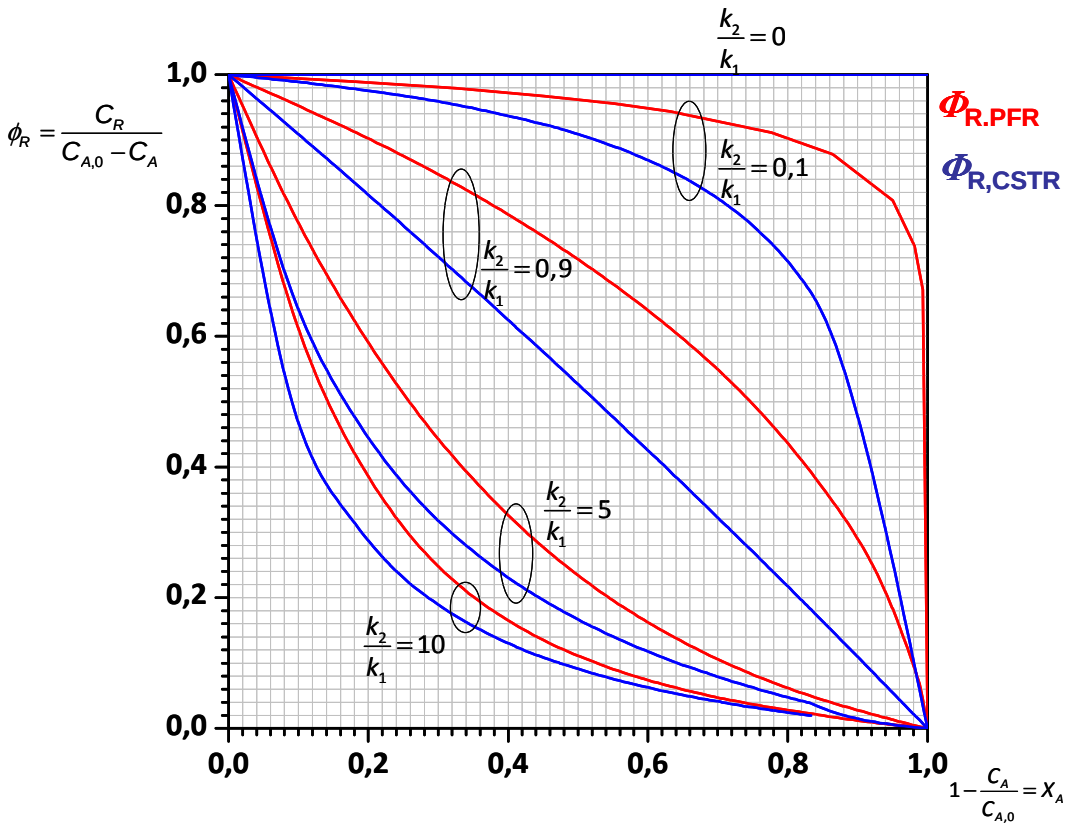
zenbat eta desberdinagoak izan bi konstante zinetikoak, orduan eta nabarmenagoa da $C_{R,max}$ lortzeko bi erreaktoreek behar duten denbora espazialaren aldea. Bestalde, bihurtze maila jakin baterako, C_R handiagoa lortzen da hodi-formako erreaktorean; hau da, R-rekiko hautakortasun handiagoa lortzen da hodi-formako erreaktorean.

2.3 Hautakortasunaren analisia ondoz ondoko erreakzioetan

Aurreko atalean, azaldu da R osagaiarekiko etekina zeren arabera aldatzen den, baita eta C_R/C_{Ao} maximoa egiteko baldintzak eta egoerak ere, maiz osagai batekiko hautakortasuna optimizatzea garrantzitsuago gertatzen baita.

$$S = \frac{C_R}{C_{A,o} - C_A} \tag{2.25}$$

R-rekiko hautakortasuna, A-ren bihurtze mailaren arabera, erreaktore bakoitzari dagokion diseinu ekuaziotik zehaztu daiteke, 2.4 irudiak erakusten duen bezala.



2.4 irudia. Nahaste perfektuzko eta hodi-formako erreaktoreetan A → R → S erreakzio monomolekular baten R-rekiko etekin frakzionalaren bilakaera bihurtze mailarekin.

Honako ondorio nagusi hauek erator daitezke 2.4 iruditik:

i. Tarteko R produktuarekiko hautakortasuna handiagoa da hodi-formako erreaktorean nahaste perfektuzko erreaktorean baino, edozein dela lortutako bihurtze maila.

ii. Erreaktorearen diseinua egiteko, helburua hautakortasuna hobestea bada, bihurtze maila k_2/k_1 erlazioaren araberakoa da. $k_2/k_1 < 0{,}1$ bada, bihurtze maila handiekin jardun daiteke hautakortasunean eragin nabarmenik egin gabe, gehiegi kaltetu gabe. Horrela, hautakortasun eta etekin handiak erdiets daitezke:

$$R = S \cdot X_A \tag{2.26}$$

k_2/k_1 handietarako, R-rekiko hautakortasuna arinki gutxitzen da bihurtze maila handitzean. Horrelako erreakzio-sistema baten hautakortasun handia lortzeko,

bihurtze maila txikiekin jardun behar da, eta, horren ondorioz, etekin txikia lortzen da. A gutxik erreakzionatzen duelako erreaktore irteerako nahastetik, A bereizi eta birziklatu egin behar litzateke.

2.4 Aldi bereko erreakzioak

Erreakzio itzulezin eta unimolekularrak

Har dezagun hurrengo aldi bereko erreakzio kimiko hauek, non R baita hobetsi nahi den produktua:

$$A \xrightarrow{k_1} R$$

$$A \xrightarrow{k_2} S \tag{2.27}$$

R-ren eta S-ren sortze-abiadurak dira:

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 \cdot C_A^{n_1} \tag{2.28}$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 \cdot C_A^{n_2} \tag{2.29}$$

Eta bien arteko erlazioa honako hau da:

$$r_{S/R} = \frac{r_S}{r_R} = \frac{dC_S}{dC_R} = \frac{k_2}{k_1} \cdot C_A^{(n_2 - n_1)} \tag{2.30}$$

R hobetsi nahi bada, $r_{S/R}$ minimoa izan behar da. $r_{S/R}$-an aldagai hauek eragiten dute: tenperaturak (konstante zinetikoek Arrhenius-en ekuazioa betetzen baitute), erreakzio-nahastean lehengaiaren kontzentrazioak (beraz, bihurtze mailak) eta erreakzio-ordenen erlazioak. Honako egoera hauek gerta daitezke:

i. $n_2 > n_1$ izatea

Jardutea isotermikoa bada, 2.30 ekuazioko berretzailea positiboa denez $r_{S/R}$, minimoa izateko, komeni da C_A txikiekin jardutea. Halako baldintza (A-ren kontzentrazio txikia) hainbat modutan erdiets daiteke: (i) tanga-formako nahaste perfektuzko erreaktorea erabilita; (ii) birziklatzedun hodi-formako erreaktorea erabilita; (iii) edozein erreaktoretan diluzio maila handiekin. Adibidez, inerteak elikatuta, edo gas faseko erreakzioa bada, presio txikiak erabilita.

Oro har, C_A txikiekin jardungo denez, R-ren ekoizpen handiagoak ziurtatzeko, tamaina handiko erreaktorea beharko da, emari handiak elikatuko baitira.

ii. $n_2 < n_1$ izatea

Jardutea isotermikoa bada, 2.30 ekuazioko berretzailea negatiboa denez, $r_{S/R}$ minimoa izateko, komeni da C_A handiekin jardutea. Halako baldintza (A-ren kontzentrazio handia) hainbat modutan erdiets daiteke: (i) erreaktore ez-jarraitua erabilita edo eragiketa jarraitua bada, hodi-formako erreaktorea erabilita C_{Ao} handiarekin; (ii) gas fasekoa bada, presio handiak erabilita, eta (iii) edozein erreaktoretan diluziorik eta birziklatzerik erabili gabe.

iii. $n_2 = n_1$ izatea

2.30 ekuazioko berretzailea zero egiten denez, hautakortasunak ez du jario motaren mendekotasunik.

$$r_{S/R} = \frac{r_S}{r_R} = \frac{k_2}{k_1} \tag{2.31}$$

Halako egoeran isotermikoki jarduten bada, erreaktore-irteeran, produktuen banaketa konstantea da, edozein dela erreaktore mota. Hala ere, hurrengo bi modutan alda daiteke R-ren eta S-ren arteko erlazioa: (i) tenperatura aldatuz bi erreakzioen aktibazio-energiak ezberdinak badira, tenperatura handiek aktibazio-energia handiena duen erreakzioari laguntzen diote, hala, R-ren sortze-erreakzioaren aktibazio-energia handiena bada, tenperatura handietan jardungo da, eta, alderantziz, eta (ii) R-rekiko hautakorra den katalizatzaile bat erabilita.

2.4.1 Erreakzio itzuelzin bimolekularrak

Har dezagun honako ondoz ondoko erreakzio kimiko hauen sistema, non R baita hobetsi nahi den produktua:

$$A + B \xrightarrow{k_1} R$$

$$A + B \xrightarrow{k_2} S \tag{2.32}$$

R-ren eta S-ren sortze-abiadurak honako hauek direla hartuko da:

$$\frac{dC_R}{dt} = k_1 \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{m_1} \tag{2.33}$$

$$\frac{dC_S}{dt} = k_2 \cdot C_A^{n_2} \cdot C_B^{m_2} \tag{2.34}$$

Bien arteko sortze-abiadurek honako erlazio honi darraie:

$$r_{S/R} = \frac{dC_S}{dC_R} = \frac{r_S}{r_r} = \frac{k_2}{k_1} \cdot C_A^{(n_2 - n_1)} \cdot C_B^{(m_2 - m_1)} \tag{2.35}$$

R hobetsi nahi bada, $r_{S/R}$ -k minimoa izan behar du. $r_{S/R}$ -an, aldagai hauek eragiten dute: C_A eta C_B bi lehengaien kontzentrazioak, A-rekiko eta B-rekiko erreakzio-ordenen aldeak ($n_2 - n_1$ eta $m_2 - m_1$) eta tenperaturak. Azter ditzagun eman daitezkeen egoerak:

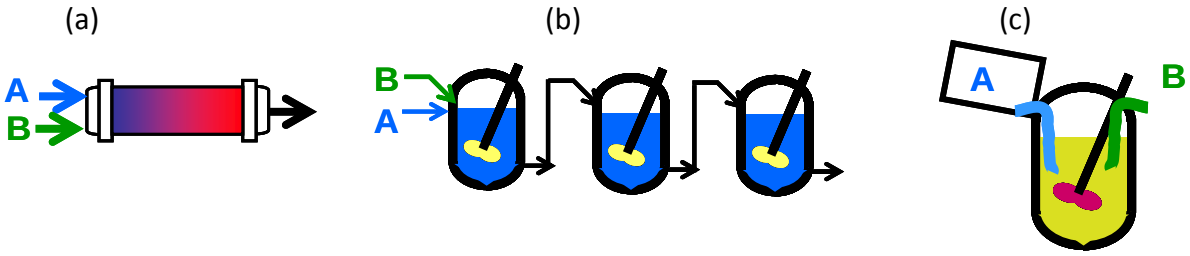
i. $n_2 < n_1$ eta $m_2 < m_1$ bada, bai A-ren eta bai B-ren kontzentrazio handiak erabili behar dira, erreaktorean.

ii. $n_2 > n_1$ eta $m_2 > m_1$ bada, bai A-ren eta bai B-ren kontzentrazio txikiak erabili behar dira, erreaktorean.

iii. $n_2 > n_1$ eta $m_2 < m_1$ bada, A-ren kontzentrazio txikiak eta B-ren kontzentrazio handiak erabili behar dira.

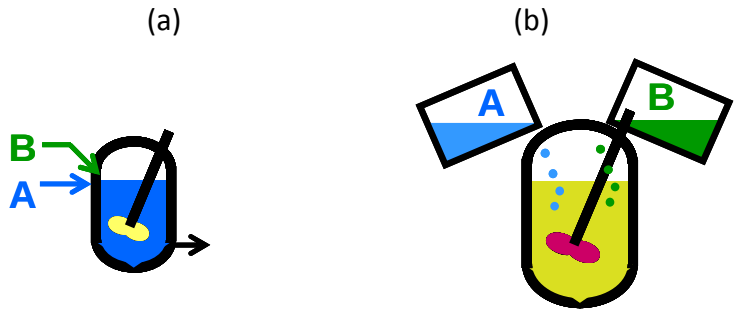
iv. $n_2 < n_1$ eta $m_2 > m_1$ bada, A-ren kontzentrazio handiak eta B-ren kontzentrazio txikiak erabili behar dira.

i) egoerako erreakzioak egiteko, 2.5 irudian agertzen diren hiru aukerak erabil daitezke: (a) hodi-formako erreaktorera A eta B osagaiak aldi berean elikatu, (b) seriean kokatutako tanga-formako erreaktore sortako lehen erreaktorean A eta B batera elikatu, (c) erreaktore ez-jarraituan A eta B guztia batera elikatu.



2.5 irudia. $n_2 < n_1$ eta $m_2 < m_1$ baldintzako erreakzio bimolekularrak egiteko aukerak.

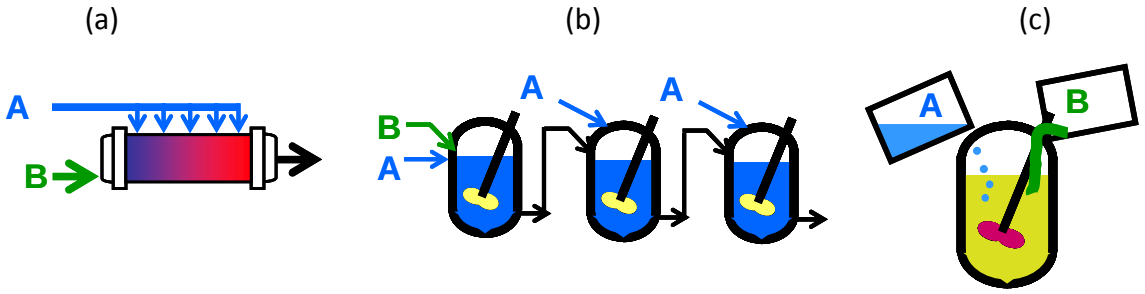
(ii) egoerako erreakzioak egiteko 2.6 irudian agertzen diren bi aukerak erabil daitezke: (a) tanga-formako erreaktore jarraitua erabili; A eta B batera elikatuz (b) erreaktore ez-jarraitua erabili, eta A eta B gutxika elikatu.



2.6 irudia. $n_2 > n_1$ eta $m_2 > m_1$ baldintzako erreakzio bimolekularrak egiteko aukera aproposak.

(iii) egoerako erreakzioak egiteko, 2.7 irudian agertzen diren hiru aukerak erabil daitezke: (a) hodi-formako erreaktorea erabiliz A-ren elikadura erreaktorean zehar banatu; (b) seriean kokatutako tanga-formako erreaktorea erabiliz, sortako lehen erreaktorera B guztia elikatuz eta A erreaktore guztietan zehar banatuz, eta (c) erreaktore ez-jarraitua

erabiliz B guztia batera elikatuz eta A gutxika elikatuz. Ohart gaitezen (iv) egoeran (iii) egoeran azaldutakoa egin daitekeela, A-ren ordez B hartuta.



2.7 irudia. $n_2 > n_1$ eta $m_2 < m_1$ baldintzako erreakzio bimolekularrak egiteko aukera aproposak.

Honako ondorio nagusi hauek erator daitezke:

i. Erreakzio-ordena bereko aldibereko erreakzioekin, erreaktore-irteeran (edo erreakzio-amaieran eragiketa ez-jarraitua bada), produktuen banaketa ez da lehengaiaren kontzentrazioaren araberakoa, eta, horren ondorioz, ezta erreaktore motaren araberakoa ere.

ii. Erreakzio-ordenak ezberdinak direnean, lehengaiaren kontzentrazio handiekin jarduteak erreakzio-ordena handieneko erreakzioa hobesten du.

iii. Erreakzio kimikoen sistema konplexuagoetarako —ondoz ondoko eta aldibereko erreakzio multzo baterako, adibidez—, ezin daiteke aurrez eratorri jardute-baldintza hoberena zein den; kasuan kasuko azterketa egin behar da.

2.5 Hautakortasunaren araberako optimizazioa

Adibide gisa, har dezagun aldibereko erreakzio kimikoen honako sistema hau, non R baita hobetsi nahi den produktua:

$$A + B \xrightarrow{k_1} R$$

$$A + B \xrightarrow{k_2} S \qquad (2.32)$$

Adibide honetan, hautakortasunaren analisirako erabiltzen den metodologiak beste edozein erreakzio edo erreakzio-sistematarako balio du. Atal honetan erabiliko diren bi kontzeptu berri definituko dira:

R-rekiko hautakortasun diferentzialak (φ_R) R-ren sortze-abiadura eta A-ren bihurtze-abiaduraren arteko erlazioa adierazten du. Adibideko erreakzioan, honela idatz daiteke φ_R:

$$\varphi_R = \frac{dC_R}{-dC_A} = \frac{dC_R}{dC_R + dC_S} = \frac{k_1 C_A^{n_1}}{k_1 C_A^{n_1} + k_2 C_A^{n_2}} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} C_A^{(n_2 - n_1)}} \tag{2.36}$$

2.36 ekuazioak hautakortasunaren joera erakusten du erreakzioaren denbora bilakaerarekin, C_A-ren arabera. Ohartzen bagara, hodi-formako erreaktorean φ_R aldatu egiten da erreaktorean zehar: sarreratik gertu, C_A handiak dira, eta irteeratik gertu, aldiz, C_A txikiagoak dira, eta horrek hautakortasun diferentzial desberdinak izatea eragiten du. Errektore ez-jarraituan ere, antzeko zerbait gertatzen da: erreakzioaren iraupenaren arabera, φ_R aldatu egiten da. Egoera iraunkorrean diharduen tanga-formako erreaktore jarraituan, berriz, erreaktore barruko nahastea erreaktoretik irteten den nahastearen baldintza berean dagoenez, φ_R bakarra dago.

R-rekiko hautakortasun orokorra (Φ_R) R bihurtu den A-ren frakzioa da.

$$\Phi_R = \frac{C_{R,irt} - C_{R,o}}{C_{A,o} - C_{A,irt}} \tag{2.37}$$

$C_{A,o}$ eta $C_{R,o}$ sarrerako kontzentrazioak dira (jardutea ez-jarraitua bada, hasierako kontzentrazioak), eta $C_{A,irt}$ eta $C_{R,irt}$ erreaktore-irteerako kontzentrazioak dira (jardutea ez-jarraitua bada, amaierako kontzentrazioak).

Hautakortasun diferentzialaren definiziotik, zera lortzen da: une bakoitzean bihurtzen ari den A-ren zatiki batek (φ_R) ematen duela R:

$$dC_R = -\varphi_R dC_A \tag{2.38)}$$

Adierazpen hori erreaktore-sarrera eta irteerako baldintzen artean integratzen bada, honako hau lortzen da:

$$C_{R,irt} - C_{R,o} = -\int_{C_{A,o}}^{C_{A,irt}} \varphi_R dC_A \tag{2.39}$$

Beraz, R-rekiko hautakortasun osoa honako hau da:

$$\Phi_R = \frac{-\int_{C_{A,o}}^{C_{A,irt}} \varphi_R dC_A}{C_{A,o} - C_{A,irt}} \tag{2.40}$$

2.6 Etekin osoa hainbat erreaktore-sistematarako

Azter ditzagun hainbat erreaktore motarako R-rekiko hautakortasun osorako lortzen diren adierazpenak, aurreko adibideko hautakortasun diferentzialarekin jarraituz.

Adibideko sistemaren hautakortasun diferentziala 2.40 ekuazioan ordezkatzen bada, honako hau lortzen da hodi-formako erreaktore jarraiturako:

$$\Phi_{R,HD} = \frac{C_{R,irt} - C_{R,o}}{C_{A,o} - C_{A,irt}} = -\left(\frac{1}{C_{A,o} - C_{A,irt}}\right) \cdot \int_{C_{A,o}}^{C_{A,irt}} \frac{dC_A}{1 + \frac{k_2}{k_1} C_A^{(n_2 - n_1)}} \tag{2.41}$$

Tanga-formako erreaktore jarraituak, berriz, irteerako baldintzan diharduelako, φ_R bakarra dago, irteerakoa, alegia. Beraz, honako adierazpen hau izango luke aurreko adibidearen kasuan:

$$\Phi_{R,NP} = \varphi_{R,NP} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} C_{A,irt}^{(n_2 - n_1)}} \tag{2.42}$$

Ondoz ondoko tanga-formako erreaktoreen sistema baten etekin orokorra honela definitzen da:

$$\Phi_{R,SORTA} = \frac{C_{R,irt} - C_{R,o}}{C_{A,o} - C_{A,irt}} \tag{2.43}$$

$C_{A,irt}$ eta $C_{R,irt}$ sortaren azken erreaktorearen irteerako A-ren eta R-ren kontzentrazioak izanik. Goiko ekuazioa garatzen bada, eta *j*. errektorean R-ren kontzentrazio-gehikuntza $\left(C_{R,j}\text{-}C_{R,j-1}\right)$ bada, honako adierazpen honetara heltzen da:

$$C_{R,irt} - C_{R,o} = \Phi_{R,SORTA}\left(C_{A,o} - C_{A,irt}\right) = \left(C_{R,1} - C_{R,o}\right) + \left(C_{R,2} - C_{R,1}\right) + \ldots \tag{2.44}$$

Erreaktore bakoitzean hautakortasunaren analisia egiten bada, R-ren kontzentrazio-gehikuntza A-ren bihurtzearekin erlaziona daiteke, honela:

$$\left(C_{R,j} - C_{R,j-1}\right) = \varphi_{R,j} \cdot \left(C_{A,j-1} - C_{A,j}\right) \tag{2.45}$$

N erreaktore dituen erreaktore-sorta baterako, honako hau da sorta osoan lortzen den R-rekiko hautakortasun osoa:

$$\Phi_{R,SORTA} = \frac{\displaystyle\sum_{i=1}^{i=n} \frac{C_{A,i-1} - C_{A,i}}{1 + \frac{k_2}{k_1} C_{A,i}^{(n_2 - n_1)}}}{C_{A,o} - C_{A,irt}} \tag{2.46}$$

2.7 Hautakortasun diferentzialaren analisia zinetika ezezaguneko erreakzio-sistema batean

Arestian, R produktuarekiko etekina kalkulatu da, erreakzio-sistema baterako hautakortasun diferentzialaren adierazpen analitikoa erabilita. Adierazpen analitikoa erabiltzeko, ezinbestekoa da ekuazio zinetikoen parametroak jakitea, aurreko adibidean, k_1, k_2, n_1 eta n_2, besteak beste.

Hala ere, zinetika ezezaguneko erreakzio-sistema baten R produktuaren ekoizpena hobetsi nahi bada, esperimentalki neurtutako hautakortasun diferentziala ($\varphi_R = -dC_R/dC_A$) erabilita egin daiteke. Har dezagun A lehengaia bihurtzen dela eta, besteak beste, R ematen duela. Horretarako, erreakzioa egingo da, eta A-ren eta R-ren kontzentrazioen bilakaerari jarraituko zaio, denboran zehar. C_R vs. C_A irudikatzen bada, lerroaren maldak hautakortasun diferentziala adierazten du. Lor daitezkeen lau adierazpenak dira: (i) A-ren kontzentrazioa handitzean R-rekiko hautakortasun diferentziala etengabe handitzen denekoa, (ii) A-ren kontzentrazioa handitzean R-rekiko hautakortasun diferentziala etengabe txikitzen denekoa, (iii) R-rekiko hautakortasun

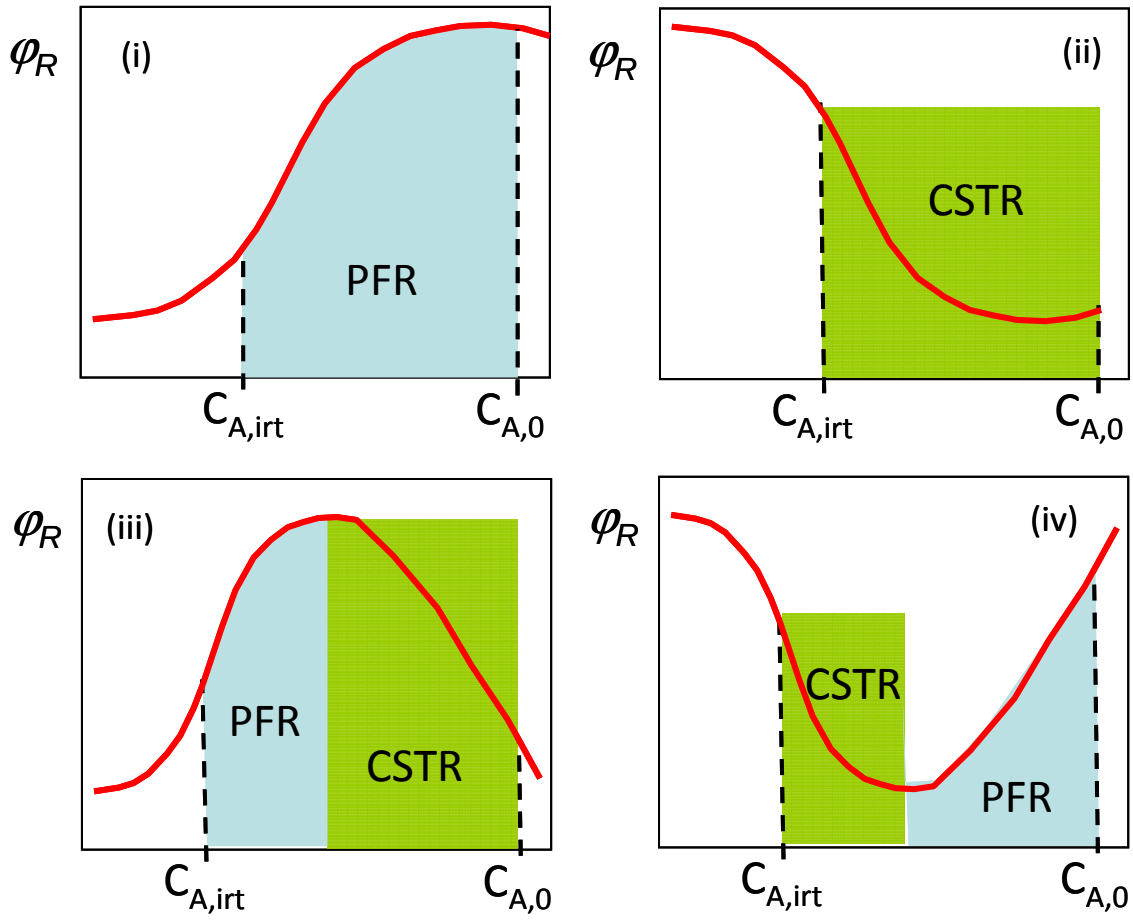
diferentzialak minimoa duenean A-ren kontzentrazio baterako, eta (iv) R-rekiko hautakortasun diferentzialak maximoa duenean A-ren kontzentrazio baterako. 2.8 irudian agertzen dira guztien adierazpenak.

Tanga-formako erreaktore jarraituan egiten bada, $C_{A,0}$ edo emari bolumetriko ezberdinak erabiltzen dira saiakuntza bakoitzean. Saiakuntza bakoitzean, erreaktore irteeran, A-ren eta R-ren kontzentrazioak neurtzen dira ($C_{A,irt}$, $C_{R,irt}$), eta hautakortasun diferentziala (φ_R) C_A-ren hainbat baliotarako honela zehaztu daiteke:

$$\varphi_R = \frac{dC_R}{-dC_A} = \Phi_R = \frac{C_{R,irt}}{C_{A,o} - C_{A,irt}} \tag{2.47}$$

Hautakortasun diferentzialaren bilakaeraren lorpen esperimentala nahaste perfektuzko erreaktore jarraituan zein ez-jarraituan egin daiteke.

Azter ditzagun 2.8 irudiko lau kasuak. Ohart gaitezen, R-rekiko hautakortasun osoa, lerro horien azpiko azalera dela $C_{A,o}$ eta $C_{A,irt}$ tartean. Horregatik, (i) bezalako erreakzio-sistema baten hodi-formako erreaktore bakarrak R-rekiko hautakortasun handiena ematen du (urdinez margotutako azalera, alegia). Tanga-formako erreaktore batean egin izan balitz, $C_{A,irt}$ egoeran neurtutako altuerako lauki zuzenaren azalera izango litzateke, azalera urdina baino txikiagoa. (ii) egoeran, berriz, irteerako baldintzari dagokion hautakortasun osoa lerroaren azpiko azalerari dagokiona baino handiagoa da, eta tanga-formako erreaktore batean lan egitea hobesten da. (iii) egoeran, R-rekiko hautakortasun osoa hobesteko, ondoz ondo jarritako bi erreaktoreko sistema erabiliko da: lehenengoan, $C_{A,tar}$ kontzentrazioa lortu arte hodi-formako erreaktorea erabiliko da, eta hortik ateratzen dena tanga-formakora elikatuko da, nahi den A-ren bihurtze maila lortu arte. Azkenik, (iv) egoeran ere, bi erreaktoreko sistema erabiliko da: lehenengoan, $C_{A,tar}$ kontzentrazioa lortu arte, tanga-formako erreaktorea erabiliko da, eta hortik ateratzen dena hodi-formako batera elikatuko da, nahi den A-ren bihurtze maila lortu arte.



2.8 irudia. φ_R vs. C_A adierazpen batzuen adibideak.

3. JARDUTE TENPERATURA HOBERENA

Aurreko gaian bihurtze maila eta hautakortasuna aztertu dira hainbat zinetika eta erreaktore motatarako. Gainera, erreaktore mota egokiena hautatzeko oinarriak azaldu dira. Horretarako, masa- eta energia-balantzeak ebatzi dira, emandako jardute-baldintza batzuetarako, eragiketa isotermikoan. Erreaktorearen eragiketa isotermikoa ez bada, jardute-tenperatura era egokian aldatzen bada —erreakzioak irauten duen denboran zehar eragiketa ez-jarraituan edo erreaktorean zehar hodi-formako erreaktorean—, erreaktorearen eraginkortasuna handitu egin daiteke.

Jardute-tenperatura hoberenari dagokionez, bi sistemen artean bereiziko da, eta bakoitza bere aldetik aztertuko da. Erreakzio bakuneko sisteman helburu finko baterako (erreaktorearen tamaina txikiena izateko edo ekoizpen handiena lortzeko), erreaktorearen jardute-tenperatura hoberena lortzeko egiten den azterketa azalduko da gaiaren lehen zatian. Erreakzio sortak gertatzen diren erreaktorean hobetsi nahi den produktuarekiko hautakortasun handiena lortzeko tenperatura hoberena kalkulatzeko egin behar den azterketa, berriz, gaiaren bigarren zatian. Analisi hori erreakzio itzulezinetarako azalduko da soilik.

Erreakzio kimikoa itzulgarria edo itzulezina izan daiteke. Lehenengoa gertatzen bada, tenperaturaren araberako oreka bat dago, eta, ekuazio zinetikoan, konstante zinetikoaz gain, oreka konstantea ere agertzen da. Bigarrena gertatzen bada, berriz, edozein bihurtze mailatan ahal den tenperatura handienak ematen du erreakzio-abiadura handiena.

Gogora dezagun konstante zinetikoak Arrhenius-en legea betetzen duela:

$$k = A \cdot e^{\left(-\frac{Ea}{R \cdot T}\right)} \qquad (3.1)$$

Beraz, jardute-tenperaturaren ikuspuntutik, zenbat eta tenperatura handiagoan jardun, orduan eta handiagoa da konstante zinetikoa.

Oreka konstantearen eta tenperaturaren arteko erlazioak, berriz, Van´t Hoff-en legeari jarraitzen dio:

$$\frac{d\,ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \tag{3.2}$$

Erreakzioa ematen den tenperatura-tartean erreakzio-entalpia konstantea bada (balioen bataz bestekoa erabilita, $\overline{\Delta H^0}$), konstante zinetikoa honela aldatzen da tenperaturarekin:

$$ln\frac{K_{T1}}{K_{T2}} = \frac{\overline{\Delta H^0}}{R}\cdot\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right] \tag{3.3}$$

Horrek zera esan nahi du: erreakzioa endotermikoa bada ($\overline{\Delta H^0} > 0$) tenperatura handitu ahala, konstante zinetikoa ere handitu egiten dela, eta, alderantziz, erreakzioa exotermikoa bada ($\overline{\Delta H^0} < 0$) tenperatura handitu ahala, konstante zinetikoa txikitu egiten dela. Oreka konstantea kontzentrazioen araberakoa denez (orekako bihurtze mailaren araberakoa), *K* vs. *T* bilakaerak eta X_A vs. *T* bilakaerak antzeko joera erakusten dute.

Adibidez, lurrun bidezko CO-ren bihurtze-erreakzioa (WGS, Water-Gas Shift) ($CO + H_2O \leftrightarrows CO_2 + H_2$) erreakzio itzulgarri eta exotermikoa da, eta haren oreka konstantea Moe-k [1] emandakoa da:

$$K = 1\cdot e^{\left(\frac{4577,8}{T} - 4,33\right)} \tag{3.4}$$

Metanoaren lurrun bidezko erreformazio-erreakzioa (SR) ($CH_4 + H_2O \leftrightarrows CO + 3H_2$) erreakzio itzulgarri endotermikoa da, eta oreka konstantea honela aldatzen da tenperaturarekin :[2]

$$K = 248,2\cdot e^{\left(-\frac{18797,07}{T} - 8,9818\right)} \tag{3.5}$$

Oreka konstantea eta orekako bihurtze maila tenperaturarekin nola aldatzen diren ikusteko, har dezagun adibide gisa honako erreakzio kimiko eta ekuazio zinetiko hauek:

[1] J.M. Moe. Chem. Eng. Pro. 58 (1962) 33.
[2] The Catalyst Handbook,Martyn V. Twigg Ed. Oxford University Press, USA; 1997

$$A \leftrightarrows R \tag{3.6}$$

$$\left(-r_A\right) = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_R \tag{3.7}$$

$C_{R,0}$ = 0 bada, ekuazio zinetikoa honako hau da:

$$\left(-r_A\right) = k_1 \cdot C_{A,0} \cdot \left(1 - X_A\right) - k_2 \cdot C_{A,0} \cdot X_A \tag{3.8}$$

Erreakzioa elementala bada, oreka konstantea bi konstante zinetikoen erlazioa da:

$$K = \frac{k_1}{k_2} \tag{3.9}$$

Beraz, ekuazio zinetikoa beste modu honetan ere idatz daiteke X_A^{orek}, orekako bihurtze maila izanik:

$$\left(-r_A\right) = k_1 \cdot \left(C_A - \frac{C_B}{K}\right) = k_1 \cdot C_{A,0} \cdot \left(\left(1 - X_A\right) - \frac{X_A}{K}\right) = k_1 \cdot C_{A,0} \cdot \left(1 - \frac{X_A}{X_A^{orek}}\right) \tag{3.10}$$

Ohart gaitezen oreka-konstantea eta bihurtze maila nola erlazionatzen diren:

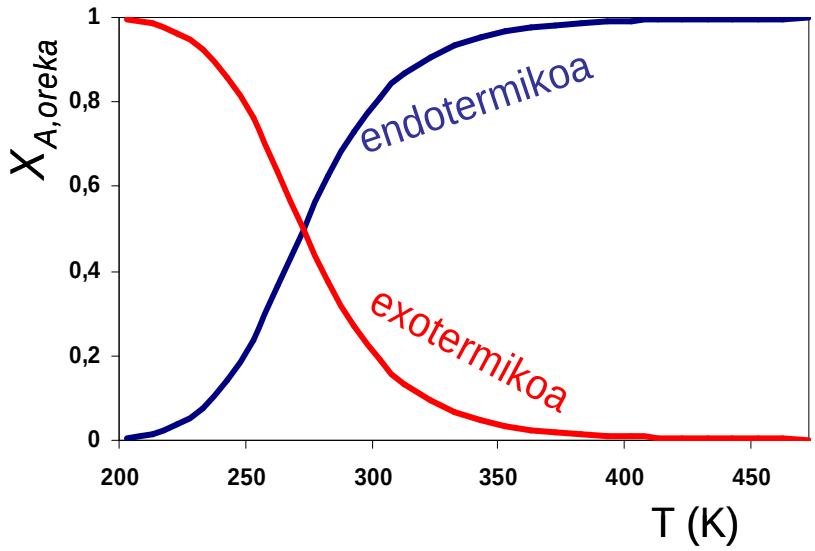
$$K = \frac{C_{A,0} \cdot X_A^{orek}}{C_{A,0} \cdot \left(1 - X_A^{orek}\right)} \tag{3.11}$$

$$X_A^{orek} = \frac{K}{1 + K} \tag{3.12}$$

Azter dezagun nola aldatzen den orekako bihurtze maila tenperaturarekin, erreakzioa endotermikoa eta exotermikoa denean. Har dezagun k_1 konstante zinetikoa eta *K* oreka konstantea 3.1 taulakoak direla. Horretarako, $\left(\overline{-\Delta H/R}\right)$ = ± 4000 K dela hartuko da, positiboa exotermikoa denean, eta negatiboa endotermikoa denean. *3.1* irudian agertzen dira bi kasuetarako orekako bihurtze mailak, $C_{A,0}$ = 1 mol/L denerako:

3.1. Taula. Adibidean erabilitako konstante zinetikoa eta oreka konstantearen adierazpenak.

Konstante zinetikoa (k_1) (min^{-1})	Oreka konstantea (K)
$k_1 = 2{,}11 \cdot 10^4 \cdot e^{\left(-\frac{2658{,}2}{T}\right)}$	$K = 1 \cdot e^{\left(\frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{273}\right)\right)}$



3.1 irudia. Orekako bihurtze maila tenperaturaren menpe, erreakzio itzulgarri endotermiko eta exotermikorako (erabilitako konstanteak 3.1 taulakoak dira).

Laburtuz, erreakzio itzulezina bada, tenperatura handitu ahala bihurtze maila handiagoak lor daitezke, abiadura handitu egiten baita. Erreakzioa itzulgarria eta endotermikoa bada, tenperatura handitu ahala orekako bihurtze maila handiagoak lor daitezke, eta azkarragoa izango da. Erreakzioa itzulgarria eta exotermikoa bada, tenperatura handitu ahala, orekako bihurtze maila txikiagoak lor daitezke, baina azkarragoa izango da.

Erreaktore kimikoen diseinua egiteko, bihurtze maila — tenperatura — erreakzio-tenperatura erlazionatzen duten honako adierazpen hauek erabili ohi dira:

i. X_A vs T, $(-r_A)$ desberdinetarako
ii. $(-r_A)$ vs T, X_A desberdinetarako
iii. $(-r_A)$ vs X_A, T desberdinetarako

Erreakzio itzulezina

τ denbora espazialeko hodi-formako erreaktore batean, lehen ordenako zinetika duen erreakzio itzulezinerako masa-balantzea honako hau da:

$$\tau = C_{A,o} \cdot \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{k \cdot C_{A,0} \cdot (1 - X_A)} \tag{3.13}$$

$$\tau = \frac{1}{k} \ln\left(\frac{1}{1 - X_A}\right) \tag{3.14}$$

$$X_A = 1 - e^{(-k\tau)} \tag{3.15}$$

Konstante zinetikoa tenperaturaren menpe adierazten bada:

$$X_A = 1 - \exp\left(-k_o \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \cdot \tau\right) \tag{3.16}$$

Ohart gaitezen erreaktore ez-jarraiturako ere balio duela adierazpenak, denbora espaziala erreakzio-denborarekin ordezkatzen bada. Erreaktore-irteerako bihurtze maila eta denbora espazialaren (edo erreakzio-denbora) arteko mendekotasuna erakusten du 3.2 A irudiak, tenperaturaren arabera.

τ denbora espazialeko tanga-formako erreaktore batean, erreakzio itzulezin eta lehen ordenako zinetika baterako, masa-balantzea honako hau da:

$$\tau = C_{A,o} \cdot \frac{X_A}{k \cdot C_{A,0} \cdot (1 - X_A)} \tag{3.17}$$

$$X_A = \frac{k_0 \cdot e^{-\left(\frac{Ea}{R \cdot T}\right)} \cdot \tau}{1 + k_0 \cdot e^{-\left(\frac{Ea}{R \cdot T}\right)} \cdot \tau} \tag{3.18}$$

Konstante zinetikoa tenperaturaren menpe adierazten bada, 3.18 ekuazio lortzen da, zein 3.3 irudian adierazten den. Irudietatik, zera erator daiteke: (i) edozein erreaktore

erabilita, tenperatura konstantean jardunez zenbat eta denbora espazial handiagoa, orduan eta bihurtze maila handiagoa lortzen dela, eta (ii) edozein erreaktore erabilita, zenbat eta tenperatura handiagoan jardun, orduan eta bihurtze maila handiagoa lortzen dela.

Goian erabili diren ekuazioak X_A vs T eran eman daitezke, τ desberdinetarako, 3.2 B irudian bezala.

Erabilitako adibideak beste ondorio interesgarri bat ematen du.

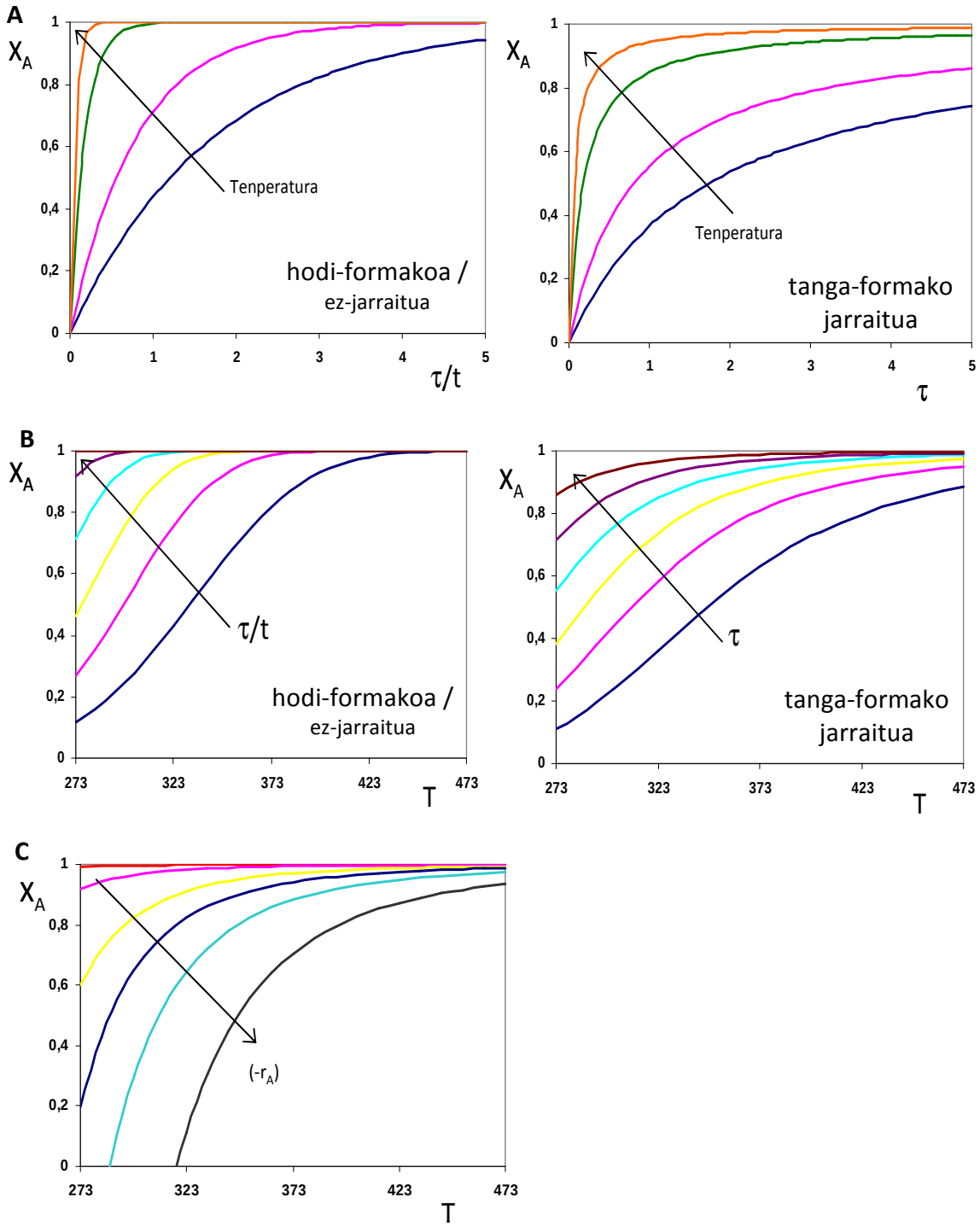
$$\left(-r_A\right) = k_0 \cdot e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \cdot C_{A,0} \cdot \left(1 - X_A\right) \tag{3.19}$$

Edo bihurtze maila isolatuz:

$$X_A = 1 - \frac{\left(-r_A\right)}{k_0 \cdot e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \cdot C_{A,0}} \tag{3.20}$$

3.20 ekuazioa irudikatzen bada, erreakzio-abiadura desberdinetarako, 3.2 C irudiko adierazpena ematen du.

Hemendik, zera ondoriozta daiteke erreakzio itzulezin batean: (i) zenbat eta tenperatura handiagoarekin jardun, orduan eta bihurtze maila handiagoa lortzen da, (ii) bihurtze maila jakin bat lortzeko zenbat eta tenperatura handiagoan jardun, orduan eta erreakzio-abiadura handiagoak lortzen dira.



3.2 irudia. Masa-balantzeak emandako X_A vs. τ,T erlazioa erreakzio itzulezin baterako. A) hainbat tenperatura-baliotarako, B) hainbat τ baliotarako eta C) hainbat $(-r_A)$ baliotarako. PFR-rako eta CSTR-rako eta ekuazio zinetikoa $(-r_A) = 2{,}11 \cdot 10^4 \cdot e^{\left(\frac{-2658{,}2}{T}\right)} \cdot C_A$.

Erreakzio itzulgarria

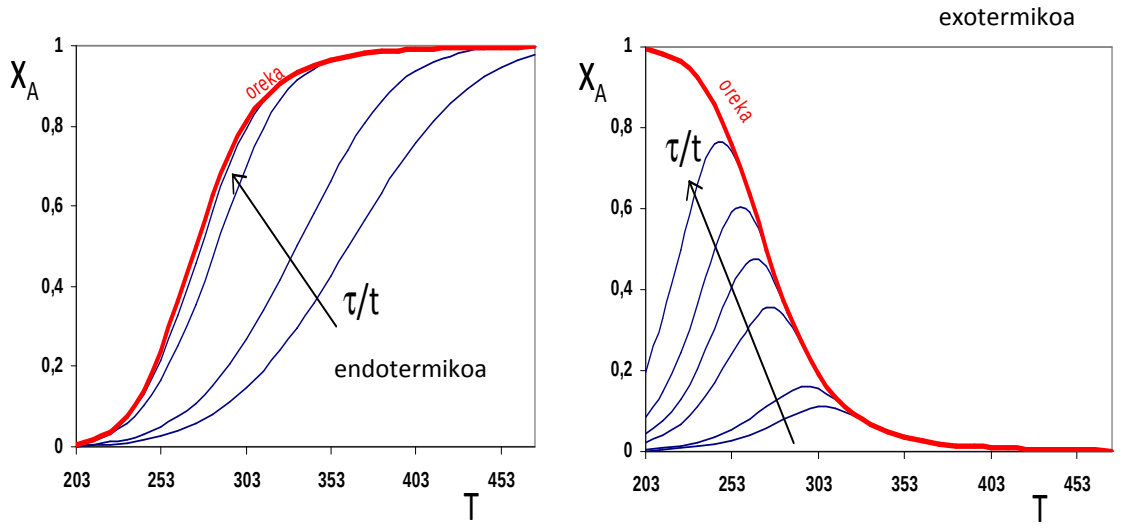
Erreakzioa itzulgarria bada, ikus dezagun nolakoak diren X_A vs. T adierazpenak denbora espazialaren hainbat baliotarako. *3.3*A irudian agertzen da erreakzio endotermiko eta exotermiko baterako lortutako irudiak, hodi-formako erreaktorean (baita erreaktore ez-jarraituan ere). Tanga-formako erreaktore jarraituan, joera bereko irudiak lortuko lirateke, nahiz eta masa-balantzea desberdina izatean irudi desberdinak izan.

3.3 A irudietatik, zera ondoriozta daiteke: (i) erreakzioa endotermikoa denean, zenbat eta tenperatura handiagoan jardun, orduan eta bihurtze maila handiagoa lortzen dela edozein denbora espazialetarako; (ii) erreakzioa exotermikoa denean, bihurtze maila maximo bat lortzen dela tenperatura jakin batean, eta tenperatura gehiago igotzen bada, bihurtze maila txikitu egiten dela. X_A vs. T adierazpena erreakzio-abiadura desberdinetarako marrazten bada, *3.3* B irudiak lortzen dira.

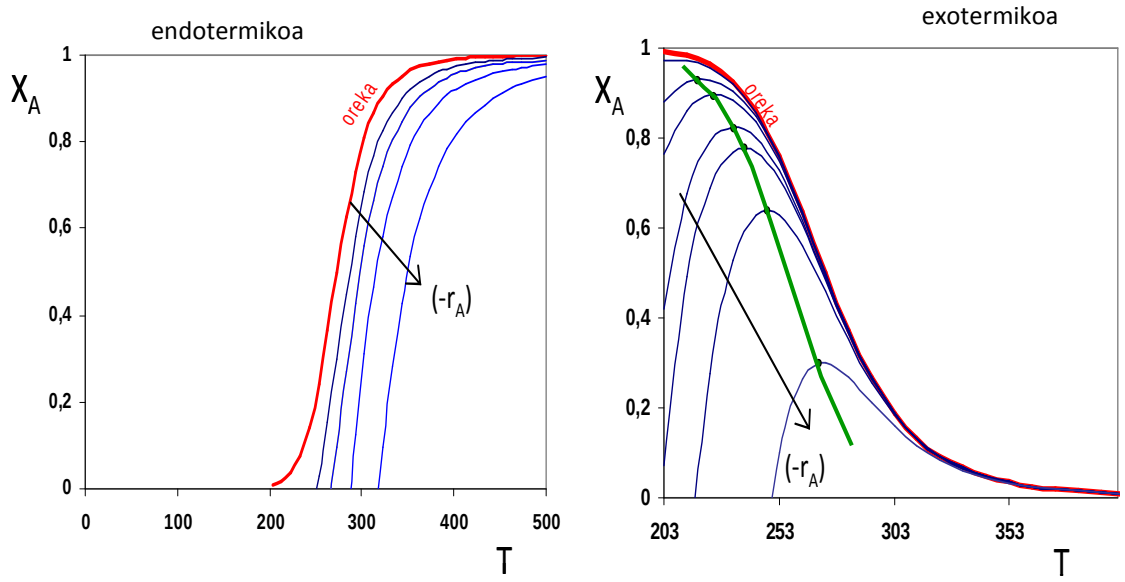
3.3 B irudietatik, zera ondoriozta daiteke: (i) erreakzioa endotermikoa denean, bihurtze maila jakin bat lortzeko zenbat eta tenperatura handiagoan jardun, orduan eta abiadura handiagoz bihurtzen dela; (ii) erreakzioa endotermikoa denean, erreakzio-abiadura konstante baterako zenbat eta tenperatura handiagoan jardun, orduan eta bihurtze maila handiagoa lortzen dela; (iii) erreakzio endotermikoa denean, orekako bihurtze maila handitu egiten dela tenperatura handitzean; (iv) erreakzioa exotermikoa denean, bihurtze maila jakin bat lortzeko tenperatura handitu ahala erreakzio-abiadura handitu egiten dela tenperatura jakin bateraino, baina tenperatura gehiago igotzen bada, orduan erreakzio-abiadura txikitu egiten dela; (v) erreakzioa exotermikoa denean, erreakzio-abiadura konstante baterako bihurtze maila maximo bat lortzen dela tenperatura jakin baterako, eta tenperatura gehiago igotzean, bihurtze maila txikitu egiten dela; (vi) erreakzio exotermikoa denean, orekako bihurtze maila txikitu egiten dela tenperatura handitzean.

Beraz, erreakzio itzulgarri endotermikoetan, erreakzio itzulezinetan bezala, ahal den tenperatura handienean jardun behar da. Erreakzio itzulgarri exotermikoetan, berriz, badago tenperatura-profil hoberena, erreakzio-abiadura maximoa egiten duena, alegia. Profil hoberen hori *3.3* B irudian berdez marraztuta agertzen dena da.

(A)



(B)



3.3 irudia. Masa-balantzeak emandako X_A vs. T erlazioa erreakzio itzulgarri baterako. (A) hainbat τ baliotarako; (B) hainbat $(-r_A)$ baliotarako. PFR-rako eta CSTR-rako.

3.1 Tenperatura hoberena eta tenperatura-profil hoberena erreakzio bakunekin

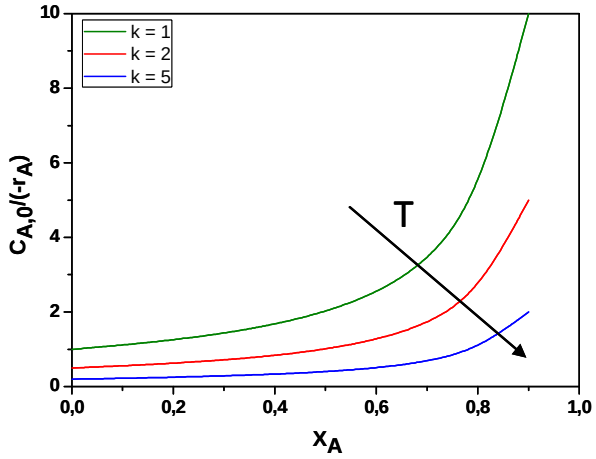
Erreakzio bakarra egiten denean, erreaktorearen ekoizpena maximoa izateko (X_A maximoa) edo bihurtze maila jakin bat lortzeko erreaktoreak izan behar duen tamaina minimoa izateko, tenperatura edo tenperatura-profil hoberen bat dago. Jarduna isotermikoa denean, tenperatura hoberena lortuko da, eta, jardute ez-isotermikoa eta ez-jarraitua bada, berriz, tenperatura-denbora bilakaera hoberena lortuko da. Erreakzioa isotermikoa ez bada eta hodi-formako erreaktorean egiten bada, tenperatura-erreaktoreko posizio-bilakaera hoberena lortuko da.

Erreakzioa itzulezina bada, ahal den tenperatura handienean jardun behar da X_A handiena lortzeko, erreakzio-abiadura handienarekin lan egingo duelako, 3.4 A irudian ikusten den bezala. Tenperatura handietan lan egitean, $C_{A,0}/(-r_A)$ are txikiagoa da bihurtze maila bakoitzerako, eta, horren ondorioz, bihurtze maila bat lortzeko behar den erreakzio-denbora ere (azpiko azalera, alegia) txikiena da. Ohart gaitezen edozein erreaktore motarako egia dela goian aipatutakoa: hodi-formakoa bada, azpiko azalera denbora espaziala da, eta, tanga-formako erreaktore jarraitua bada, irteerako bihurtze mailan lortutako lauki zuzena da denbora espaziala.

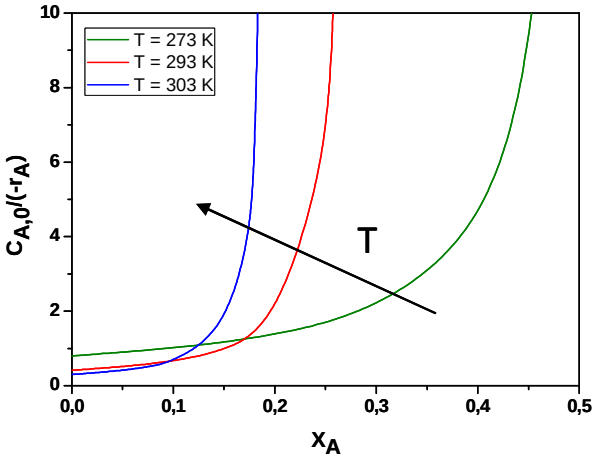
Erreakzioa itzulgarria bada, berriz, erreakzio exotermiko eta endotermiko artean bereizi behar da. $k_2 = k_1/K$ dela hartzen bada, erreakzio exotermikoan tenperatura igotzean k_1 handitu egiten delako baina K txikitu egiten delako, k_2 handitu egiten da. Beraz, badago tenperatura hoberen bat $(-r_A)$ maximoa egiten duena. Erreakzioa endotermikoa bada, tenperatura igotzean, k_1 eta K handitu egiten dira. Beraz, k_2-ren aldaketa ez da hain nabarmena tenperaturarekin, eta $(-r_A)$ maximoa egiteko, ahal den tenperatura handienean jardun behar da. 3.4 B eta 3.4 C irudian agertzen dira, ekuazio zinetikoen irudikapena erreakzio itzulgarri exotermiko eta endotermikorako.

Har dezagun erreakzio itzulgarri exotermikoa hodi-formako erreaktore baten egiten dela (edo erreaktore ez-jarraituan). Erreaktorea den hodiaren luzera bakoitzean bihurtze maila desberdin bat dagoelako, tenperatura hoberen bat izango da, 3.4 B irudian ikusten den bezala. Tenperatura-profil hoberena X_A bakoitzerako erreakzio-abiadura maximoa egiten duen tenperatura-profila da. Era berean, erreaktorea ez-jarraitua bada, erreakzio-denbora bakoitzerako, tenperatura hoberena egongo da, eta tenperaturaren denbora-bilakaera hoberena emango du.

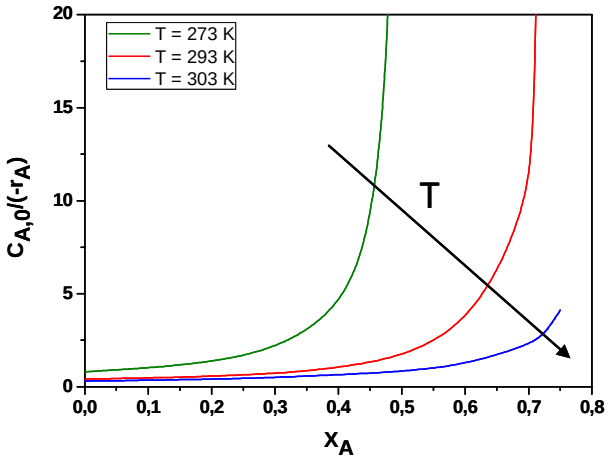
(A)



(B)



(C)



3.4 irudia. Masa-balantzeak emandako $C_{A0}/(-r_A)$ vs. X_A erlazioa hainbat T baliotarako: (A) erreakzio itzulezina ; (B) erreakzio itzulgarri exotermikoa; (C) erreakzio itzulgarri endotermikoa.

Har dezagun hodi-formako erreaktore kimikoaren masa-balantzea:

$$V_{\min} = F_{A,o} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)_{\max}} \tag{3.21}$$

X_A bakoitzerako maximoa bada, bihurtze maila jakin bat lortzeko erreaktoreak behar duen tamaina minimoa izango da. Bestela esanda, tamaina finkatuko erreaktorea erabilita, hara elika daitekeen emaria maximoa izango da, betiere X_A berdina lortzeko.

Era berean, erreaktorearen jardutea ez-jarraitua bada:

$$t_{\min} = C_{A,o} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)_{\max}} \tag{3.22}$$

Tenperatura-profil hoberenaren zehaztapena egiteko, metodo grafikoak zein analitikoak erabiltzen dira. Jarraian, bien erabilera azaltzen da.

3.1.1 Metodo grafikoak

Metodo grafikoen artean, bi irizpide azalduko dira, ulertzen errazak direlako. Lehen irizpideak *($-r_A$) vs. X_A* mendekotasuna lineala izatea eskatzen du, eta, horregatik, lehen ordenako erreakzio itzulgarri exotermikoetan erabil daiteke. Bigarren irizpideak, berriz, *($-r_A$) vs. T* mendekotasuna erabiltzen du, eta, edozein ordenatako erreakzio itzulgarri exotermiko egitean, tenperaturaren profila optimizatzeko balio du.

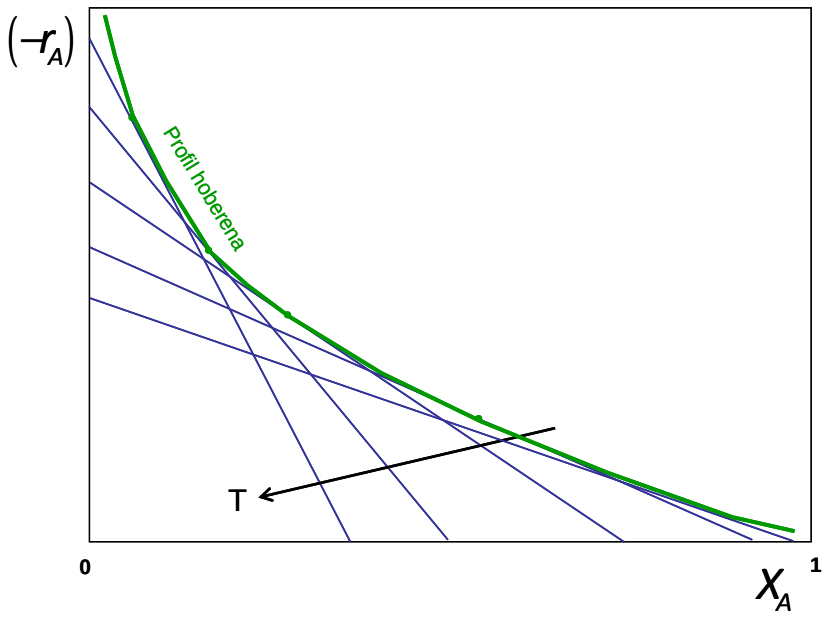
<u>($-r_A$) vs. X_A mendekotasunaren araberako metodoa</u>

Har dezagun lehen ordenako erreakzio itzulgarri eta exotermikoa: A $\underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}$ R

Eta honako ekuazio zinetiko hau duela:

$$(-r_A) = k_1 \cdot C_{A,o}\left(1 - \frac{X_A}{X_A^{orek}}\right) \qquad (3.23)$$

(-r_A) eta X_A erlazioa lerro zuzen bat da, edozein tenperaturatako, eta jatorriko ordenatua $k_1 \cdot C_{A,o}$ eta malda $-\frac{k_1 \cdot C_{A,o}}{X_{A,e}}$ dira. Beste era baten esanez, orekan --hau da $(-r_A) = 0$ denean--, $X_A = X_A^{orek}$ da. 3.5 irudian agertzen da tenperatura desberdinetan 3.23 ekuazioaren adierazpen grafikoa. Ohartzen bagara, tenperatura igotzean, jatorriko ordenatua handiagoa da, k_1 konstante zinetikoa handitzen delako. Beste alde batetik, tenperatura igotzean, orekako bihurtze maila txikiagoa denez, erreakzio-abiadura bihurtze maila txikiagoetan egiten da zero.

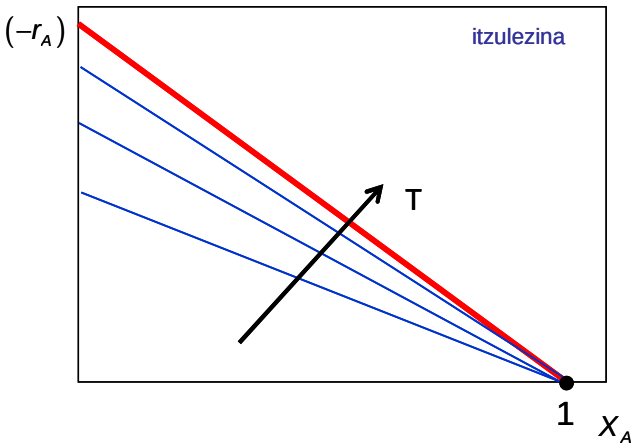


3.5 irudia. Lehen ordenako erreakzio itzulezin exotermiko baten (-r_A) vs. X_A erlazioa hainbat T baliotarako.

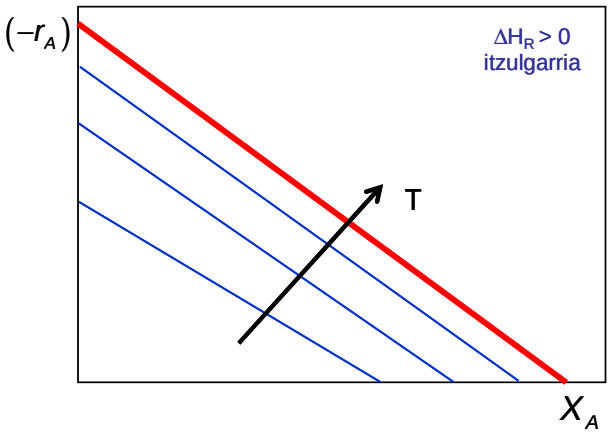
3.5 irudiak erakusten du bihurtze maila bakoitzerako tenperatura hoberen bat badagoela. Lerro zuzen guztien lerro inguratzaileak, irudian berdez marraztuta agertzen denak, tenperaturaren profil hoberena ematen du.

Aurrez aipatutakoaren harira, erreakzio itzulezinetan eta erreakzio itzulgarri endotermikoetan tenperatura handienean lan egitea egokiena dela ikusteko, *(-r_A) vs. X_A* irudiak azter daitezke, 3.6 irudian ikusten den moduan.

(A)



(B)



3.6 irudia. Lehen ordenako erreakzio baten ($-r_A$) vs. X_A erlazioa hainbat T baliotarako. (A) erreakzio itzulezin baterako; (B) erreakzio itzulgarri baterako.

(-r_A) vs. T mendekotasunaren araberako metodoa

Har dezagun bigarren ordenako erreakzio itzulgarri eta exotermikoa: $A + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} R + S$

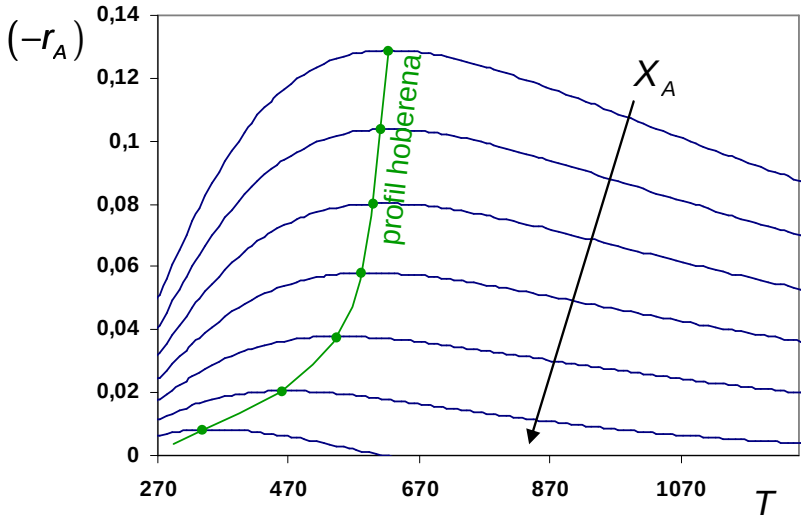
$$(-r_A) = k_1 \cdot C_A C_B - k_2 \cdot C_R C_S \qquad (3.24)$$

$$(-r_A) = k_{0,1} \cdot e^{\left(\frac{-E_{a,1}}{RT}\right)} C_A C_B - k_{0,2} \cdot e^{\left(\frac{-E_{a,2}}{RT}\right)} C_R C_S \qquad (3.25)$$

A eta B ekimolekularki elikatuz gero ($C_{A,o} = C_{B,o}$) bihurtu gabeko erreaktibo eta sortutako produktuen kontzentrazioak $C_A = C_B = C_{A,o}(1 - X_A)$ eta $C_R = C_S = C_{A,o} \cdot X_A$ dira, hurrenez-hurren. Ekuazio zinetikoa bihurtze mailaren funtzioan, honela idatz daiteke:

$$(-r_A) = C_{A,o}^2 \left(k_{0,1} \cdot e^{\left(\frac{-E_{a,1}}{RT}\right)} (1 - X_A)^2 - k_{0,2} \cdot e^{\left(\frac{-E_{a,2}}{RT}\right)} X_A^2 \right) \qquad (3.26)$$

3.7 irudian, $(-r_A)$ vs. T irudikatzen da, hainbat X_A desberdinetarako. Aipagarria da tenperatura hoberena txikituz doala X_A handitu ahala.



3.7 irudia. Lehen ordenako erreakzio itzulezin baten ekuazio zinetikoa ($-r_A$) = f(T) eta tenperatura-profil hoberena.

3.1.2 Metodo analitikoa

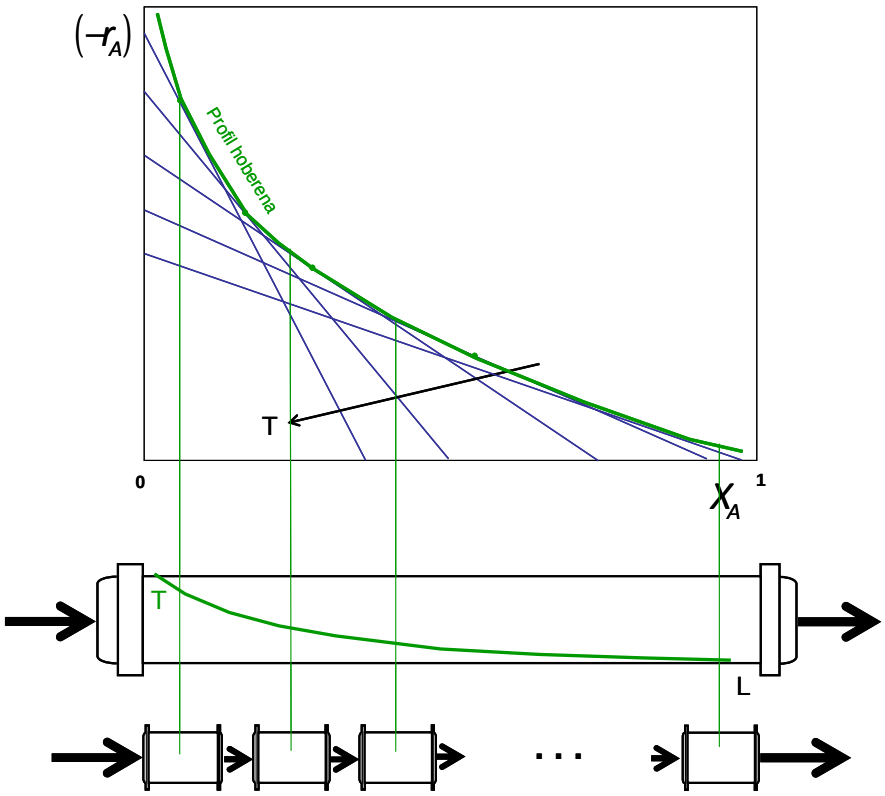
Bihurtze maila bakoitzerako erreakzio-abiadura maximoa egiten duen tenperatura zehazteko, ekuazio zinetikoa tenperaturarekiko adierazten den funtzioa tenperaturarekiko deribatu behar da, eta zero egiten duen tenperatura da bihurtze maila bakoitzerako tenperatura hoberena.

$$\frac{d\left(-r_A\right)}{dT}=\frac{d\left[C_{A,o}^2\left(k_{0,1}\cdot e^{\left(\frac{-E_{a,1}}{RT}\right)}\left(1-X_A\right)^2-k_{0,2}\cdot e^{\left(\frac{-E_{a,2}}{RT}\right)}X_A^2\right)\right]}{dT}=0 \tag{3.27}$$

Hori ebazten bada, tenperatura-profil hoberena honako hau da (3.7 irudian berdez marraztutako irudiaren adierazpen matematikoa, alegia):

$$\frac{k_{0,1}\cdot e^{\left(\frac{-E_{a,1}}{RT_{opt}}\right)}\cdot\left(E_{a,1}-2RT_{opt}\right)}{k_{0,2}\cdot e^{\left(\frac{-E_{a,2}}{RT_{opt}}\right)}\cdot\left(E_{a,2}-2RT_{opt}\right)}=\frac{X_A^2}{\left(1-X_A\right)^2} \tag{3.28}$$

Metodo grafiko zein analitikoa erabilita, T_{opt} vs. X_A lortzen da. Halere, praktikan aplikatu ahal izateko, jakin behar da tenperatura erreaktoreko luzerarekin (hodi-formakoan) edo erreakzio-denborarekin (eragiketa ez-jarraituan) nolakoa den, 3.8 irudian agertzen den moduan.



3.8 irudia. Tenperatura hoberena erreaktorearen luzerarekin.

Horretarako, masa-balantzea ebatziko da.

$$V = S \cdot L = F_{A,o} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)_{\max}} \tag{3.29}$$

Masa-balantzea ebazteko hodi-formako erreaktorea azpi-erreaktoretan banatzen da, 3.8 irudian ikusten den moduan. Zer esanik ez dago, zenbat eta azpierreaktore gehiago hartu, orduan eta zehatzagoa dela kalkulua. Azpierreaktore bakoitzean, honako ekuazio hau ebatziko da:

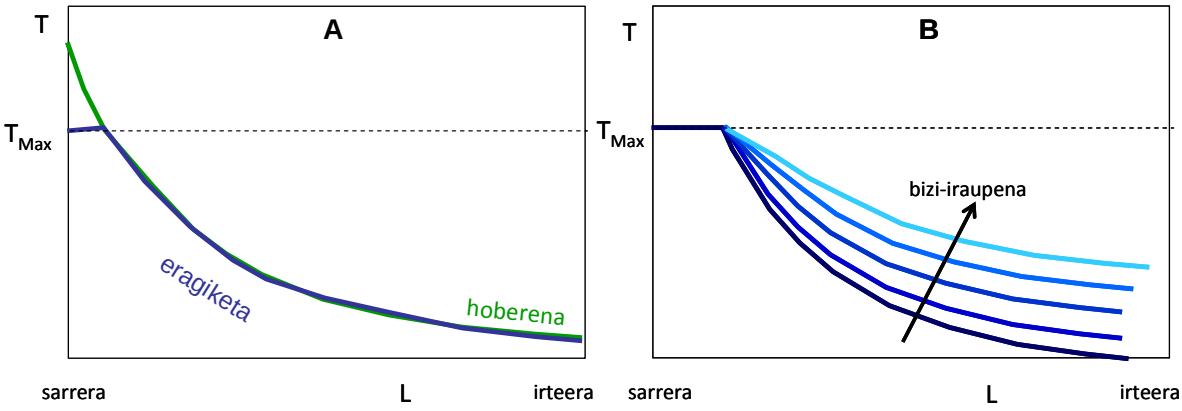
$$S \cdot \Delta L = F_{A,0} \cdot \int_{X_{A,sar}}^{X_{A,irt}} \frac{dX_A}{(-r_A)} \approx F_{A,0} \cdot \frac{(X_{A,irt} - X_{A,sar})}{(-r_A)_{\max}} \tag{3.30}$$

Ekuazioaren ebazpena, urratsez urrats, honelakoa da: Azpi-erreaktore bakoitzean, T vs. X_A adierazpenetik, tenperatura hoberena aurkitzen da, bihurtze mailaren tarte horretarako; aldi berean, tenperatura hoberenarekin eta azpierreaktoreko batez besteko konposizioarekin, azpi-erreaktoreari dagokion batez besteko abiadura hoberena lortzen da; azkenik, 3.30 ekuazioan ordezkatzen da, eta azpi-erreaktore horren luzera (tamaina) kalkulatzen da (ΔL). Erreakzioa exotermikoa denez, azpierreaktore bakoitzean sortzen den beroaren zati bat kanporatu behar da. Azpierreaktore bakoitzetik kanporatu behar den bero-emaria (Q) azpierreaktorean sortu den bero-jarioaren baliokidea da:

$$Q = \left(-r_A\right)_{\max} \cdot dV \cdot \left(-\Delta H_r\right)_A \tag{3.31}$$

Horrela kalkulatutako tenperatura-profil hoberenak, erreaktorearen sarreran, tenperatura handiegiak eman ohi ditu, gehienetan, katalizatzaileak jasan dezakeena baino handiagoa, edo praktikan erdiets ezin daitekeena. Hori dela eta, erreaktorearen jardunerako tenperatura maximo bat ezartzen bada, adibidez, T_{max}, 3.9 A irudian bezalako profilak lortzen dira: erreaktorearen lehen zatian, tenperatura aurrez ezarritako tenperatura maximoan jarduten da, eta, tenperatura-profil hoberena T_{max} baino txikiagoa denean, harekin jarduten da.

Beste kasu batzuetan, erreakzioa katalizatzailearekin egiten denean eta hori denboran desaktibatu egiten denean, katalizatzailearen aktibitatea berreskuratzeko jardute-tenperatura igo behar da. Hori dela eta, katalizatzailearen bizi-iraupenean zehar tenperatura-profilak lortu behar dira, 3.9 B irudiak agertzen duen bezalako profilekin jardunaz.



3.9 irudia. Tenperatura-profil hoberena erreaktorearen luzerarekin. (A) Tenperatura maximoaren mugatzea badago; (B) katalizatzailearen desaktibazioa badago.

3.2 Tenperatura hoberena eta tenperatura-profil hoberena erreakzio sortekin

Aurreko gaian ikusi da erreaktorean erreakzio sortak gertatzen direnean produktu batekiko hautakortasuna erreaktore motaren araberakoa dela, eragiketa isotermikoan. Erreaktore berean tenperatura aldatzen bada, nahi den produktu batekiko hautakortasuna alda daiteke, erreakzio anitzen abiaduren gainean eragin desberdina izan dezakeelako tenperatura-aldaketak.

3.2.1 Aldibereko erreakzioak

Har dezagun honako aldibereko erreakzio hauek osatutako sistema, eta R dela hobetsi nahi den produktua:

$$A \xrightarrow{k_1} R$$
$$A \xrightarrow{k_2} S \qquad (3.32)$$

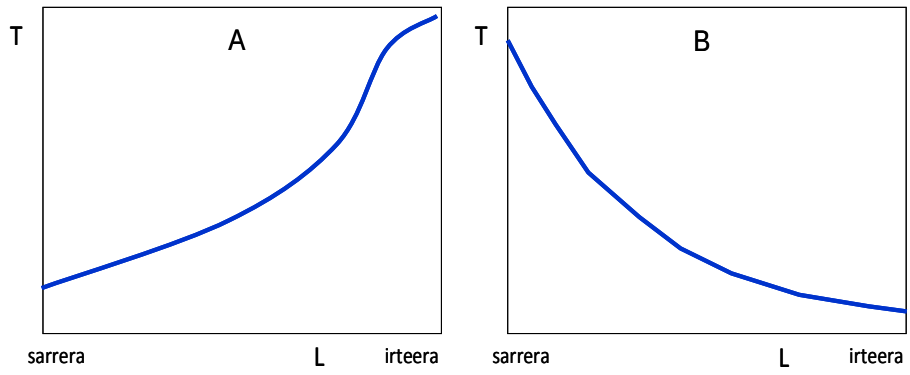
Bien arteko sortze-abiadurek honako erlazio honi jarraitzen diote ($r_{S/R}$-k S-ren sortze-abiadura eta R-ren sortze-abiaduren erlazioa adierazten du), lehen ordenako erreakzioak badira:

$$r_{S/R} = \frac{r_S}{r_R} = \frac{dC_S}{dC_R} = \frac{k_2}{k_1} = \left(\frac{A_2}{A_1}\right) \cdot e^{\frac{(E_1 - E_2)}{RT}} \qquad (3.33)$$

E_1 eta E_2 bi erreakzioen aktibazio-energiak izanik eta A_1 eta A_2 bi erreakzioen konstante zinetikoen maiztasun-faktoreak izanik. R hobetsi nahi bada, $r_{S/R}$ minimizatu egin behar da. E_1-ren eta E_2-ren arabera, honako egoera hauek aurki daitezke:

i. $E_1 > E_2$ izatea: horrelako egoeran, ahal den tenperatura handienean jardun behar da, R-ren sortze-abiadura S-rena baino gehiago handitzen delako.

ii. $E_1 < E_2$ izatea: horrelako egoeran, ahal den tenperatura txikienean jardun behar da Φ_R handiena lortzeko. Baina, tenperatura txikietan erreakzioak asko moteltzen direlako, tamaina handiegiko erreaktoreak behar dituzte. Hodi-formako erreaktorean, tarteko konpromiso bat da irtenbide praktikoa: erreaktoreko tenperatura igo sarreratik irteerara, 3.10 A irudian agertzen den moduan. Erreaktorearen lehen zatiko tenperatura txikiak R-rekiko hautakortasuna laguntzen du, eta, erreaktorearen irteerako zatian bihurtu-gabeko A gutxiago gelditzen denez, tenperatura handitzen da, sortuko den S gutxi izango delako. Zer esanik ez dago erreaktore ez-jarraituan tenperatura-profila denboran zeharrekoa dela: hasieran tenperatura txikiekin jarduten da, eta, erreakzioa aurrera doan heinean, tenperatura handitu egiten da.



3.10 irudia. Tenperatura-profil hoberena hurbilketa erreaktorearen luzerarekin $E_1 < E_2$ denean:. (A) aldibereko erreakzioak; (B) ondoz ondoko erreakzioak.

Aldibereko bi erreakzio baino gehiago badaude, hurrengo analisia egin behar da. Har dezagun 3.32 erreakzioez gain hirugarren bat gertatzen dela:

$$A \xrightarrow{k_3} T \tag{3.34}$$

R hobetsi nahi bada, honako egoera hauek gerta daitezke:

i. $E_1 > E_2$ eta $E_1 > E_3$ izatea: horrelako egoeran, ahal den tenperatura handienean jardun behar da.

ii. $E_1 < E_2$ eta $E_1 < E_3$ izatea: horrelako egoeran, ahal den tenperatura txikienean jardun behar da, horrek dakartzan arazo teknikoekin (tamaina handiko erreaktoreen beharra).

iii. $E_1 < E_2$ eta $E_1 > E_3$ edo $E_1 > E_2$ eta $E_1 < E_3$ izatea: horrelako egoerak gertatzen badira, tarteko tenperaturan jardun behar da. Matematikoki erator daiteke tenperatura hoberenaren adierazpena:

$$\frac{1}{T} = \frac{R}{E_3 - E_2} \cdot \ln\left[\frac{E_3 - E_1 \cdot A_3}{E_1 - E_2 \cdot A_2}\right] \tag{3.35}$$

3.2.2 Ondoz ondoko erreakzioak

Har dezagun honako ondoz ondoko erreakzio hauen sistema, biak lehen ordenakoak, eta R dela hobetsi nahi den produktua:

$$A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S \tag{3.36}$$

Aurreko gaian eratorri zen erreaktore mota desberdinekin jardutean R-ren kontzentrazioa nola egiten zen maximoa. Beharrezko baldintzak 3.2 taulan ematen dira. Hiru ekuazioak aztertuz ikusten da k_1/k_2 handiagoa den heinean $C_{R,max}$ ere handiagoa dela. Beraz, k_1/k_2 ahal den handienarekin jarduteko, honako egoera hauek gerta daitezke:

$$\frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{A_1}{A_2}\right) \cdot e^{\frac{(E_2 - E_1)}{RT}} \tag{3.37}$$

i) $E_1 > E_2$ izatea: horrelako egoeran, ahal den tenperatura handienean jardun behar da.

ii) $E_1 < E_2$ izatea: horrelako egoeran, ahal den tenperatura txikienean jardun behar da. Baina, horrela jardutean, erreakzio-abiadura txikia denez, tamaina handiegiko erreaktoreak erabili behar dira. Hori saihesteko, hodi-formako erreaktorean 3.10 B irudiko profilarekin jardutea da irtenbide praktiko bat: erreaktorearen lehen zatian, tenperatura handian jarduten da tarteko bihurtze maila bateraino, eta, horrela, R (eta S) gutxi sortzen da. Erreaktorearen azken zatian, tenperatura txikitu egiten da, R-rekiko hautakortasuna hobets dadin.

3.2. Taula. Adibidean erabilitako konstante zinetiko eta oreka konstantearen adierazpenak.

Erreaktore mota	C_R maximoa
Ez-jarraitua	$C_{R,\max} = C_{A,0} \cdot \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\left(\frac{k_2}{k_2 - k_1} \right)}$
Hodi-formakoa	$C_{R,\max} = C_{A,0} \cdot \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\left(\frac{k_2}{k_2 - k_1} \right)}$
Tanga-formako jarraitua	$C_{R,\max} = \frac{C_{A,0}}{\left[\left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{0,5} + 1 \right]^2}$

3.2.3 Aldibereko eta ondoz ondoko erreakzioen nahasteak

Erreakzio-sortak nahasiak direnean, analisi sistematikoa hurrengo adibidearekin azalduko da. Har dezagun erreakzio-sistema hau, eta S hobetsi nahi dela:

$$A \xrightarrow{1} R \xrightarrow{3} S^{*} \cdots \qquad R \xrightarrow{2} U \qquad R \xrightarrow{4} V \tag{3.38}$$

Lehenik, adarkatze bakoitzean, analisia egiten da: adarkatzean gertatzen den erreakzioen konstante zinetikoen erlazioak tenperatura handiak behar baditu eta beste zerbaitek tenperatura txikiak behar baditu, tarteko tenperatura erabili behar da.

Ondoren, ondoz ondoko erreakzioen analisia egiten da: lehen etapak tenperatura handia behar badu eta hurrengo etapak tenperatura txikia behar badu, txikitzen den tenperaturaren bilakaera erabiliko da. Honako egoera hauek gerta daitezke:

i) $E_1 > E_2$ eta $E_3 > E_4$ izatea: horrelakoetan, ahal den tenperatura handienean jardun behar da.

ii) $E_1 > E_2$ eta $E_3 < E_4$ izatea: lehen adarkatzean tenperatura handia hobesten delako eta bigarren adarkatzean tenperatura txikia hobesten delako, txikituz doan tenperatura-profila erabiliko da.

iii) $E_1 < E_2$ eta $E_3 < E_4$ izatea: horrelakoan, ahal den tenperatura txikienean jardun behar da.

iv) $E_1 < E_2$ eta $E_3 > E_4$ izatea: lehen adarkatzean tenperatura txikia hobesten delako eta bigarren adarkatzean tenperatura handia hobesten delako, handituz doan tenperatura-profila erabiliko da.

3.3 Tenperatura-profil hoberena industria-arloko erreaktore kimikoetan

Tenperatura hoberena industria-arloko erreaktore batean ezartzeak baditu zenbait eragozpen praktiko, batez ere kontrolarekin erlazionatuak.

Lehen ikusi den bezala, erreakzio itzulgarri exotermikoaren kasuan, badago tenperatura-profil hoberena, *3.3* B irudikoa. Profil hoberen horri zehazki jarraitzea zaila da praktikan, eta gutxi gorabeherako hurbilketak egiten dira. Horietako batzuk ondoren azaltzen dira.

i. Erreaktorearen hoztea elikadurarekin.

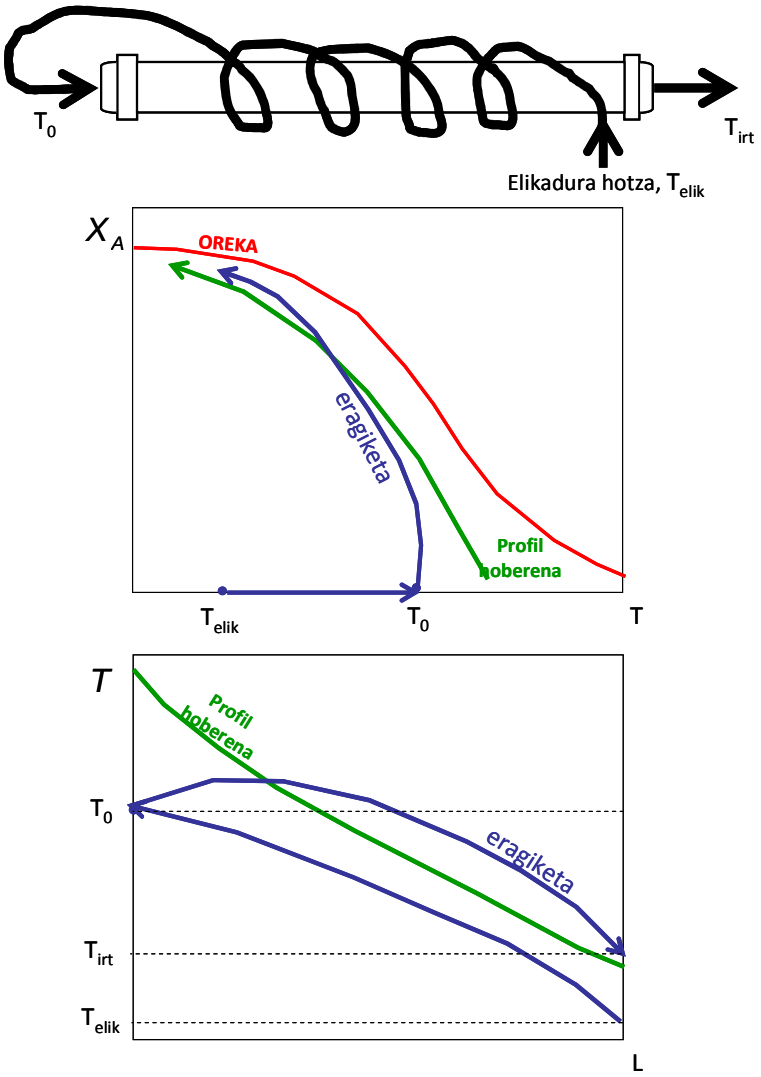
Adibidez, amoniakoaren sintesirako erreaktorean erabiltzen da, eta 3.11 irudian ikustean da haren eskema. Elikadura tenperatura txikian hartzen da (T_{elik}), eta horrek erreaktorea hoztuko du, bera T_0-raino berotzen den bitartean, eta tenperatura horretan elikatuko da erreaktorea.

ii. Jardute adiabatikoko erreaktore sorta erabili.

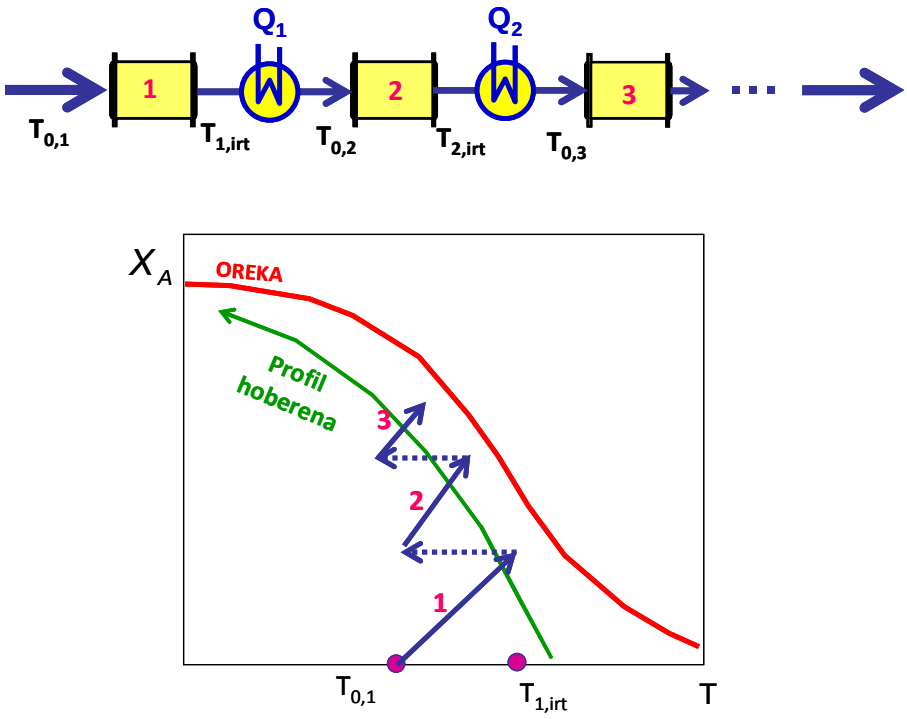
Adibidez, SO_3-ren sintesia ondoz ondo jarritako eta jardute adiabatikodun erreaktore sortan egiten da, eta, erreaktore bakoitzaren irteeran, hurrengo erreaktorerako elikadura hoztu egiten da, 3.12 irudiak erakusten duen moduan.

iii. Elikadura sakabanatutako erreaktore sorta erabili.

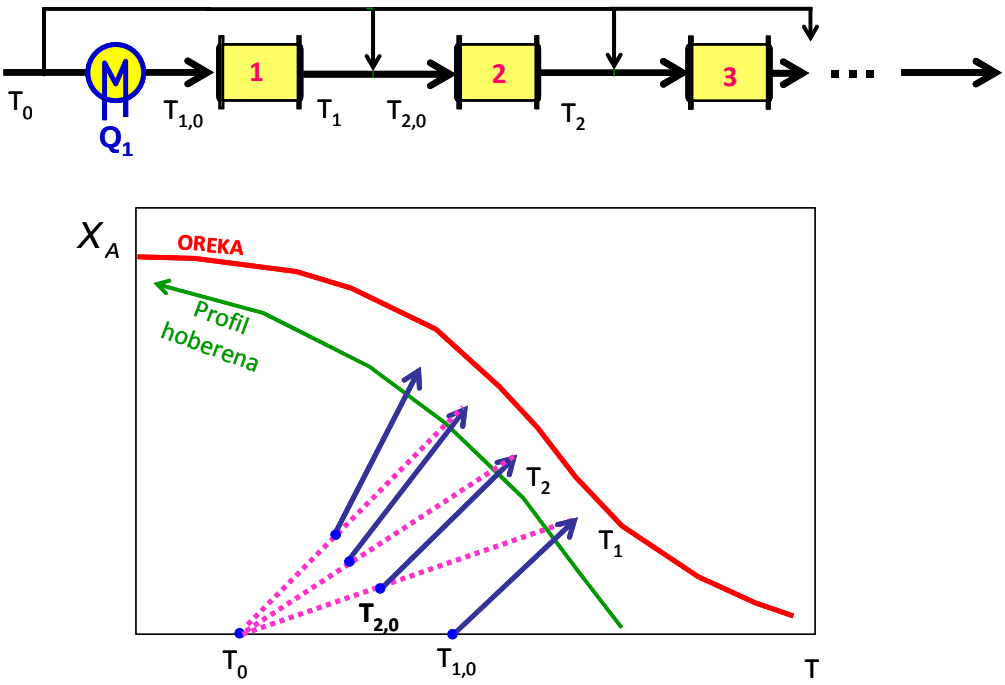
Elikadura osoa lehen erreaktorera sartu ordez, hori seriean kokatutako hainbat erreaktoreren artean banatzen da, 3.13 irudian agertzen den bezala.



3.11 irudia. Amoniakoaren sintesi erreakzioan tenperatura-profil hoberenaren gauzatzea.

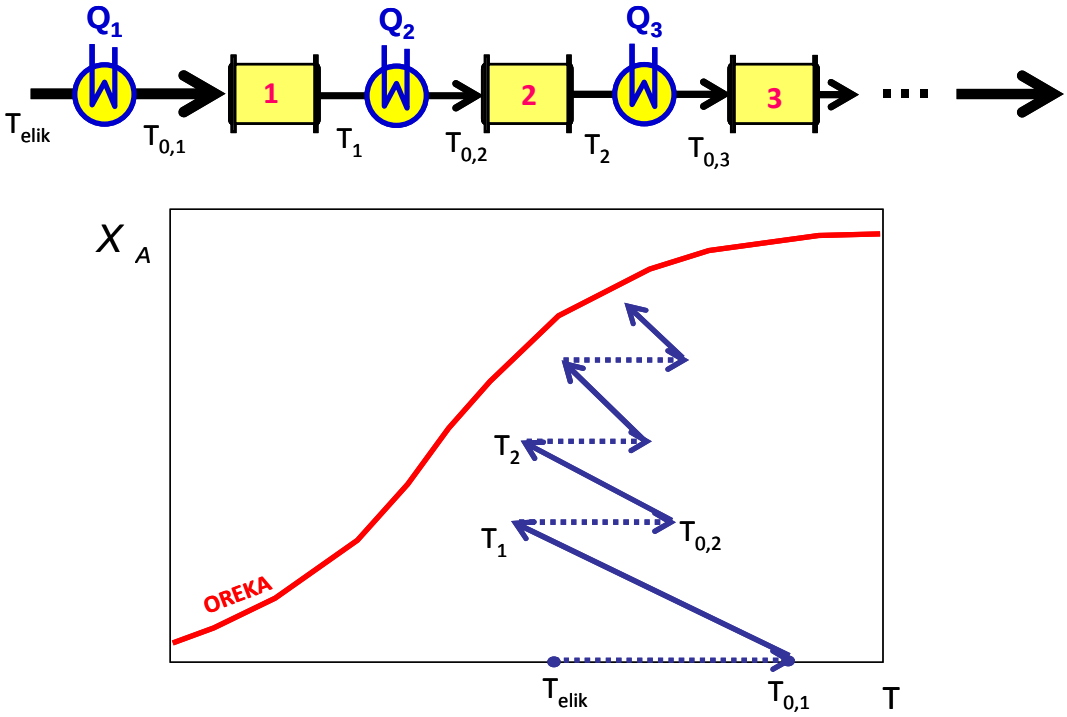


3.12 irudia. SO_3-ren sintesi-erreakzio exotermikoan tenperatura-profil hoberenaren gauzatzea.



3.13 irudia. Elikadura sakabanatutako erreaktore sorta.

Erreakzio itzulgarri endotermikoetan ez dago tenperatura-profil hoberenik, hori ahal den tenperatura handiena baita. Baina praktikan hori egitea ez da hain erraza, erreakzioaren izaerak geroz eta tenperatura txikiagoa ematen duelako. Horrelako erreakzioak egiteko, seriean kokatutako erreaktore sortak erabiltzen dira, erreaktoreen artean elikadura berotuz, 3.14 irudian ikusten den bezala.

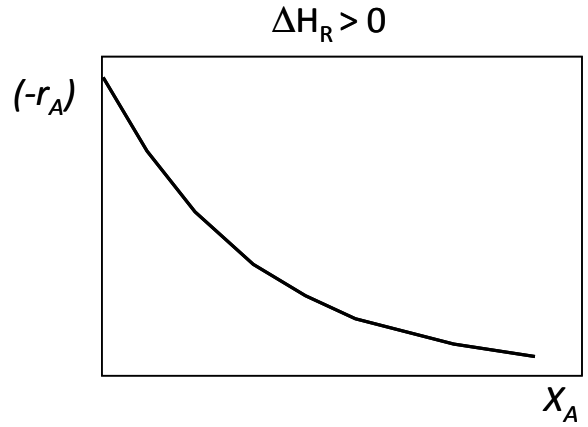


3.14 irudia. Erreakzio endotermikoan tenperatura-profil hoberenaren gauzatzea.

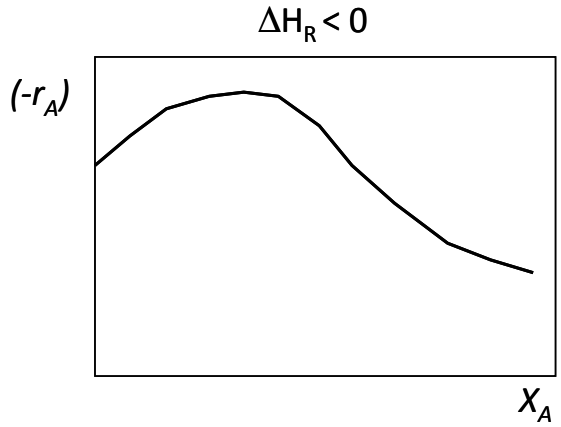
4. ERREAKTORE JARRAITUAREN ERAGIKETA AUTOTERMIKOA

Eragiketa adiabatikoan jarduten den hodi-formako erreaktorean erreakzio endotermikoa egiten bada, erreaktorean zehar tenperatura txikituz doa, eta, horren ondorioz, erreakzio-abiadura beherakorra izango da, eta, lehengai gutxiago egoteagatik ere, txikitu egingo da. Aldiz, erreakzioa exotermikoa bada, eta ordena positiboa badu, jardute-baldintzen arabera erreakzio-abiadurak balio maximo bat izan dezake, erreaktoreko luzera jakin baten bi efektu kontrajarriren ondorioz. Hori ikusteko, gogora dezagun erreakzio homogeneo baten ekuazio zinetikoa bi biderkagairen emaitza dela: alde batetik, tenperaturaren mendekoa den konstante zinetikoa, eta, bestetik, konposizioaren mendekoa den funtzioa.

(A)



(B)



4.1 irudia. Erreakzio-abiaduraren joatea hodi-formako erreaktore adiabatikoan. (A) Erreakzio exotermikoa; (B) Erreakzio endotermikoa.

Erreakzio-ordena positiboa bada $f(X_A)$ txikitu egiten da bihurtze maila handitzen den heinean. Orduan, erreaktore sarreran erreaktiboen kontzentrazioa handia da, eta, horren ondorioz, erreakzio-abiadurako kontzentrazioen biderkagaia ere handia da. Erreaktiboen bihurtze azkarraren eraginez askatutako beroak tenperatura handitzea eragiten du, erreaktore sarrerako lehen zatietan. Beste alde batetik, erreaktorean aurrera joan ahala, bihurtze maila handituz doa; $(-r_A)$ txikitu egiten da, eta, horrekin batera, sortzen den beroa ere gutxitu egiten da. Horren guztiaren ondorioz, erreakzio-nahastearen tenperaturaren posizio-bilakaerak joera beherakorra erakutsiko du. *4.1* irudiak erreakzio-abiaduraren bilakaera erakusten du, erreakzio endotermikoetarako eta exotermikoetarako.

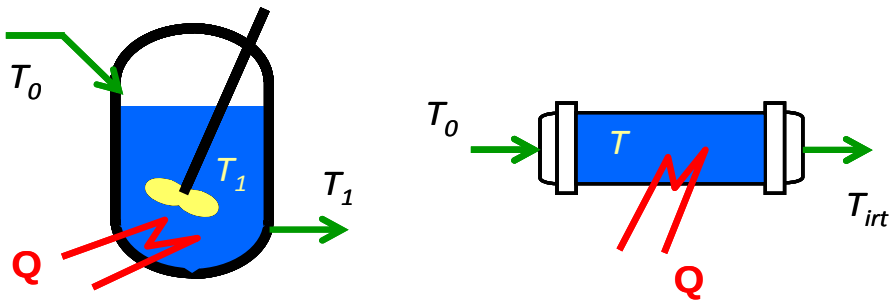
Erreakzio exotermikoan sortutako beroak eragiketa autotermikoan laguntzen du. Erreaktorearen eragiketa autotermikoan sortutako beroak erreakzioa gertatu ahal izateko behar adina berotzen du erreakzio-nahastea. Erreakzio-abiadura maximoa egiten duen tenperaturan lan egitea da eragiketa autotermikoaren helburu nagusia. Horretarako, jardute-baldintza egokiak aukeratu behar dira, besteak beste, elikatzen den emaria, elikaduraren tenperatura eta elikatzen diren erreaktiboen kontzentrazioak.

Tanga-formako erreaktorearen jardute autotermikoa hodi-formakoarena baino askoz ere errazagoa da lortzen, ez baita bero-trukerako sistemarik behar hodi-formakoan behar den bezala; izan ere, erreaktorean bertan egiten da bero-trukea, elikadura-korrontea tangan sortzen ari den beroak berotzen baitu.

Gai honetan, jardute autotermikoa aztertzeko erabiltzen diren adierazpenak azalduko dira, lehen zatian, eta, ondoren, bai tanga-formako erreaktorearen eta bai hodi-formako erreaktorearen jardute autotermikoa aztertuko dira.

4.1 Energia-balantzea

Erreakzioa gertatzen ari den nahastean, ezinbestekoa da bero-efektuak agertzen direlako energia-balantzea egitea. Jarraian, *4.2* irudiko eragiketa jarraituko edozein erreaktoretarako energia-balantzea ebatziko da, bi motatako analisia eginez: X_A vs. T eta Q vs. T erako adierazpenak lortuko dira energia-balantzerako.



4.2 irudia. Erreaktore mota ezberdinak bero-trukearekin.

4.1.1 Energia-balantzearen X_A vs. T adierazpena

A osagaia bihurtzen duen erreaktore jarraituan egoera iraunkorra lortu eta gero, erreakzio autotermikoaren energia balantzeak zera dio denbora-tarte baten bolumen-elementu bakoitzeko:

$$SARTU + SORTU = IRTEN + Q_{HOZTU} \tag{4.1}$$

Batugai bakoitza A-ren mol unitateko jartzen bada, hauek dira banan bana batugai bakoitza $\left(energia/mol_A\right)$ unitatetan:

Sartu:

$$H_S = \sum_i C_{P,i} \cdot \left(T_0 - T_{erref}\right) \approx \overline{C_{P,elik}} \cdot \left(T_0 - T_{erref}\right) \tag{4.2}$$

Irten:

$$\begin{aligned} H_i = \sum_i C_{P,i} \cdot \left(T_1 - T_{erref}\right) \cdot \left(1 - X_A\right) + \sum_k C_{P,k} \cdot \left(T_1 - T_{erref}\right) \cdot X_A \approx \\ \overline{C_{P,elik}} \cdot \left(T_1 - T_{erref}\right) \cdot \left(1 - X_A\right) + \overline{C_{P,prod}} \cdot \left(T_1 - T_{erref}\right) \cdot X_A \end{aligned} \tag{4.3}$$

Sortu:

$$So = \left(-\Delta H_R\right) \cdot X_A \tag{4.4}$$

H (entalpia), C_P (jardute-tenperatura tartean batez besteko bero espezifikoa), *T* (tenperatura) eta ΔH_R (jardute-tenperatura tartean batez besteko erreakzio-beroa) dira.

Entalpiaren zehaztapena egiteko erreferentzia-tenperaturatzat ($T_{erref} = T_0$) elikaduraren tenperatura (T_0) hartzen bada, energia-balantzea honela idatz daiteke:

$$0 + \left(-\Delta H_R\right)\cdot X_A - \left[\overline{C_{P,elik}}(T_1 - T_0)\cdot(1 - X_A) + \overline{C_{P,prod}}(T_1 - T_0)\cdot X_A\right] = 0 \tag{4.5}$$

Aurreko ekuaziotik X_A isolatzen bada, honako adierazpen hau lortzen da energia-balantzerako:

$$X_A = \frac{\overline{C_{P,elik}}\cdot\left(T_1 - T_0\right) + Q_{hoztu}}{\left(-\Delta H_{R,1}\right) - \left(\overline{C_{P,prod}} - \overline{C_{P,elik}}\right)\cdot\left(T_1 - T_0\right)} \tag{4.6}$$

Likido fasean gertatzen den erreakzio kimikoan, erreaktiboen eta produktuen bero espezifikoak antzekoak izan ohi dira; hau da, $\left(\overline{C_{P,prod}} - \overline{C_{P,elik}}\right) \to 0$ har daiteke. Hurbilketa hori eginez, energia-balantzea horrela berridatz daiteke, erreaktore barruko nahastearen batez besteko bero espezifikoaren menpe ($\overline{C_P}$):

$$X_A = \frac{\overline{C_P}\cdot\left(T_1 - T_0\right) + Q_{hoztu}}{\left(-\Delta H_R\right)} \tag{4.7}$$

Orain arte azaldutakoan, erreaktorea elikatzen duen nahaste guztia erreaktiboa dela jo da, baina hori ez da maiz gertatzen den egoera, gehienetan lehengaiarekin nahasita inertea elikatzen delako. Inertearen jarioak entalpia bat duelako, energia-balantzean hartu behar da kontuan, zenbakitzailean agertzen dena.

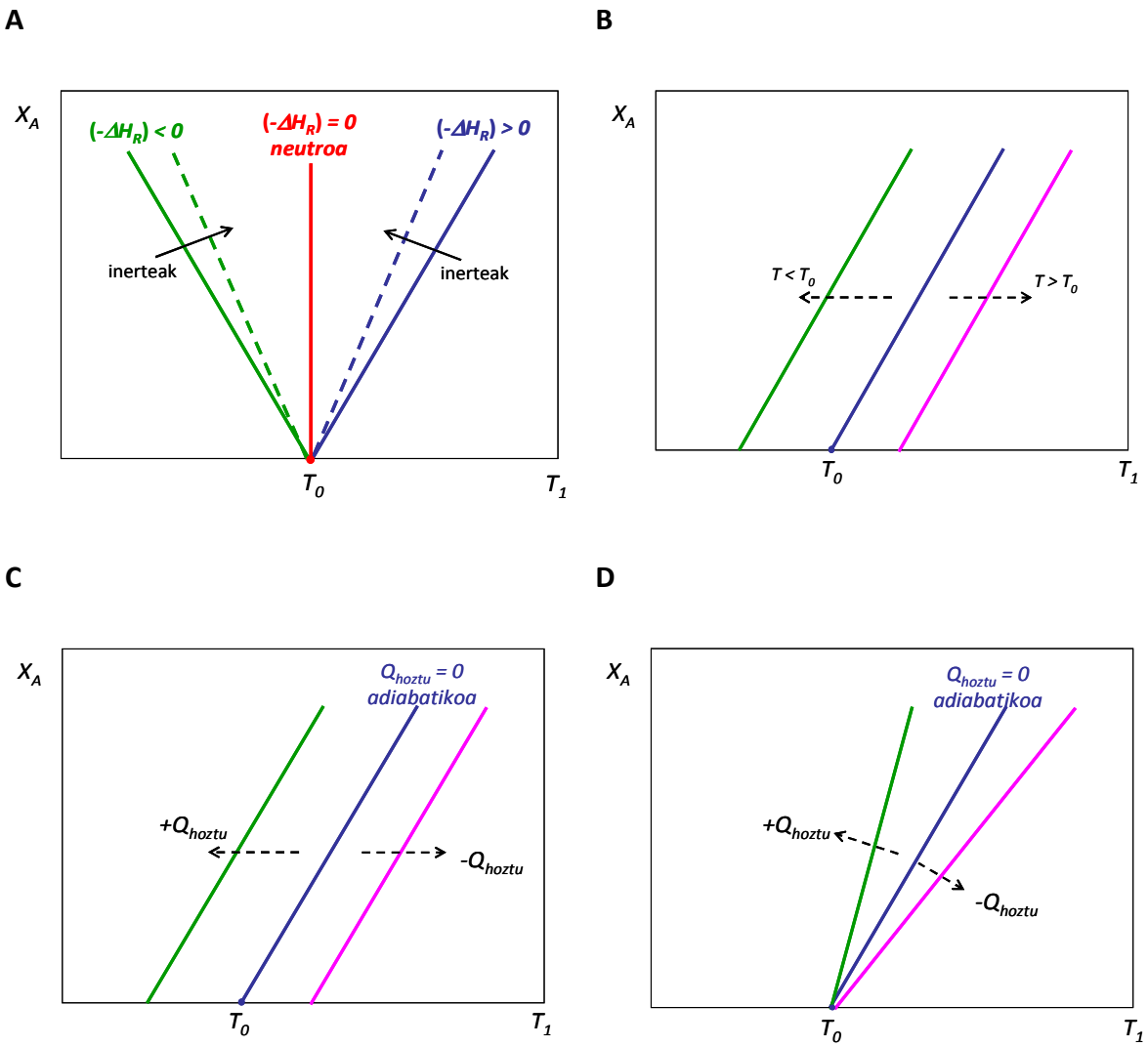
$$X_A = \frac{\left(\overline{C_{P,elik}} + \overline{C_{P,In}}\right)\cdot\left(T_1 - T_0\right) + Q_{hoztu}}{\left(-\Delta H_{R,1}\right)} \tag{4.8}$$

Ohart gaitezen 4.8 ekuazioaren X_A vs. *T* adierazpen grafikoa lerro zuzena dela, $\left(\overline{C_{P,elik}} + \overline{C_{P,In}}\right)\Big/\left(-\Delta H_{R,1}\right)$ maldaduna eta $\left[\left(-T_0\right)\cdot\left(\overline{C_{P,elik}} + \overline{C_{P,In}}\right) + Q_{hoztu}\right]\Big/\left(-\Delta H_R\right)$ jatorrian ordenatuduna. 4.8 ekuazioaren adierazpen grafikoa 4.3 irudian agertzen da. *4.3*A irudian, erreakzio-beroaren zeinuaren eragina eta inerteak elikatzearen eragina azaltzen dira, jardute adiabatikoan. Erreakzioa termikoki neutroa bada, bihurtze maila orotan elikatu

den tenperatura berdina izango da. Erreakzio endotermikoa bada, malda negatiboko lerro zuzena izango da, bihurtze maila handitu ahala tenperatura gutxitzen delako. Erreakzio exotermikoaren kasuan, alderantzizkoa gertatzen da, malda positiboko lerro zuzena baita energia-balantzearen X_A vs. T adierazpena. Inerteak elikatzen badira, maldan ez ezik, jatorriko ordenatuan ere eragiten da. Malda aztertzen bada, inertea elikatzean maldaren balio absolutua handitu egiten da, inerteak bero-xurgatzaile gisa jarduten baitu, efektu termikoa ahulduz.

4.3 B irudian, elikadurako tenperaturaren (T_0) eragina adierazten da, inerterik gabeko eragiketa adiabatikoan. Elikadura T_0 baino tenperatura txikiagoan sartzen bada, energia-balantzearen lerroa paraleloki mugitzen da, tenperatura txikiagoetara (ezkerrera), eta T_0 baino tenperatura handiagoan sartzen bada, lerroa eskuinera mugitzen da, paraleloki.

4.3 C irudian trukatzen den beroaren (Q_{hoztu}) eragina azaltzen da inerterik elikatzen ez den eragiketan eta erreakzio exotermikoan (energia-balantzearen malda positiboa delako). Eragiketa adiabatikoarekin alderatuz, nahastea hoztu egiten bada, energia-balantzearen lerroa paraleloki mugitzen da, tenperatura txikiagoetara (ezkerrera), eta, berotu egiten bada, tenperatura handiagoetara (eskuinera). Bero-trukagailuetan, ohikoa da trukatzen den beroa ($T_1 - T_0$) diferentziarekiko proportzionala izatea. Horrelakotan, *4.3* D irudia lortzen da. Energia balantzea puntu beretik abiatzen da (T_0-tik), eta malda da aldatzen dena: hoztu egiten bada, maldaren balio absolutua handitu egiten da, eta, berotu egiten bada, maldaren balio absolutua txikitu egiten da.



4.3 irudia. Energia balantzearen irudikapen grafikoa. A) Erreakzio beroan eta inerteen eragina B) Elikadurako tenperaturaren eragina C) eta D) bero-trukearen eragina.

4.1.2 Energia-balantzearen Q vs. T adierazpena

4.1 ekuazioko batugaiak honelakoak dira (energia/t) unitatetan, erreferentzia-tenperatura T_0 hartuta:

Sartu:

$$Q_S = 0 \tag{4.9}$$

Irten:

$$Q_{IRTEN} = \dot{m} \cdot \overline{C_P} \cdot \left(T_1 - T_0 \right) \tag{4.10}$$

Sortu:

$$Q_{SORTU} = \left(-\Delta H_R \right) \cdot F_{A,0} \cdot X_A \tag{4.11}$$

Hoztu:

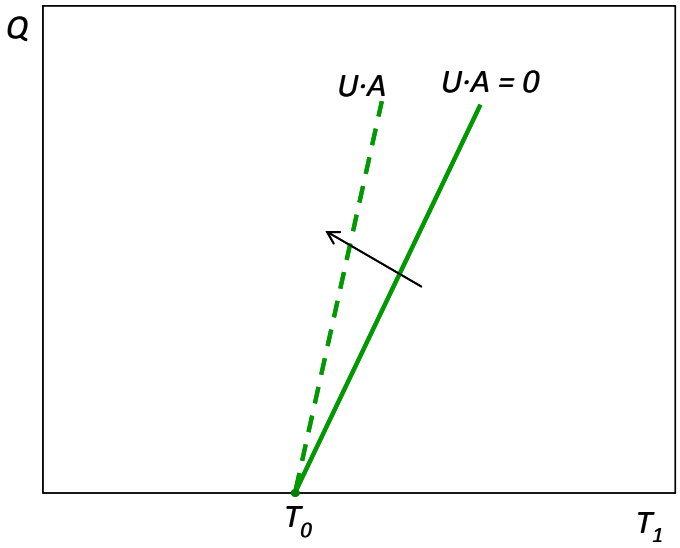
$$Q_{HOZTU} = U \cdot A \cdot \left(T_1 - T_{ING} \right) \tag{4.12}$$

Ohart gaitezen Sortu terminoa erreaktore motaren araberakoa dela, masa-balantzearen arabera aldatzen baita $F_{A,0} \cdot X_A$.

Eragiketa autotermikoan sortzen den energia (erreakzioan askatutakoa, alegia) xurgatu behar da, bai korrontearen entalpia aldatuz (Irten terminoa) bai trukagailuaren bitartez (Hoztu terminoa, alegia). Beraz, bi terminoak bateratzen badira:

$$\begin{aligned} Q_{zurgatu} = Q_{IRTEN} + Q_{HOZTU} = \dot{m} \cdot \overline{C_{P,elik}} \cdot \left(T_1 - T_0 \right) + U \cdot A \cdot \left(T_1 - T_{ING} \right) = \\ \left(Q \cdot \rho \cdot \overline{C_{P,elik}} + U \cdot A \right) \cdot T_1 - Q \cdot \rho \cdot \overline{C_{P,elik}} \cdot T_0 - U \cdot A \cdot T_{ING} \end{aligned} \tag{4.13}$$

$\dot{m}$ emari masikoa, U bero-trukerako koefiziente globala, A bero-trukerako azalera, Q emari bolumetrikoa, T_{ING} bero-trukean ingurumenaren tenperatura eta ρ nahastearen dentsitatea izanik. Xurgatzen dena *Q(beroa)* vs. T irudian (*4.4* irudian), lerro zuzena da, $\left(Q \cdot \rho \cdot \overline{C_P} + U \cdot A \right)$ maldaduna eta jatorrian ordenatua $\left(-Q \cdot \rho \cdot \overline{C_P} \cdot T_0 - U \cdot A \cdot T_{ING} \right)$ duena.



4.4 irudia. Erreakzio kimikoak xurgatutako beroa jardute-tenperaturarekiko (T_1).

Erreaktoreen diseinua egiteko, masa- eta energia-balantzeak ebatzi behar dira, eta horiek erreaktore motaren araberakoak dira. Hurrengo ataletan, jardute jarraituko erreaktore mota bakoitzean, masa-balantzeekin batera ebatziko da energia-balantzea.

4.2 Tanga-formako erreaktorearen jardute adiabatikoa

Tanga-formako erreaktore adiabatiko jarraituan, masa-balantzea honako hau da, egoera iraunkorra lortu ondoren:

$$F_{A0} - F_A - (-r_A)\cdot V = 0 \tag{4.14}$$

A → R erreakzio baten lehen ordenako ekuazio zinetikoa duen sistema batean, masa-balantzea hau da:

$$F_{A,0} - F_{A,0}(1 - X_A) - k\cdot C_{A,0}\cdot(1 - X_A)\cdot V = 0 \tag{4.15}$$

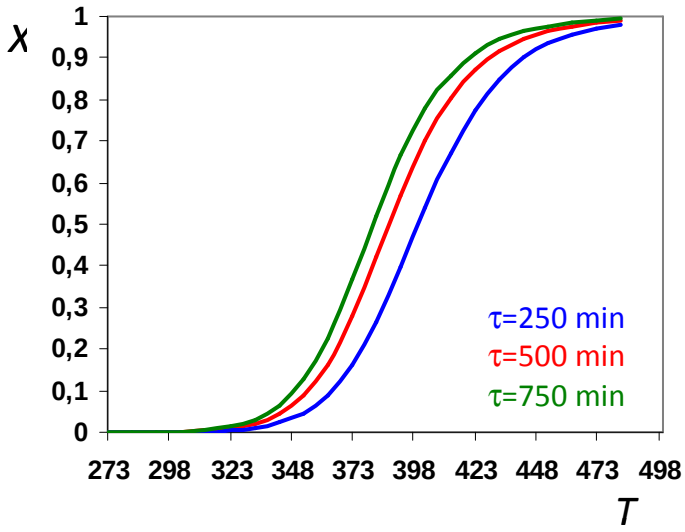
Eta hortik:

$$X_A = \frac{k\cdot\tau}{1 + k\cdot\tau} \tag{4.16}$$

k konstante zinetikoa eta τ denbora espaziala dira. Konstante zinetikoak Arrhenius-en ekuazioa betetzen badu, bihurtze maila eta tenperaturaren arteko erlazioa hau da:

$$X_A = \frac{k_o \cdot e^{\left(-\frac{Ea}{RT}\right)} \cdot \tau}{1 + k_o \cdot e^{\left(-\frac{Ea}{RT}\right)} \cdot \tau} \qquad (4.17)$$

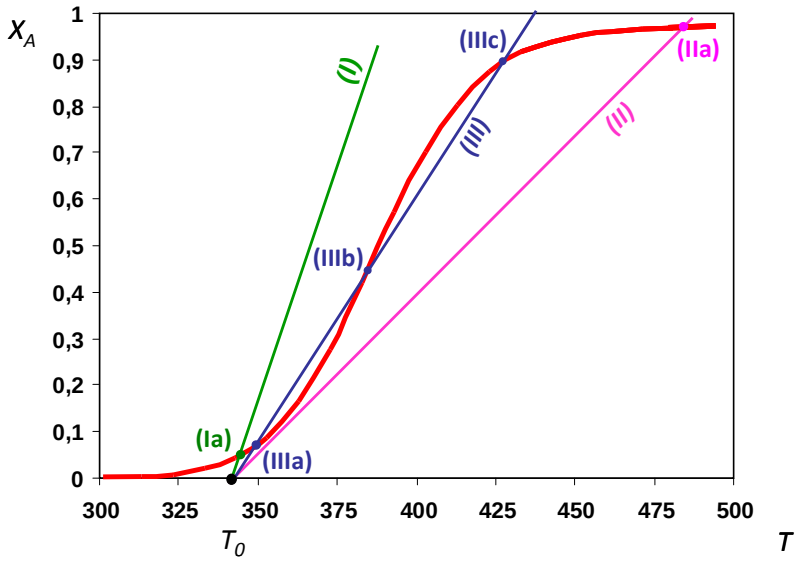
4.17 ekuazioa, beraz, tanga-formako erreaktorearen masa-balantzea da, lehen ordenako erreakzio baterako. *4.5* irudian adierazten da adibide baterako masa-balantzearen X_A vs. T bilakaera (adibidean, k_0 = 2,95·10^7 min^{-1}, Ea/R = 9090 K eta τ = 250, 500, 750 min hartu dira).



4.5 irudia. Tanga-formako erreaktore adiabatikoan masa balantzeak emandako X_A vs T mendekotasuna.

Ohart gaitezen masa-balantzearen X_A vs. T bilakaerak S-formako itxura duela: bihurtze maila txikietan eta bihurtze maila handietan, bihurtze mailaren gainean, tenperaturaren eragina txikia da. Aldiz, tarteko bihurtze-mailetan tenperaturaren eragina nabarmena da, haren aldaketa txiki batek bihurtze maila izugarri alda dezakeelako. Bestetik, denbora espaziala handitu ahala, masa-balantzearen lerroa tenperatura txikiagoetara mugitzen da.

Erreaktorearen jardutea definitzen duten tenperatura eta bihurtze-maila masa- eta energia-balantzearen aldibereko ebazpenak ematen du. Tanga-formako erreaktorearen jardutea *4.6* irudian agertzen da. Ikus daitekeenez, energia-balantzearen kasu batzuetan, hiru egoera desberdinetan jardun daiteke tanga-formako erreaktorea.



4.6 irudia. Tanga-formako erreaktore adiabatikoan, masa- eta energia-balantzea. (X_A vs T mendekotasuna).

Hiru jardute-egoera hauek gerta daitezke:

I. egoera: erreaktoreak *Ia* baldintzan (X_A, T) jardungo du, masa- eta energia-balantzeak batera betetzen den puntuan, alegia. X_A txikiak lortzen dira, eta jardute-tenperatura elikaduraren antzekoa da. Ohart gaitezen energia-balantzearen malda oso handia dela, ($-\Delta H_R$) oso txikia delako edo inerteak elikatu direlako.

II. egoera: erreaktoreak *IIa* baldintzan (X_A, T) jardungo du, horren ondorioz, X_A handiak lortuko dira eta jardute-tenperatura handian. Ohart gaitezen energia-balantzearen malda oso txikia dela, ($-\Delta H_R$) oso handia delako.

III. egoera: egoera honetan, hiru jardute gerta daitezke, bakoitza (X_A, T) desberdin batekin. *IIIa* egoera okerrena da, tenperatura txikietan gertatzen baita eta

bihurtze maila txikiak lortzen baitira. Hori saihesteko, erreaktoreko nahastea berotu egin daiteke, adibidez, energia-balantzearen malda txikiagotzeko, eta, hala, *IIIc* jardute-egoera gertatuko da. Azken horretan, bihurtze maila handiak lortzen dira, jardute-tenperatura handian. Hala ere, badago beste egoera bat, *IIIb*, alegia, egonkortasun txikikoa. Egoera horretan, tarteko bihurtze maila lortzen da tarteko tenperaturan, baina tenperaturaren kontrol oso zehatza eskatzen du. Bestela, tenperatura txikitzeak *IIIa* egoerara darama, eta tenperatura handitzeak, *IIIc* egoerara.

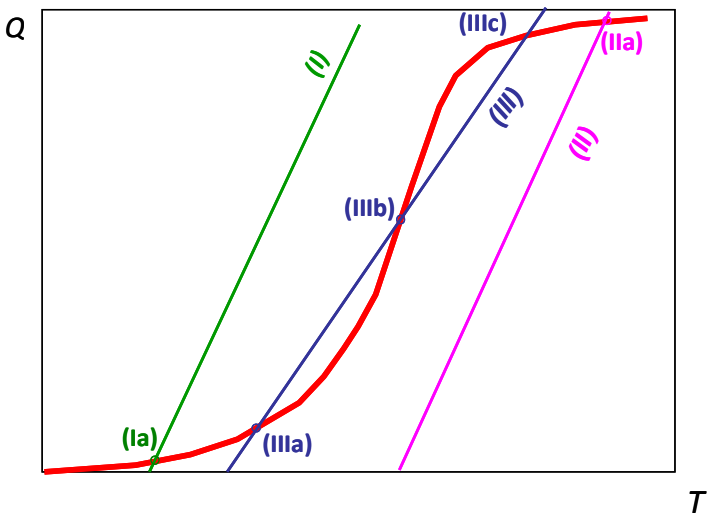
Jardute-baldintzen anizkoiztasuna hobeto ulertzeko, aurreko azterketa beroaren arabera egingo da, *Q* vs. *T* adierazpena erabiliz. Lehen ordenako ekuazio zinetikoa duen erreakzio kimikoan sortutako beroa, honako hau da:

$$Q_{SORTU} = \left(-\Delta H_R\right)\left(-r_A\right)\cdot V = \left(-\Delta H_R\right)\cdot F_{A,0}\cdot\frac{k_0\cdot e^{\left(-\frac{Ea}{RT}\right)}\cdot\tau}{1+k_0\cdot e^{\left(-\frac{Ea}{RT}\right)}\cdot\tau} \qquad (4.18)$$

Erreaktorea adiabatikoa bada, xurgatzen den beroa 4.13 ekuazioak ematen du, bero-trukea kontuan hartu gabe:

$$Q_{zurgatu} = Q_{IRTEN} = \dot{m}\cdot\overline{C_{P,elik}}\cdot\left(T_1 - T_0\right) \qquad (4.19)$$

Erreaktorearen jardutea $Q_{SORTU} = Q_{XURGATU}$ egiten denekoa da, eta *4.7* irudiko egoerak izan daitezke. Ohart gaitezen masa-balantzearen *Q* vs. *T* bilakaerak (sortutako beroak) S itxura duela, X_A vs. *T* bilakaeran gertatzen den bezala.



4.7 irudia. Tanga-formako erreaktore adiabatikoan masa- eta energia-balantzea.

X_A vs. *T* bilakaerarekin azaldutako hiru egoerak agertzen dira. *IIIb* jardutea ezegonkorra da, kanpo-asaldatze batek eragindako edozein tenperatura-aldaketak *IIIa* edo *IIIc* puntuetara aldatzen duelako jardutea, tenperatura txikitzean eta handitzean, hurrenez hurren. *IIIb* egoeran tenperatura-igoera txikia gertatzen bada, $\delta T_{IIIb} > 0$, $T_{IIIb} + \delta T_{IIIb}$ egoeran sortutako beroa tenperatura hori izateko nahasteak xurgatu behar duena baino handiagoa da, eta, horren ondorioz, gehiago berotzen da, *IIIc* egoera egonkor berria lortu arte. Aldiz, *IIIb* egoeran tenperatura-jaiste txikia gertatzen bada, $\delta T_{IIIb} < 0$, $T_{IIIb} + \delta T_{IIIb}$ egoeran sortutako beroa tenperatura hori izateko nahasteak xurgatu behar duena baino txikiagoa da, eta, horren ondorioz, nahastea hoztu egiten da, *IIIa* egoera egonkor berrira heldu arte.

IIIb puntuko tenperaturari pizte-puntua deritzo (T_P), tenperatura hori baino tenperatura handiagoek bihurtze maila handiko jardutera eramaten baitute espontaneoki.

4.3 Tanga-formako erreaktorearen jardute ez adiabatikoa

Erreaktorearen jardute-baldintza masa- eta energia-balantzearen elkarguneak emanda datorrela ikusi da aurreko atalean. Sarri, jardute adiabatikoari dagokion bihurtze mailarekin edo emari handiago batekin lan egitea hobesten da, ekoizpena handitzeko. Beste batzuetan, erreaktorearen jardutea ahalik eta egonkorrena izatea nahi da, pizte-tenperaturatik aldenduz. Bi helburu horiek energia-balantzean eraginda lor daitezke,

bero-trukagailu batekin erreakzio-nahastea hoztuz edo berotuz. Horrelako sisteman, 4.8 ekuazioak ematen du bihurtze maila eta tenperatura bilakaera energia-balantzerako.

4.3 C irudian ikusten denez, erreakzio-nahastea berotu egiten bada, energia-balantzearen X_A vs. T bilakaeraren lerroa jardute adiabatikoaren lerroari paraleloki mugitzen da, tenperatura handiagoetara, eta, hozten bada, aldiz, tenperatura txikiagoetara.

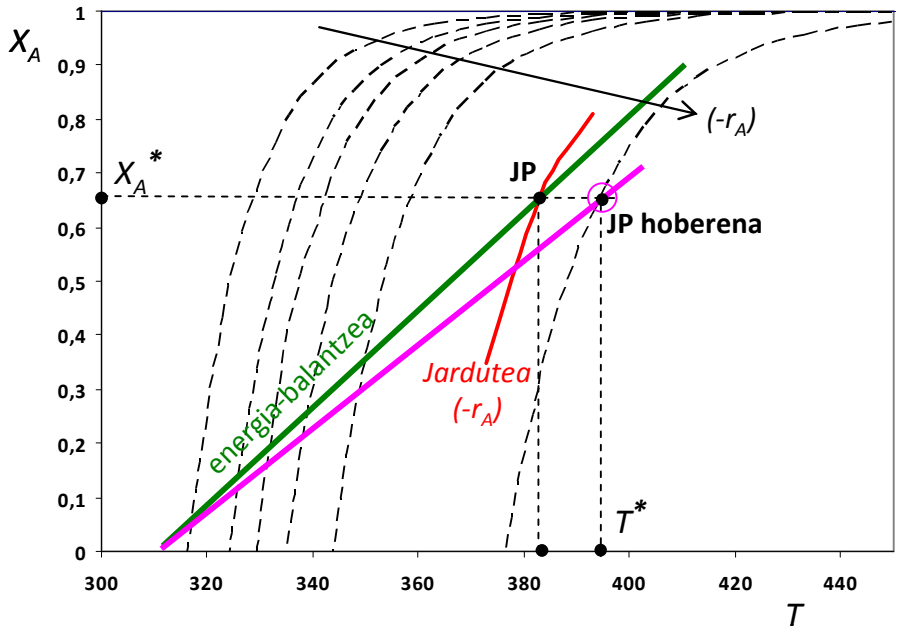
Jardute ez-adiabatikoak, beraz, pizte-tenperaturatik aldentzeko irtenbidea ematen du tanga-formako erreaktorearen jardutean.

4.8 irudian agertzen da tanga-formako erreaktorearen eragiketaren arabera nola egiten den bere diseinua energia- eta masa-balantzeen X_A vs T bilakaera erabilita (adibidean, lehen ordenako zinetika erabili da, $C_{A,0}$ = 1 mol/l eta $k = 2{,}95 \cdot 10^{7} \cdot e^{(-9090{,}9/T)}$ min^{-1} izanik).

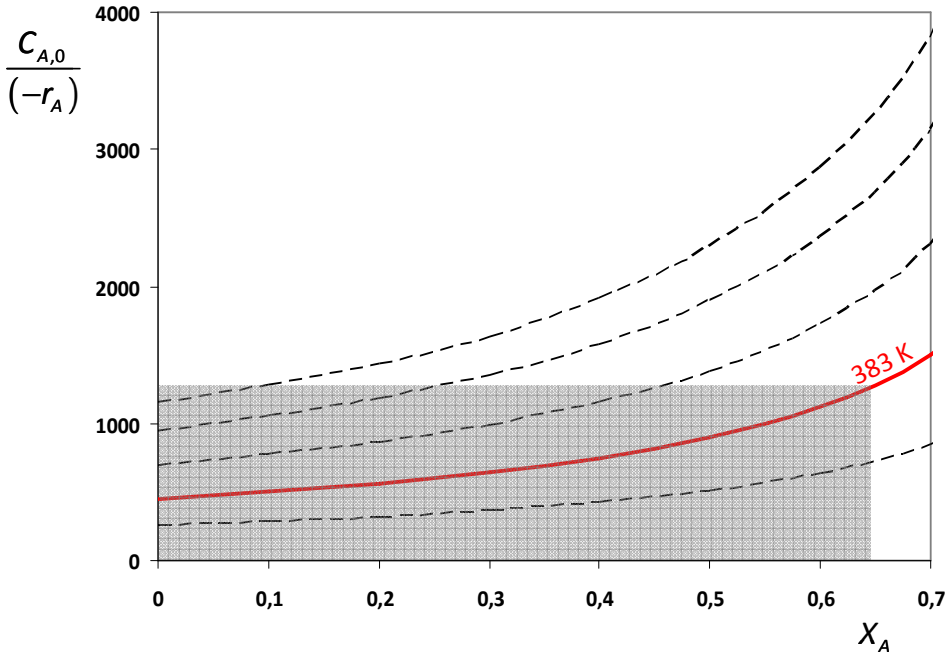
Adibidean, elikadura 310 K sartzen da tanga-formako erreaktorera, 0,65eko bihurtze maila lortzeko (X_A^*). Energia-balantzearen X_A vs T bilakaera lerro berdea bada, 0,65eko bihurtze maila eta 383 K da erreaktorearen jardute puntua (JP), eta, puntu horretan ($-r_A$), abiaduraz bihurtzen ari da. Horregatik, tenperatura hark ematen duen abiadurarekin kalkulatuko da erreaktorearen denbora espaziala. Orain, jardute hori al da hoberena, erreaktorearen tamaina minimoa behar duena?

Galdera horri erantzuteko ohart gaitezen erreakzioa itzulezina izanik, tenperatura handiagoan jardutean are abiadura handiagoan bihurtzen dela: hau da, energia balantzearen lerroa eskuinera eramaten bada (berotuz, adibidez) erreakzio-abiadura are handiagoak lortzen direla bihurtze maila bakoitzerako.

(A)



(B)



4.8 irudia. Tanga-formako erreaktore autotermikoaren diseinua. (A) Masa- eta energia-balantzearen aldibereko ebazpena; (B) Denbora espazialaren zehaztapena.

4.4 Tanga-formako erreaktorearen jardute-baldintzen eragina

Erreaktore kimiko baten jardutean, hainbat aldagaik eragin dezake, besteak beste, tenperaturak (konstante zinetikoan), erreakzio-beroak, jario molarrak, hozte/berotze sistemak eta abarrek. Sortzen den beroan (masa-balantzearen adierazpena, alegia), denbora espazialak (τ), erreakzio-beroaren balio absolutuak (ΔH_R) eta jario molarrak ($F_{A,0}$) eragiten dute: azken horiek txikitu ahala, sortzen den beroa ere txikitu egiten da. Aldiz, xurgatu behar den beroan (hau da, energia-balantzean), honako aldagai hauek eragiten dute: elikatzen den tenperaturak (T_0), bero-trukearen abiadura tenperatura-alde bakoitzeko ($U \cdot A$) eta ingurumeneko tenperaturak (T_{Ing}); lehen biak handitu ahala eta azkena txikitu ahala, xurgatutako beroa handitu egiten da.

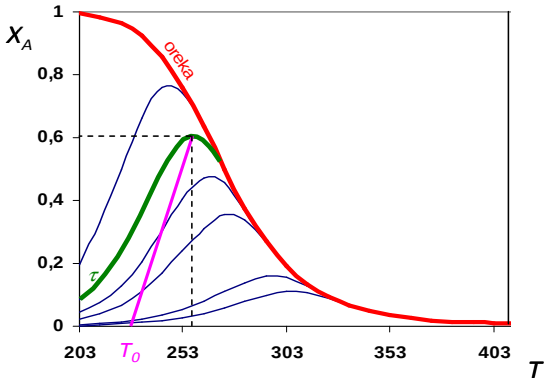
Aldagai horiek guztietatik, T_0 eta τ dira eraginkorrenak jardutearen baldintzak aldatzeko, lehenak energia-balantzea eta azkenak masa-balantzea aldatzen dituztelako.

4.5 Erreakzio itzulgarriak tanga-formako erreaktorean

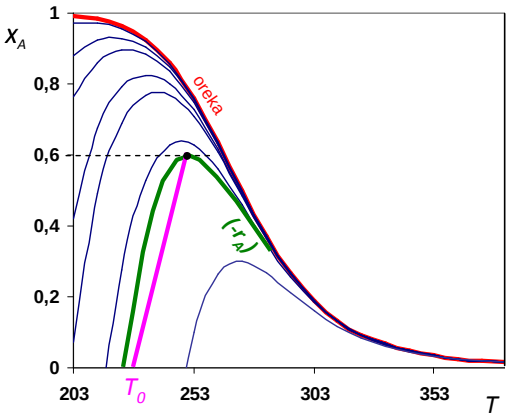
Erreakzio itzulgarria denean, erreaktorearen diseinua modu berean egiten da. Erreakzio itzulezinekin alderatuz, masa-balantzearen X_A vs T bilakaera orekako bihurtze mailak mugatzen duela da desberdintasun nabarmenena, *4.9* irudian erakusten den bezala. Diseinuaren helburuak hainbat izan daitezke, erreakzio itzulgarri exotermikoaren kasurako jarraian agertzen den moduan.

I Emandako τ balio baterako X_A maximoa lortzea. Halako egoera batek erreakzio-nahastearen tenperaturaren kontrol-sistema zorrotza eskatzen du, bero-trukea duena. *4.9*A irudian agertzen da ebazpen grafikoa. Denbora espazial anitzei dagozkion masa-balantzeak marraztu dira urdinez. Elikadura T_0 tenperaturan bada eta energia-balantzearen X_A vs T bilakaera marra arrosak adierazten duena bada, marraztu den jardutea da hoberena, bihurtze maila handiena berak ematen baitu. Energia balantzearen lerroa ezkerrera edo eskuinera mugitzen bada, energia-balantzeak ez du masa-balantzea balio maximoan mozten.

(A)



(B)



4.9 irudia. Tanga-formako erreaktorean erreakzio itzulgarri baterako masa- eta energia-balantzeak emandako X_A vs. T mendekotasuna.

II X_A jakin bat lortzeko erreaktorearen tamaina txikiena izatea. Halako egoera batek erreakzio-abiadura handienean jardutea eskatzen du. *4.9*B irudian agertzen da ebazpen grafikoa. Erreakzio-abiadura anitzei dagozkion masa-balantzeak marraztu dira urdinez. Elikadura T_0 tenperaturan bada eta energia-balantzearen X_A vs. T

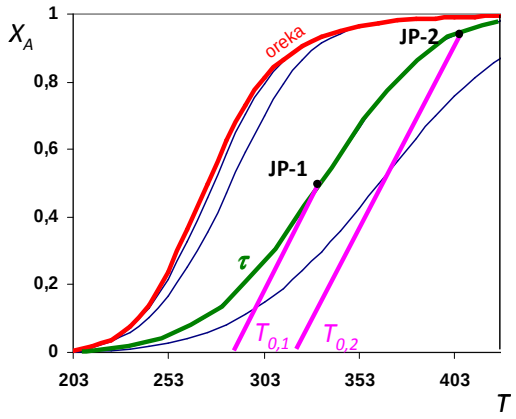
bilakaera marra arrosak adierazten duena bada, marraztu den jardutea da hoberena, bihurtze maila handiena berak ematen baitu. Energia balantzearen lerroa ezkerrera edo eskuinera mugitzen bada, energia-balantzeak ez du masa-balantzea erreakzio-abiaduraren balio maximoan mozten.

Erreakzio itzulgarri endotermikoa bada, erreakzio itzulezinen antzera jardun behar da, ahal den tenperatura handienean, *4.10* irudiak agertzen duen bezala. Bi kasu ager daitezke:

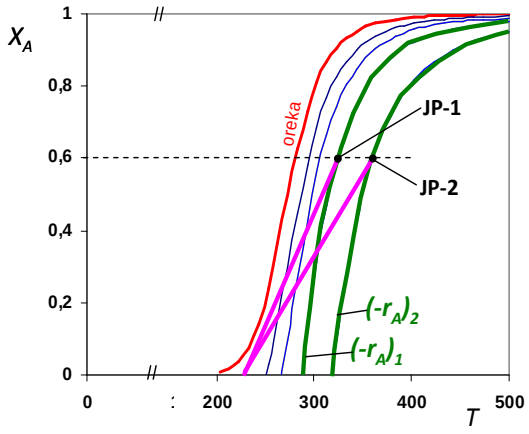
I Emandako τ balio baterako, X_A maximoa lortzea. *4.10* A irudian agertzen da ebazpen grafikoa. Denbora espazial anitzei dagozkion masa-balantzeak marraztu dira urdinez. Elikadura $T_{0,1}$ tenperaturan bada eta energia-balantzearen X_A vs T bilakaera marra arrosak adierazten duena bada, marraztu den JP-1 jardutea ez da hoberena, bihurtze maila handiagoa lor baitaiteke energia balantzearen lerroa eskuinera mugitzen bada (tenperatura handiagoan elikatuz edo berotuz). Adibidean, elikadura $T_{0,2}$ tenperaturan sartu da, eta JP-2 jardutea lortzen du, aurreko kasuan baino bihurtze maila handiagoaz.

II X_A jakin bat lortzeko erreaktorearen tamaina txikiena izatea. Halako egoera batek erreakzio-abiadura handienean jardutea eskatzen du. *4.10* B irudian agertzen da ebazpen grafikoa. Erreakzio-abiadura anitzei dagozkion masa-balantzeak marraztu dira urdinez. Elikadura T_0 tenperaturan bada eta energia-balantzearen X_A vs T bi bilakaera marra arrosek adierazten dutena bada, JP-1 eta JP-2 lortzen dira: lehenak erreakzio-abiadura motelagoa du bigarrenaren aldean. Energia-balantzearen lerroa are eskuinerago mugitzen bada, are eta erreakzio-abiadura handiagoak emango ditu.

(A)



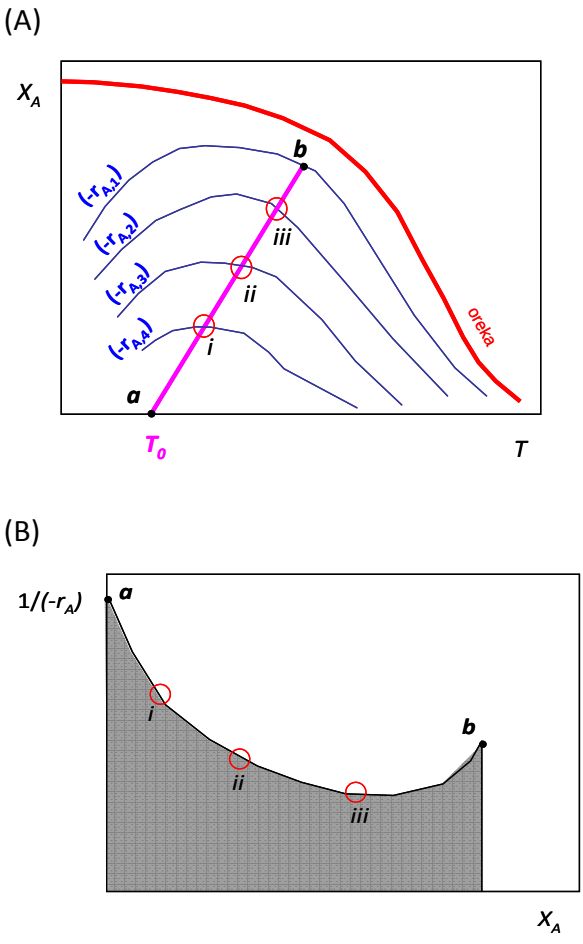
(B)



4.10 irudia. (A) X_A maximoa lortzeko estrategia; (B) Tamaina txikieneko erreaktorea izateko estrategia.

4.6 Hodi-formako erreaktore autotermikoa

Hodi-formako erreaktore adiabatikoan, erreakzioa exotermikoa bada, tenperaturari jarraituz handituko da, erreaktorearen luzeran zehar. Jardute autotermikoa lortzeko erreaktorean kokapen bakoitzean askatutako beroa atzerago eta tenperatura txikiagoan dagoen kokapen batekin trukatu beharko da. Erreakzio-nahastearen aurkako norazkoan bero-trukea dagoenean gertatzen da halako egoera; bestela, beroa beste kanpo-jario batekin trukatu beharko da. *4.11* irudian agertzen da diseinua egiteko metodo grafikoa.



4.11 irudia. (A) Abiadura handiena ematen duen tenperaturaren kalkulua; (B) diseinu-ekuazioaren ebazpen grafikoa.

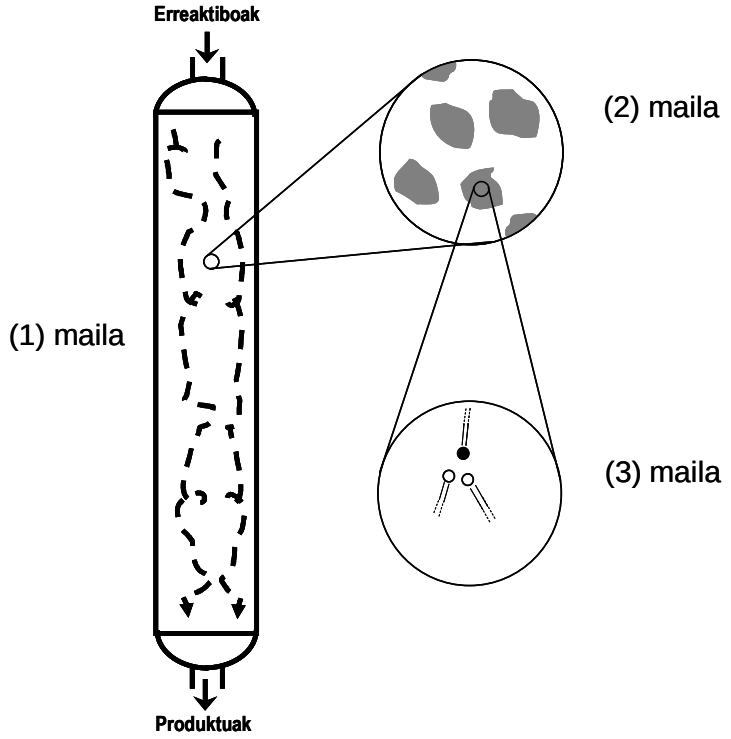
5. GAIA: HODI-FORMAKO ERREAKTOREA: EREDUTIK DESBIDERATZEA

Aurrez aztertu diren erreaktore jarraituak (hodi-formakoak eta tanga-formakoak) jario idealaren eredu bana betetzen dute, pistoi-jarioaren eredua (ez dago ardatzeko nahasterik) eta nahaste idealaren jarioa (nahastea osoa da), hurrenez hurren. Muturreko bi eredu horietakoren batera doitzen saiatzen dira erreaktore diseinatzaileak. Hala ere, erreaktore bat eraikitzen denean, beti azaltzen ditu idealtasunarekiko desbideratzeak, eta, horren ondorioz, erreaktore idealetarako eratorri diren diseinu-ekuazioekin ezin daiteke zehaztasun osoz aurrez ikusi erreaktorearen eragiketa. Gai honetan, idealtasunetik alderatzen diren erreaktoreen diseinua aztertuko da.

Erreaktore kimiko baten eragiketa azaltzerakoan, hiru mailako eskala aztertu behar da, *5.1* irudian laburtzen den moduan:

1. Maila mikroskopiko edo molekularra, erreakzioan parte hartzen ari diren molekula sortaz osatua. Propietate fisiko bereko molekula sortak jariagai elementua osatuko du. Definizioz, jariagai elementua konposizio, tenperatura eta presio bereko molekula sortaz osatuta dagoenez, elementu bakoitzean erreakzio-abiadura bakarra dago.
2. Lekuko maila makroskopikoa, eremu txikian gradienteak azaltzen direnekoa.
3. Maila makroskopiko orokorra, ekipoa osotasunean azaltzen duena: ekipoan zehar gradienteak azaltzeaz gain, jariagai elementuen artean ere, gradienteak azaltzen dira.

(1) eta (2) mailak zinetika kimikoaren aztergai dira, eta orain arteko gaietan azaldu diren adierazpenak erabiltzen dira ezaugarritzea egiteko. (3) maila, ordea, erreakzio kimikoen ingeniaritzaren aztergai da, erreaktorearen eragiketaren gaineko erabakiak hartzeko adina informazio baitago.



5.1. irudia. Erreaktore kimiko baten eskalak.

5.1 Jarioaren ezaugarritzea

Bere izaeragatik, jario ez ideala ezin daiteke matematikoki zehazki deskribatu, eta metodo estatistikoak erabiltzen dira Egoitza Denboren Distribuzioa (RTD, *Residence Time Distribution*) lortzeko. Metodo hori prozesuko edozein ekiporen barreneko jarioa aztertzeko erabiltzen da, bero-trukagailuetatik hasi eta dorre beteetaraino, erreaktore kimikoak barne. Egoitza-denboren distribuzioaz gain, beste bi ezaugarri aztertu behar dira jarioaren ezaugarritzea egokia izan dadin, hala nola materiaren agregazio maila edo molekulek agregatuak sortzeko eta agregatu moduan jariatzeko duten gaitasuna, eta erreaktore barruan erreaktiboen nahastea.

Ontzi barruan nahasterik gabeko eremu hilak sortzen badira (tanga-formako ontzian irabiaketa ez delako nahikoa edo biskositate handiko likidoa delako) erreakzioa gertatzeko bolumena murriztu egiten da. Bestalde, egoitza-denboran eragina izan dezaketen zirkuitulaburrak, saihesbideak eta bide nagusiak egon daitezke. Hodi-formako erreaktoreetan, kontzentrazio-gradienteak eragindako barreiaketa gerta daiteke, eta horrek eragina izan dezake egoitza-denboran.

Honako terminologia hau erabiliko da, erreaktorea izango den ontzian zeharreko jarioa aztertzeko:

Jariagai-elementua: tenperatura, presio, konposizio eta dentsitate bereko jariagai kantitatea.

Jariagai elementu baten Adina: jariagai-elementua ontzira sartu denetik ontzi barruan dirauen denbora. Argi dago adina unez une aldatzen ari dela.

Jariagai-elementu baten Egoitza-denbora: jariagai-elementuak ontzi barruan iraun duen denbora.

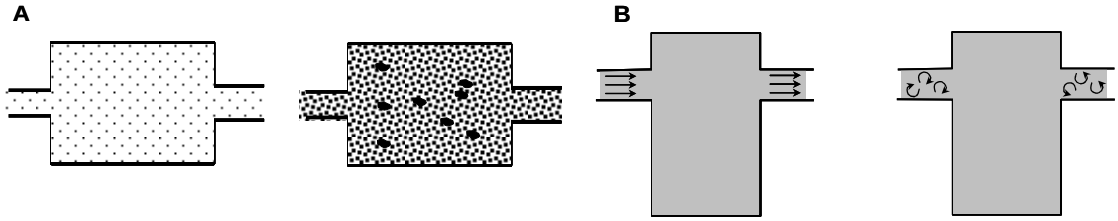
Egoitza-denboren distribuzioa (*RTD*): jariagai-elementuek duten Egoitza Denboren banaketa estatistikoa. Ontziaren barruko ezaugarrien arabera eta jarioaren propietateen arabera, Egoitza Denboren Distribuzioa halakoa izango da. Adibidez, hodi-formako erreaktorean ardatzetik darion jariagaiak egoitza-denbora laburragoa du, hormatik hurbilago darion jariagaiaren aldean, hodian abiadura-profila ez baita guztiz laua. Modu berean, tanga-formako erreaktore jarraituan eremu hilera sartzen den jariagai elementuaren egoitza-denbora saihesbidea hartzen duena baino handiagoa izango da.

Mikrojariagaia: molekulak indibidualki eta libre mugitzen direnean. Koaleszentzia-indizeak (KI) bi jariagaik jariagai bakar bat emanez elkarrekin nahasteko duten ahalmena adierazten du. Mikrojariagaia bada, $KI \rightarrow \infty$ da. Gasen eta biskositate txikiko likidoen jarioa horrelakoa da (ikus *5.2* irudia).

Makrojariagaia: molekulek agregatuak osatzen dutenean, mordoak osatuz, elkarrekin nahasten ez direla, hau da, $KI = 0$. Biskositate handiko likidoen jarioa, edo tanta sakabanatuen jarioa (fase biko edo hiruko sistemak) horrelakoa da (ikus *5.2* irudia). Tarteko agregazio mailako jariagaietan $0 \leq KI \leq \infty$.

Ontzi itxia: jariagaia ontzira pistoi-jarioan sartzen denean eta ontzitik pistoi-jarioan irteten denean, barruan edozein motatako jarioa izan arren (ikus *5.2* irudia).

Ontzi irekia: jariagaia ontzira pistoi-jarioan sartzen ez denean eta ontzitik pistoi-jarioan irteten ez denean. Ontziak *irekiak-itxiak* edo *itxiak-irekiak* izan daitezke, sarreraren eta irteeraren arabera (ikus *5.2* irudia).



5.2 irudia. (A) mikrojariagaia (ezkerrean) eta makrojariagaia (eskuinean); (B) ontzi itxia (ezkerrean) eta ontzi irekia (eskuinean).

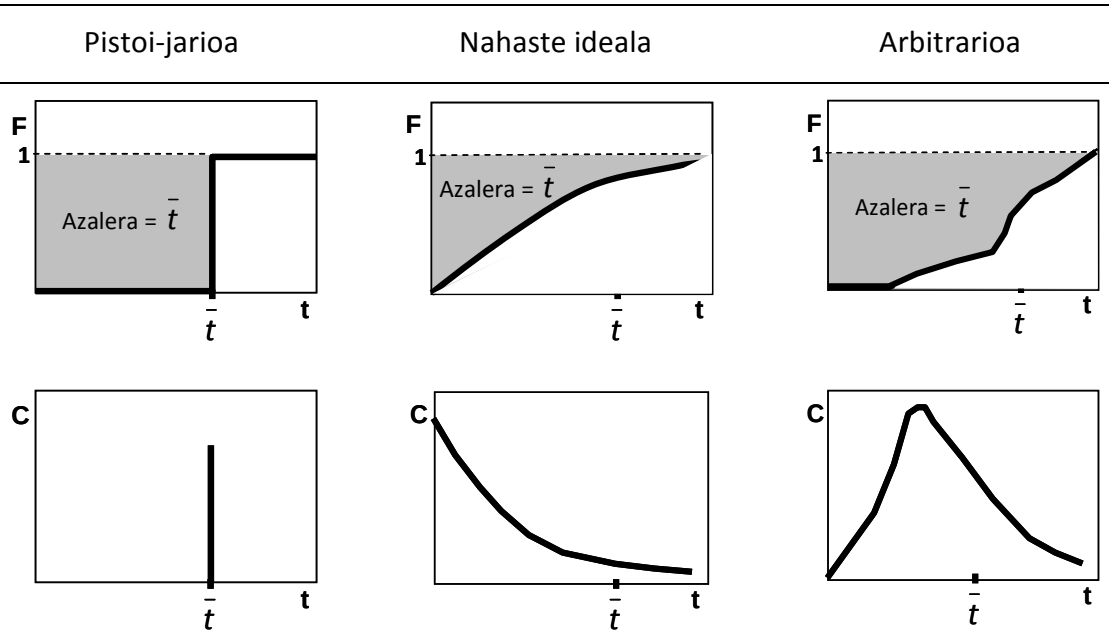
5.2 E eta I funtzioak

Egoitza-denboren distribuzioa ezaugarritzeko, E eta I funtzioak erabiltzen dira. E funtzioa, ontzi-irteeran, adinen distribuzioa da, eta, horren ondorioz, RTD da. I funtzioa ontzi barruan dirauten jariagai elementuen adinen distribuzioa da. Esperimentalki bi funtzioak lortzeko metodoa adierazle baten jarraipena egitea da, adibidez, koloreztatzaile batena edo gatz batena. Ontzi-sarreran, adierazlea sartzen da, eta, ontzitik irteten den korrontean, adierazlearen kontzentrazioaren jarraipena egiten da.

Hala nola, $E(t)\cdot dt$ ontzitik irteten den nahastean, t eta t+dt tarteko egoitza-denbora duen jariagai-elementuen frakzioa da, eta honako hau betetzen da:

$$\int_0^\infty E(t)\cdot dt = 1 \qquad (5.1)$$

5.3 irudian agertzen da pistoi-jarioa, nahaste ideala eta tarteko jarioa gertatzen den ontzietan neurtutako F eta C funtzioen adierazpena.



5.3 irudia. F eta C kurbak eredu desberdineko erreaktoreetan.

E eta I funtzioak lortzeko, oinarrizko bi saiakuntza egiten dira. Ontziaren sarreran, adierazlea gehitzen da, eta, erreaktore-irteerako korrontean, adierazlearen kontzentrazioaren jarraipena egiten da, denboran zehar. Adierazlea gehituz, sarrerako korrontea aldatzeko bi era daude:

(1) *Pultsu-formako aldaketa*. V bolumendun ontzira Q emariaz darion elikaduran une baten adierazle kantitate finko bat (M, mol) sartzen da, pultsu eran. Ontziaren irteeran, adierazlearen jarraipena egiten da, uneoro bere kontzentrazioa (C_{ad}) neurtuz. C_{ad} vs. t irudiaren azpiko azalerak hau beteko du:

$$Azalera = \int_0^{\infty} C_{ad}(t)\cdot dt = \frac{M}{Q} \approx \sum_{i=1}^{n} C_{ad,i}(t)\cdot \Delta t_i \qquad (5.2)$$

$Q\cdot C_{ad}/M$ vs. t irudikatzen bada, azpiko azalerak 1 balio du, eta E funtzioa deritzo. Beraz, pultsu-formako aldaketaren aurrean, E funtzioa da erantzuna. C_{ad} vs. t-ren batez bestekoa egoitza-denbora da:

$$\bar{t} = \frac{\int_0^\infty t \cdot C_{ad}(t) \cdot dt}{\int_0^\infty C_{ad}(t) \cdot dt} = \frac{V}{Q} \approx \frac{\sum_{i=1}^{n} t_i \cdot C_{ad,i}(t) \cdot \Delta t_i}{\sum_{i=1}^{n} C_{ad,i}(t) \cdot \Delta t_i} \tag{5.3}$$

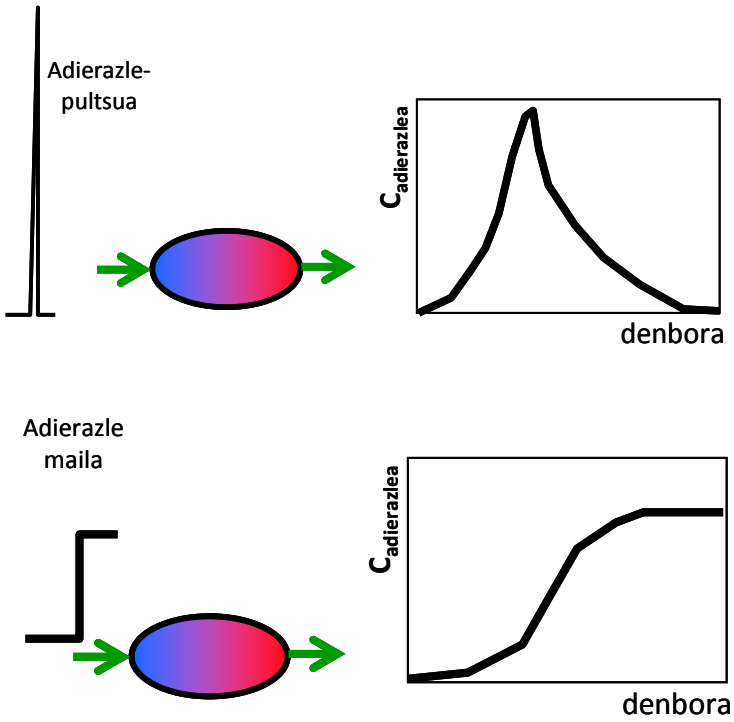
5.4 irudian agertzen da ontzi baten sarreran pultsu-formako aldaketak eragiten duen irteerako erantzuna.

(2) *Maila erako aldaketa*. V tamainako ontzia Q emari bolumetrikoak elikatzen du. t = 0 unean ohiko jariagaia elikatu ordez $C_{ad,0}$ kontzentrazioan adierazlea duen elikadura sartzen hasten da. Ontziaren irteeran, adierazlearen jarraipena egiten da, uneoro bere kontzentrazioa (C_{ad}) neurtuz. C_{ad} vs. t irudiaren azpiko azalerak honako hau beteko du:

$$Azalera = C_{ad,0} \cdot \bar{t} = C_{ad,0} \cdot \frac{V}{Q} \tag{5.4}$$

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{C_{ad,0}} t \cdot dC_{ad}}{\int_0^{C_{ad,0}} dC_{ad}} = \frac{1}{C_{ad,0}} \cdot \int_0^{C_{ad,0}} t \cdot dC_{ad} \tag{5.5}$$

$C_{ad}/C_{ad,0}$ vs. t irudikatzen bada, gaineko azalerak $\bar{t}$ balio du, eta F funtzioa deritzo, eta egoitza denboraren distribuzio-funtzio metatua da; hau da, t = 0 denean, elikatu den jariagaiak t egoitza-denboran irteteko duen probabilitatea da. Beraz, I funtzioa 1 – F da. *5.4* irudian agertzen da ontzi baten sarreran maila-formako aldaketak eragiten duen irteerako erantzuna. E eta F funtzioak elkarrekin erlazionatuta daude, $E = dF/dt$ baita.



5.4 irudia. (A) Pultsu-formako aldaketa eta erantzuna; (B) maila-erako aldaketa eta erantzuna.

Azaldu den bezala, saiakuntza errazekin, E eta F funtzioak lor daitezke, ontziaren barreneko jarioa ezaugarritzeko. E funtzioa guztiz ezaugarritzeko, batez besteko egoitza-denbora ($\bar{t}$) eta distribuzioaren bariantza (σ^2) ematen dira. Bariantza honela kalkula daiteke:

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^\infty \left(t-\bar{t}\right)^2 \cdot C_{ad} \cdot dt}{\int_0^\infty C_{ad} \cdot dt} = \frac{\int_0^\infty t^2 \cdot C_{ad} \cdot dt}{\int_0^\infty C_{ad} \cdot dt} - \bar{t}^2 \qquad (5.6)$$

Sarri, dimentsiogabeko denbora erabiltzen da E eta I funtzioak adierazteko. $\bar{t}$ batez besteko egoitza denbora bada, $\theta = \frac{t}{\bar{t}}$ dimentsiogabeko denbora erabiltzen da. Orduan, honako erlazio hauek beteko dira:

$$E_\theta = E \cdot \bar{t} \tag{5.7}$$

$$t = \bar{t} \rightarrow \theta = 1 \tag{5.8}$$

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} \tag{5.9}$$

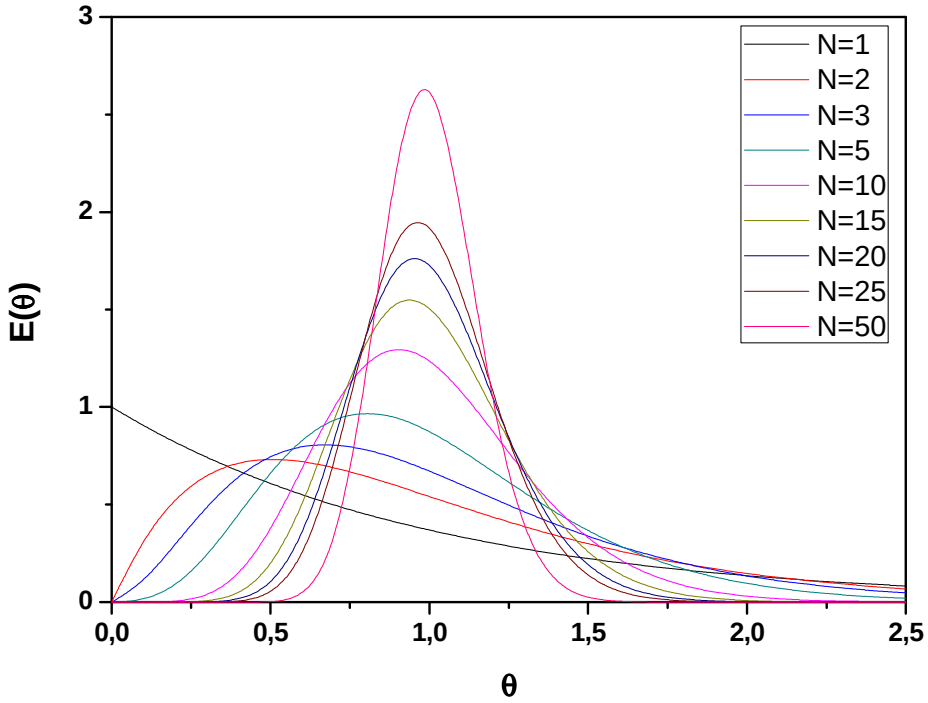
Ontzi bakarraren ordez seriean jarritako nahaste perfektuzko N ontzitan pultsu-formako aldaketa bat eragiten bada lehenengo ontziaren sarreran, egoitza-denboren distribuzioa lor daiteke ontzi bakoitzean adierazlearen masa-balantzeak eginez. Dimentsiogabeko denbora erabiltzen bada, honako distribuzio hau lortuko da:

$$E(\theta) = \frac{N^N \cdot \theta^{N-1}}{(N-1)!} \cdot e^{(-N \cdot \theta)} \tag{5.10}$$

Eta bariantzari dagokionez:

$$\sigma_\theta^2 = \frac{1}{N} \tag{5.11}$$

5.5 irudian ikusten den bezala, N handitu ahala, E funtzioa pistoi-jarioko ontzi bakarrari dagokion distribuziora hurbiltzen da.



5.5 irudia. N-ren arabera E(θ) funtzioaren distribuzioa.

5.3 Hodi-formako erreaktore laminarrean egoitza-denboren distribuzioa

Har dezagun hodi-formako erreaktore baten jario laminarreko jarioa dagoela, 5.6 irudian bezala. Jariagaia newtondarra bada, hodi zirkularrean, honako abiadura-profil hau izango luke:

$$u(r) = u_0 \cdot \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \qquad (5.12)$$

Non (r) = r erradioan jariagaiaren abiadura, u_O = ardatzetik darion jariagaiaren abiadura, r = erradioa, R = hodiaren barne-erradioa baitira.

Jariagaiaren batez besteko abiadura $\bar{u} = u_0/2$ da. Jariagaiaren abiadura (u) erradioarekin (r) aldatzen delako, jariagai elementuen egoitza-denbora ere erradioarekin aldatzen da. Jariagai-elementu batek L luzerako horia zeharkatzeko behar duen denbora honako hau da:

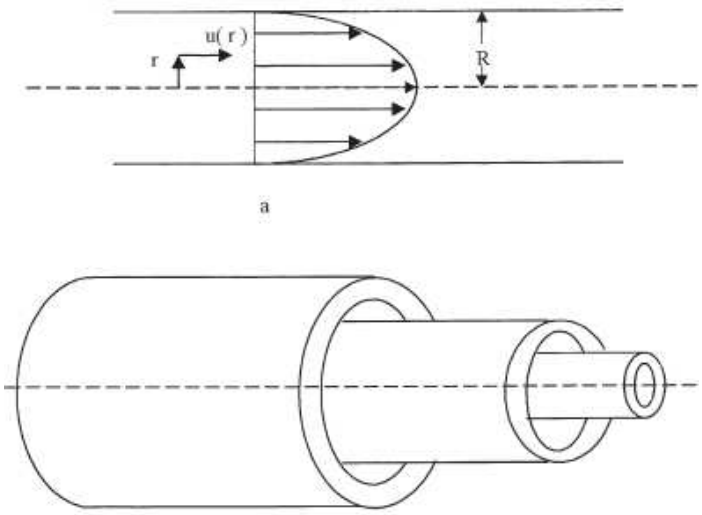
$$t = \frac{L}{u(r)} = \frac{L}{u_0 \cdot \left[1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right]} \tag{5.13}$$

Batez besteko egoitza denbora, berriz, $\bar{t} = 2 \cdot L/u_0$ da. Horren ondorioz:

$$t = \frac{\bar{t}}{2 \cdot \left[1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right]} \tag{5.14}$$

Ardatzetik (r = 0) darion jariagai-elementua azkarrena denen, haren egoitza-denbora da egoitza-denbora minimoa.

$$t_{\min} = \frac{\bar{t}}{2} \tag{5.15}$$



5.6. *irudia. Hodi-formako erreaktore laminarrean abiaduren profila.*

Horien guzti ondorioz, F funtzioa honako hau da mota horretako erreaktorerako:

$$\begin{cases} F(t)=0 & t<\dfrac{\bar{t}}{2} \\ F(t)=1-\left(\dfrac{\bar{t}}{2\cdot t}\right)^2 & t\geq\dfrac{\bar{t}}{2} \end{cases} \tag{5.16}$$

E(t) funtzioa, berriz, hau da:

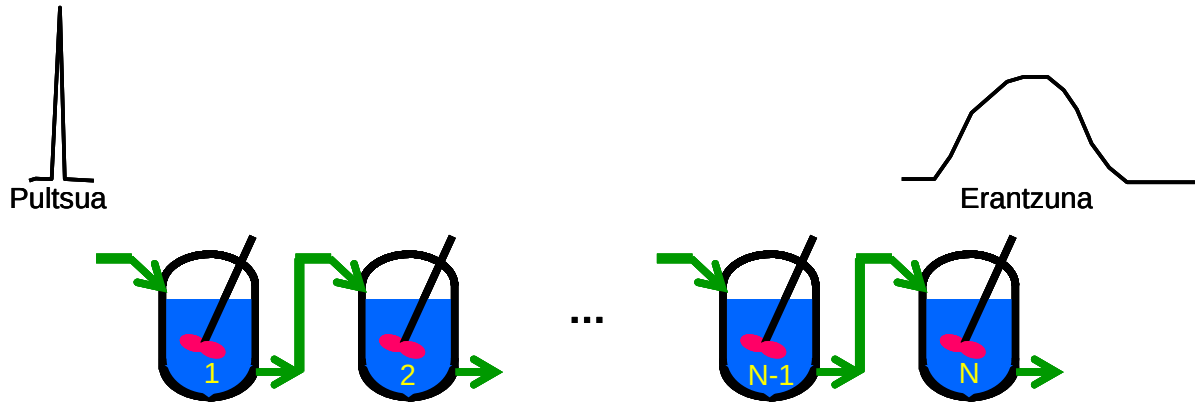
$$\begin{cases} E(t)=0 & t<\dfrac{\bar{t}}{2} \\ E(t)=\dfrac{\bar{t}^2}{2\cdot t^3} & t\geq\dfrac{\bar{t}}{2} \end{cases} \tag{5.17}$$

5.4 Jario ez-idealerako parametro bakarreko ereduak

Ontzi baten zeharreko jariagai baten jarioaren eredu matematikoak jarioaren eta nahaste mailaren berri ematen du. Atal honetan, parametro bakarreko bi eredu azalduko dira: ondoz ondoko tankeen eredua eta ardatzean zeharreko barreiatzearen eredua.

5.4.1 Ondoz ondoko tankeen eredua

Eredu horrek hodi-formako erreaktorea ondoz ondoko N tanke-formako erreaktore sistemaren baliokidetzat hartzen du.



5.7. irudia. Ondoz ondoko N tanke-formako erreaktore sistemaren irteeran pultsu-formako aldaketaren erantzuna.

Adierazlearen masa-balantzea eginez gero, ontzi bakoitzean, zera betetzen da:

$$\begin{pmatrix} Desagertze - \\ abiadura \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Sartze - \\ abiadura \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} Irtete - \\ abiadura \end{pmatrix}$$

Ontzi-zenbakia	Masa-balantzea
1	$V_1 \cdot \frac{dC_1}{dt} = 0 - U C_1$
2	$V_2 \cdot \frac{dC_2}{dt} = U C_0 e^{-\frac{t}{\bar{t}_1}} - U C_2$

Horren guztiaren ondorioz:

$$\sigma^2 = \frac{\bar{t}^2}{N} \quad \therefore \quad \sigma^2 = N \cdot \bar{t}_i^{\,2} \tag{5.18}$$

$$\bar{t} = N \cdot \bar{t}_i \tag{5.19}$$

Hori dela eta, C kurbatik, honako hau erator daiteke:

$$\sigma_\theta^2 = \frac{1}{N} \tag{5.20}$$

Horrela, benetako erreaktorearen diseinua egiteko, honako prozedura honi jarraitzen zaio:

(i) erreaktore gisa erabiliko den ontzian jarioa ezaugarritu, egoitza-denboren bataz bestekoa eta distribuzioaren bariantza kalkulatzeko.

(ii) dimentsiogabeko denboraren araberako bariantza (σ_θ^2) kalkulatu.

(iii) (5.20) ekuazioa erabiliz fluidodinamikoki ontziaren baliokidea den tanga-formako erreaktore-sortaren erreaktore kopurua (N) kalkulatu. N zenbaki osoa ez bada, hurrengo zenbaki osoa hartu.

(iv) ondoz ondo kokatutako N tanga-formako erreaktore sortan lortuko den bihurtze maila kalkulatu, horiek nahaste perfektuaren eredua betetzen dutela hartuz.

5.4.2 Ardatzean zeharreko barreiatzearen eredua

Pistoi-jarioaren ereduan, masaren garraioa konbekziozkoa da, hau da, osotasunaren mugimenduari dagokiona. Jariagai-elementu guztiek konposizio eta abiadura lineal bera dute, hodian barne-jario duen erradioaren mendekotasunik gabea. Hodi-formako erreaktorean ardatzean aurrera joan ahala gertatzen den kontzentrazio-aldeak masaren barreiatzea ekar dezake ardatzean zehar.

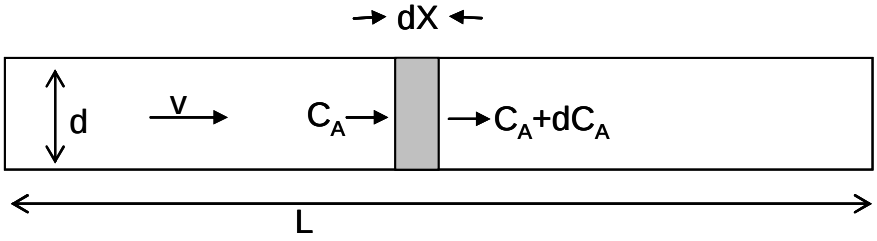
Ardatzean (x) zeharreko barreiatzea Fick-en legeak azaltzen du:

$$N_{A,x} = -D \cdot \frac{\partial C_A(x,t)}{\partial x} \tag{5.21}$$

D barreiatze-koefizientea izanik. Beraz, hodi-formako erreaktorean egiten den masa-balantzean barreiatzeaz gertatzen den masaren garraio hori kontuan hartu behar du pistoi-eredutik aldentzen den sistema batek.

Hodi-formako ontzi bateko xerra batean (ikusi *5.8* irudia) egindako masa-balantzea, mol/t moduan, honako hau da, egoera iraunkorrean eta erreakziorik ez badago:

$$\begin{pmatrix}\text{Konbektzioz}\\ \text{sartzen den A}\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}\text{Barreiapenaz}\\ \text{sartzen den A}\end{pmatrix}-\begin{pmatrix}\text{Konbektzioz}\\ \text{irteten den A}\end{pmatrix}-\begin{pmatrix}\text{Barreiapenaz}\\ \text{irteten den A}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\text{Metatzen}\\ \text{den A}\end{pmatrix} \tag{5.22}$$



5.8 irudia. Ardatzean zeharreko barreiatzearen ereduaren eskema.

Batugai bakoitzaren adierazpen matematikoak jarrita, hurrengo jarraitasun-ekuaziora heltzen da, nahastearen dentsitatea konstantea dela hartzen bada, hau da, jariagaiaren abiadura x ardatzean (v) konstantea:

$$D\cdot\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2}-v\cdot\frac{\partial C_A}{\partial x}=\frac{\partial C_A}{\partial t} \tag{5.23}$$

$\theta=\frac{t}{\bar{t}}=\frac{t}{\left(L/v\right)}=\left(\frac{v}{L}\right)\cdot t$ egiten bada, eta $z=\left(\frac{x}{L}\right)$ hartzen bada, 5.23 ekuazioa dimentsiogabekoa bihurtzen da:

$$\frac{1}{Pe}\cdot\frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2}-\frac{\partial C_A}{\partial z}=\frac{\partial C_A}{\partial \theta} \tag{5.24}$$

$Pe=\left(\frac{v\cdot L}{D}\right)$ Peclet zenbakia da ontziaren L luzerarako definitua. Peclet zenbakiaren zentzu fisikoa konbektzio-garraioaren eta barreiatze-garraioaren arteko erlazioa da, eta,

barreiatze-koefizientearen arabera, muturreko bi balio hartzen ditu, bakoitza jario eta nahastearen eredu batekin erlazionatua:

$$\begin{cases} \lim_{D\to\infty} Pe = 0 & \textit{Nahaste perfektua} \\ \lim_{D\to 0} Pe = \infty & \textit{Pistoi – jarioa} \end{cases}$$

Ohartzen bagara, Pe zenbakian, faktore geometrikoek eta fluidodinamikoek dute eragina.

$$Pe = \left(\frac{v\cdot L}{D}\right) = \left(\frac{v\cdot d}{D}\right)\cdot\left(\frac{L}{d}\right) \tag{5.25}$$

L/d erreaktorea den hodiaren luzeraren eta barne-diametroaren arteko erlazio geometrikoa honelakoa da: zenbat eta handiagoa den erlazio hori, orduan eta gehiago aldentzen da pistoi-jarioaren eredutik. Hodi luze eta estuak hobesten dira (L/d >> 1), hodi-formako erreaktoreak egitean pistoi-jarioa bete dezaten. Hala ere, badaude beste faktore batzuk hodia, ohantzeduna bada, kanalizazio-efektuak gertatzen baitira. Halako efektuak ez dira kontuan hartzen aurrerantzean.

$\left(\frac{v\cdot d}{D}\right)$ dimentsiogabeko erlazioa faktore fluidodinamikoa da, jariagaiaren propietateen araberakoa da, eta barreiatzearen intentsitatearen berri ematen du: zenbat eta handiagoa den barreiatzea, orduan eta txikiagoa da Pe zenbakia, eta, nahaste perfektuaren eredutik, hurbilago dago.

5.4.3 Jarraipen-ekuazioaren ebazpena ardatzean barreiatzea dagoen sisteman

Aztergai den ontzian aurrez azaldutako pultsu-formako aldaketa bat eraginez, sistemaren erantzuna aztertzen da, egoitza-denboren batez bestekoa eta bariantza kalkulatzeko. Goian aipatu den bezala, horiekin, σ_θ^2 lortuko da, analisia egiteko erabiliko den aldagaia. Analisi hori barreiatze maila txikia denerako (Pe handietarako) eta barreiatze maila handia denerako (Pe zenbaki txikietarako) bereiziko da.

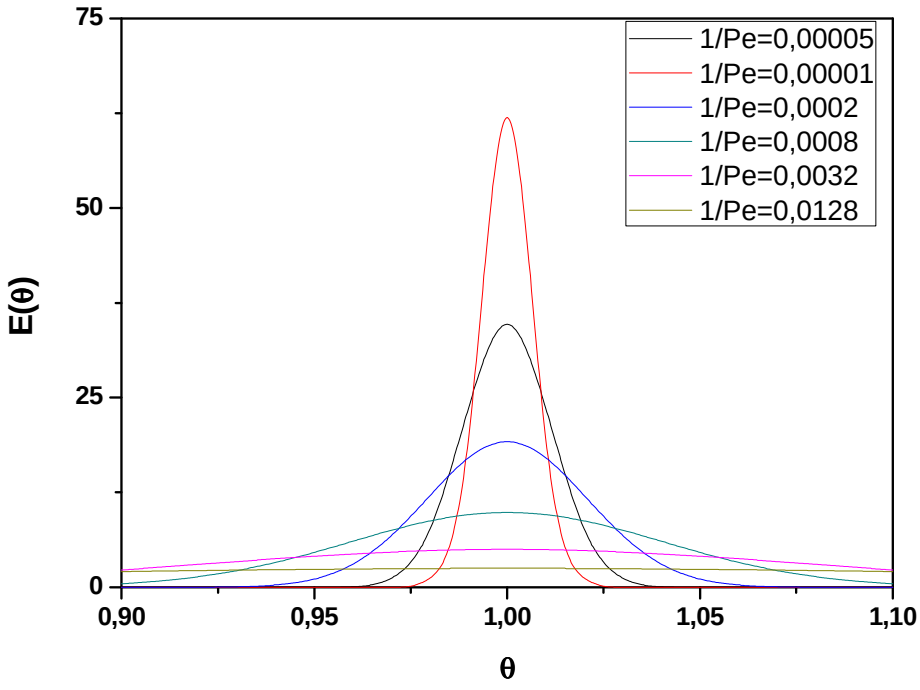
Barreiatze maila txikia denean

Horrelako sisteman, E(θ) distribuzioa simetrikotzat har daiteke; honako hau da, eta 5.9 irudian irudikatu da:

$$\begin{cases} E(\theta) = E(\theta)_{\max} \cdot e^{\left(\frac{Pe\cdot(1-\theta)^2}{4}\right)} \\ E(\theta)_{\max} = 0{,}5\cdot\left(\frac{Pe}{\pi}\right)^{0{,}5} \end{cases} \tag{5.26}$$

Distribuzio-kurba horren ezaugarriak honako hauek dira:

$$\begin{cases} \overline{\theta} = 1 \\ \sigma_\theta^2 = \frac{2}{Pe} \end{cases} \tag{5.27}$$

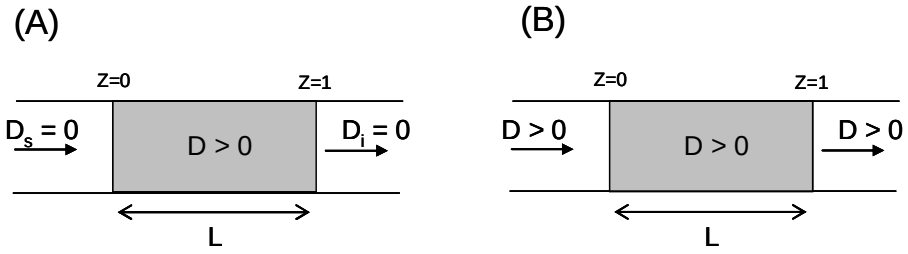


5.9 irudia. Barreiatze maila txikietan E(θ) vs. θ irudia.

1.4.3.2. Barreiatze maila handia denean

Horrelako sistemak aztertzeko, analizatzen ari den elementuaren sarrera eta irteera nolakoak diren hartu behar da kontuan. Ontzi itxia bada (5.10A irudia), adierazlea z = 0 denean sartzen da, eta erantzunaren E(θ) kurbaren ezaugarriak honako hauek dira:

$$\begin{cases} \overline{\theta} = 1 \\ \sigma_\theta^2 = \dfrac{2}{Pe^2} \cdot \left(Pe - 1 + e^{-Pe} \right) \end{cases} \tag{5.28}$$

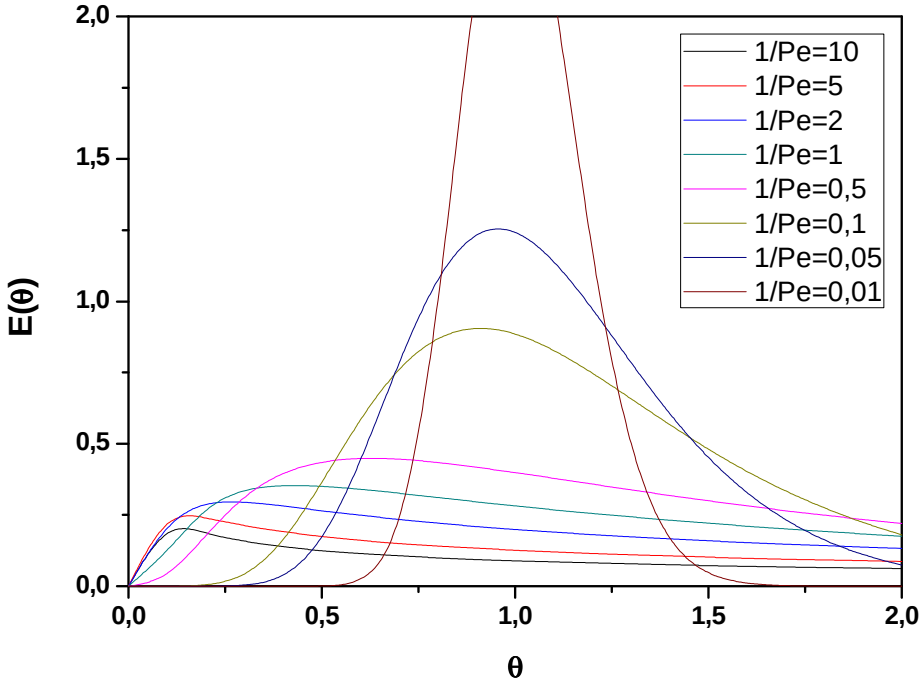


5.10 *irudia*. Jarioaren propietateak (A) ontzi itxian; (B) ontzi irekian.

Ontzi irekia bada (5.10 B irudia), adierazlea z = 0 denean sartzen da, eta erantzunaren E(θ) kurbaren ezaugarriak honako hauek dira, eta 5.11 irudian irudikatu da:

$$\begin{cases} \overline{\theta} = 1 + \dfrac{2}{Pe} \\ \sigma_\theta^2 = \dfrac{2}{Pe} \cdot \left(1 + \dfrac{4}{Pe} \right) \end{cases} \tag{5.29}$$

Erantzulearen E kurbatik σ_θ^2 lortu ondoren, 5.28 ekuaziotik (ontzi itxia denean) edo 5.29 ekuaziotik (ontzi irekia denean), Pe zenbakia lor daiteke, eta ontzian ematen den ardatzean zeharreko barreiatzearen kuantifikazioa egiten da.



5.11 irudia. Barreiatze maila handietan E(θ) vs. θ irudia ontzi irekietarako.

5.4.4 Erreaktorearen eraginkortasuna

Orain arte ikusi denaren arabera, argi gelditu da ezen, ardatzean zehar barreiatzea gertatzen bada, erreaktore gisa erabiliko den ontzian, pistoi-jarioaren eredutik aldentzen dela haren jarduna. Ontziko xerra elementu diferentzial baten masa-balantzea egiten bada eta erreakzio kimikoa gertatzen bada, 5.22 ekuazioan, osagai mugatzailearen bihurtze-abiadura gehitu behar da:

$$\begin{pmatrix}\text{Konbektzioz}\\ \text{sartzen den A}\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}\text{Barreiapenaz}\\ \text{sartzen den A}\end{pmatrix}-\begin{pmatrix}\text{Konbektzioz}\\ \text{irteten den A}\end{pmatrix}-\begin{pmatrix}\text{Barreiapenaz}\\ \text{irteten den A}\end{pmatrix}= \begin{pmatrix}\text{Metatzen}\\ \text{den A}\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}\text{Bihurtzen}\\ \text{den A}\end{pmatrix} \tag{5.30}$$

A-ren bihurtzea n. ordenakoa bada, $(-r_A)=k\cdot C_A^n=k\cdot C_{A,o}^n\cdot(1-X_A)^n$ ekuazio zinetikoa erabiliko da, eta honako ekuazio hau lortzen da egoera iraunkorrean:

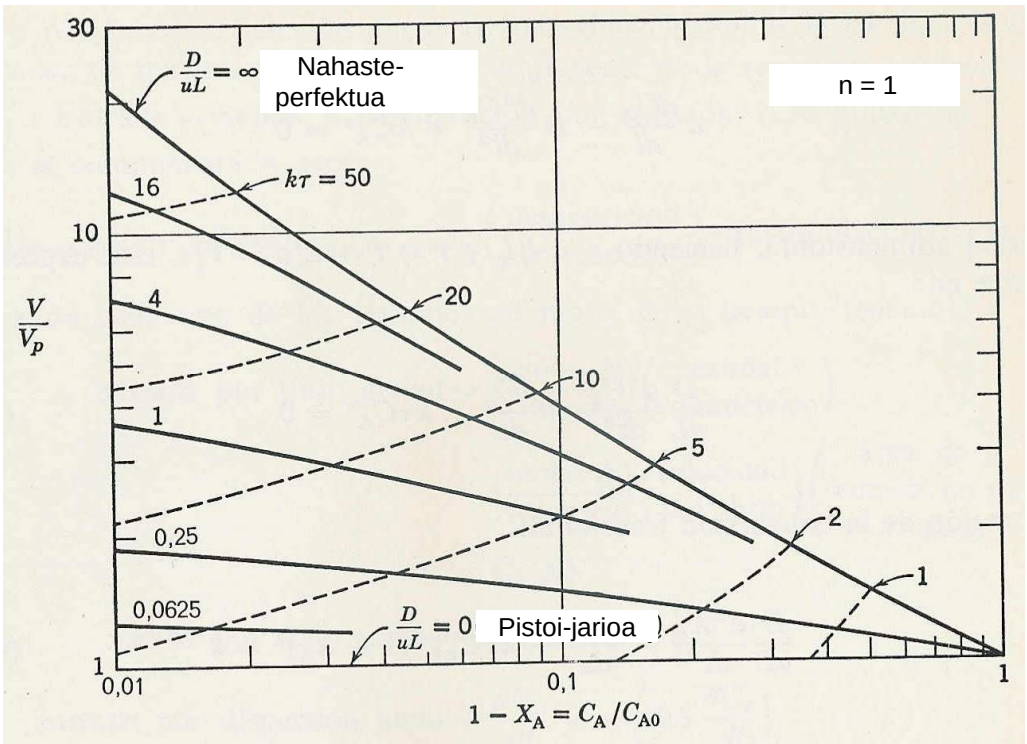
$$\frac{d^2C_A}{dz^2}-Pe\cdot\frac{dC_A}{dz}-Pe\cdot\bar{t}\cdot(-r_A)=0 \tag{5.31}$$

Ekuazio hori zenbakizko metodoen bidez ebatziko da, baldin eta ebazpen analitikorik ez badu. Hala ere, n = 1 denerako, ebazpen analitikoa lor daiteke:

$$\begin{cases} \dfrac{C_A}{C_{A,0}} = 1 - X_A = \dfrac{4 \cdot a \cdot e^{\frac{1}{2} \cdot Pe}}{(1+a)^2 \cdot e^{\frac{a}{2} \cdot Pe} - (1-a)^2 \cdot e^{-\frac{a}{2} \cdot Pe}} \\ a = \sqrt{1 + 4 \cdot k \cdot \bar{t} \cdot Pe} \end{cases} \tag{5.32}$$

Ohart gaitezen Pe → ∞ denean $1 - X_A = e^{-k \cdot \bar{t}}$ dela, pistoi-jarioaren ereduak aurreikusten duena, alegia. Aldiz, Pe → 0 denean, $1 - X_A = \dfrac{1}{1 + k \cdot \bar{t}}$ ematen du, nahaste-perfektuaren ereduak aurreikusten duena.

n = 1 eta n = 2 ordenatarako nomogramak aurki daitezke bibliografian (5.12 irudian n = 1 denerako gertatzen da), eta Pe zenbakiaren eta bihurtze maila jakin baterako benetako erreaktoreak izan behar duen tamainaren eta pistoi-jarioaren ereduari jarraitzen dion erreaktore batek izan behar duen tamainaren arteko erlazioa aurki daiteke.



5.12 irudia. n = 1 denean erreaktorearen tamaina kalkulatzeko nomograma Pe zenbaki desberdinetarako.

6. BIBLIOGRAFIA

1. O. Levespiel, Ingeniería de las reacciones Químicas, Limusa-Wiley (2004) Mexiko
2. R.W. Missen, C.A.Mims, B.A. Saville, Introduction to Chemicals Reaction Engineering and Kinetics, John Wiley&Sons (1999) New York
3. J.M. Smith, Ingeniería de la Cinética Química, Cecsa (1991) Mexiko
4. A. Kayode Coker, Modeling of Chemical Kinetics and Reactor Design, GPP (2001) Houston
5. L.D. Schmidt, The Engineering of Chemical Reactions, Oxfor University Press (1998) New York
6. G.F. Froment, K.B. Bischoff, Chemical Reactor Analysis and Design, John Wiley&Sons (1979) New York
7. M.E. Davis, R.J, Davis, Fundamentals of Chemical Reaction Engineering, McGraw-Hill (2003) New York
8. C.G. Hill, An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design, Wiley (1997) New York