

9.3 Szakaszos adiabatikus reaktor vizsgálata

A reaktorteknikai alapfogalmak részletes ismertetése a Vegyipari Félüzemi Praktikum „Keverős tartályreaktor és csőreaktor vizsgálata” c. mérés 9.1 fejezetében található.

9.3.1 Tökéletesen kevert, szakaszos adiabatikus reaktor

A komponensmérleget a (9.1-1) egyenlet írja le. Ha a reakcióelegy térfogata a reakció folyamán nem változik, a komponensmérleget a következőképp írhatjuk:

$$v_j r = \frac{dc_j}{dt} \quad (9.3-1)$$

A (9.1-2) hőmérleg egyenlet pedig adiabatikus üzemeltetés esetén az alábbira módosul:

$$rV(-\Delta H_R) = (V\rho c_{pf} + mc_{pr}) \frac{dT}{dt}, \quad (9.3-2)$$

ahol	v_j	a j-edik komponens sztöchiometriai együtthatója,
	r	reakciósebesség ($\text{mol}/\text{m}^3\text{s}$),
	c_j	j-edik komponens koncentrációja (mol/m^3),
	t	reakcióidő (s),
	V	reakcióelegy térfogata (m^3),
	ΔH_R	reakcióentalpia (J/mol),
	ρ	reakcióelegy sűrűsége (kg/m^3),
	c_{pf}	reakcióelegy fajhője (J/kgK),
	m	reaktor tömege (kg),
	c_{pr}	reaktor szerkezeti anyagának fajhője (J/kgK),
	T	reakcióelegy hőmérséklete (K).

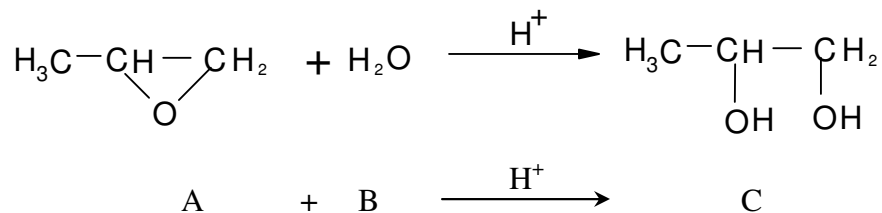
Adiabatikus reaktorban, exoterm reakció esetén a keletkező hő addig melegíti a reakcióelegyet, amíg a reakció tart. Mivel a reakciósebesség az Arrhenius összefüggés értelmében exponenciálisan függ a hőmérséklettől (9.1-5 egyenlet), a reakció elején a reakciósebesség és így a hőfejlődés is gyorsan növekszik. A hőmérséklet emelkedése a reakció előrehaladásának mértékétől, a konverziótól függ. A reagensek fogyása következtében a reakció végül lelassul. Exoterm, reverzibilis reakció esetén a hőmérséklet emelkedése csökkenti az egyensúlyi állandót, ezért a hőmérséklet emelkedésének mértékében csökken a maximálisan elérhető konverzió értéke. Így a reakció kisebb konverziónál megáll, valamint kisebb lesz a maximális hőmérséklet is, mint irreverzibilis reakció esetében.

Adiabatikus reakcióvezetésnél a hőmérséklet teljes változását a következő egyenlet adja meg:

$$T - T_0 = \frac{(-\Delta H_R) V c_{j0}}{|v_j| (V\rho c_{pf} + mc_{pr})} X \quad (9.3-3)$$

9.3.2 A vizsgált reakció

A reaktor vizsgálatára a propilén-oxid hidrolízisét választottuk. A propilén-oxid sav katalizálta reakciója propilén-glikollá exoterm reakció. Mérsékelt koncentrációjú ($C_{\text{propilén-oxid}} < 3 \text{ mol/dm}^3$) vizes oldat alkalmazása esetén a propilén-glikol az egyedüli termék.



Tapasztalatok szerint a reakciósebesség a propilén-oxid, a víz és a katalizátor koncentrációjától függ:

$$r = k c_A c_B c_{\text{H}^+}, \quad (9.3-4)$$

ahol k a sebességi együttható,
 c_A a propilén-oxid koncentrációja (mol/m^3),
 c_B a víz koncentrációja (mol/m^3),
 c_{H^+} a hidrogén ion koncentrációja (mol/m^3).

Híg oldat reagáltatása esetén azonban a reakció pszeudo-elsőrendű, mert a katalizátor koncentrációja állandó, a víz koncentrációjának változása pedig elhanyagolhatóan kicsi. A sebességi együttható és a reakcióhő értékeire az irodalomban lényegesen eltérő adatokat találhatunk. A tanszéken végzett kísérletek alapján a következő kifejezést javasoljuk a reakciósebesség számítására:

$$r = 6,351 \cdot 10^{11} \exp\left(-\frac{75150}{RT}\right) \cdot c_{\text{H}^+} \cdot c_A \quad (\text{kmol/m}^3\text{s}), \quad (9.3-5)$$

ahol R az egyetemes gázállandó, $R = 8,314 \text{ (J/molK)}$, a reakcióhő: $\Delta H_r = -78400 \text{ (J/mol)}$.

9.3.3 A tartályreaktor és a mérőállomás leírása

A vizsgált reaktor főbb méretei a következők:

- a reaktor belső átmérője: 150 mm
- reaktor hasznos térfogata: 3 dm^3
- a folyadék magassága: 200 mm

A reaktor duplikált falú és atmoszférikus nyomáson üzemel. A köpeny külső felülete és a reaktorfedél üvegyapottal van szigetelve. A reaktor és tartozékainak anyaga SS136 típusú rozsdamentes acél. A reaktor fedelén tömszelence tömítéssel ellátott keverőtengely merül a reaktorba, amelyre két darab 70,6 mm átmérőjű, hatlapátos tárcsás turbinakeverő van erősítve. A tömszelencében a tengely forgása közben keletkező hőt hűtővíz lassú áramoltatásával vonjuk el. A keverőmotor fordulatszám szabályozóhoz csatlakozik, amellyel a fordulatszám

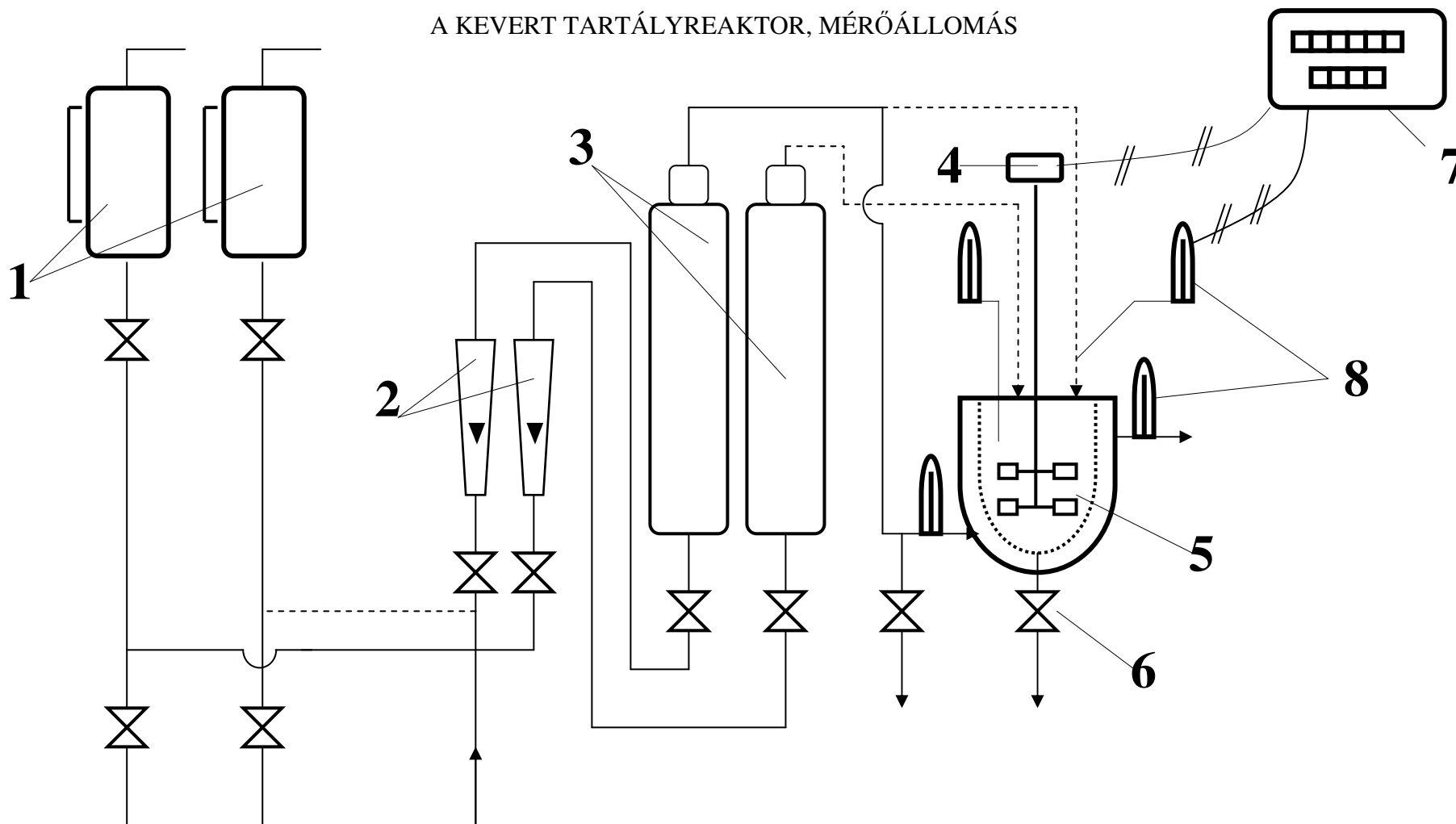
széles tartományban, fokozatmentesen változtatható. A reaktor fedelén benyúló hőmérőcsokkba hőmérő elem helyezhető, amely a reakcióelegy hőmérsékletének mérésére szolgál. A hőmérőcsokkkal szemben egy törőlemez is benyúlik a reaktorba, amely megakadályozza, hogy az elegy keverése közben folyadéktölcsér alakuljon ki. A folyadék termék leeresztésére, ill. mintavételre a reaktor alján elhelyezett leeresztő szelep és mintavevő csokk szolgál.

A reaktor szakaszosan és folyamatosan is üzemeltethető. A folyamatos működés során a táptartályból gravitációs úton beadagolt reagensek áramát rotaméter méri. A rotaméterek után a folyadékáramok hőcserélőkön áramlanak keresztül, amelyek a kívánt hőfokra melegítik azokat. A hőmérsékletek szabályozását, valamint a be-, ill. kilépő hőmérsékletek mérését mikroprocesszoros PID szabályzók és hőmérsékletmérők végzik. A hőcserélőkben a szükséges hőmennyiséget elektromos fűtés biztosítja. A berendezés részegységként is szabályozható.

A reaktoron két túlfolyó csokk is van, a fentebbi az esetleges túltöltés elkerülése érdekében hasznos.

A reaktor és a mérőállomás vázlatát az 1. ábra mutatja.

A KEVERT TARTÁLYREAKTOR, MÉRŐÁLLOMÁS



1. ábra

- 1. Adagoló tartályok
- 2. Rotaméterek
- 3. Hőcserelők
- 4. Keverőmotor

- 5. Reaktor
- 6. Leeresztő, mintavevő szelep
- 7. Szabályzó panel
- 8. Hőmérők

- szakaszos reaktor
- - - - folyamatos reaktor

9.3.4 A mérés kivitelezése

A méréshez 1,5-2,5 mol/dm³-es kiindulási koncentrációjú propilén-oxid oldatot készítünk. A reakcióelegy összterfogata 3,05 dm³ legyen. A kénsav katalizátor koncentrációját úgy állítjuk be, hogy a H⁺ ion koncentrációja 0,01 mol/dm³ legyen. A reaktorba betöltjük a propilén-oxid oldatot, a keverő fordulatszámát pedig a mérésvezető által megadott értékre állítjuk. Ezzel egy időben megindítjuk a tömszelence hűtővizét. A reakció indítása előtt – nulladik mérési pontként – mintát veszünk a reaktorból a kiindulási propilén-oxid koncentráció pontos meghatározásához. Mivel a reakciósebesség a hőmérséklet emelkedésével jelentősen nő, a reakcióelegyet a reakció megkezdése előtt célszerű kb. 10°C-ra lehűteni (T₀). A lehűtést a reaktor köpenyterében hűtővíz áramoltatásával végezzük.

Lehűtés után leeresztjük a köpenytérből a hűtővizet, és hirtelen egy térfogatban a reaktorba juttatjuk a számított mennyiségű kénsav oldatot és ezzel egy időben elindítjuk a stopperórát. A reaktorból meghatározott időközönként (3-6 perc) mintát veszünk (3-4 g), amelyből az elegy propilén-oxid összetétele titrálással meghatározható. Minden mintavétellel egy időben feljegyezzük az elegy hőmérsékletét is. A hőmérséklet időfüggésének pontosabb kiméréséhez a hőmérsékleteket tetszőleges időpontokban gyakrabban is leolvashatjuk. Jegyezzük fel a környezet hőmérsékletét is!

Propilén-oxid meghatározása:

Ismert faktorú, 25 cm³ térfogatú, 0,2 mol/dm³ koncentrációjú, CaCl₂-vel telített sósavoldatot titráló lombikba pipettázunk, majd tömegét táramérleggen lemérjük. Ezután hozzáadjuk a reaktorból vett mintát, majd a lombik tömegét ismét lemérjük. 15-20 perc szükséges ahhoz, hogy a maradék propilén-oxid teljesen elreagáljon a sósavval. A visszamaradó sósavat ismert faktorú, 0,1 mol/dm³-es koncentrációjú NaOH oldattal visszatitráljuk 2-3 csepp fenolftalien indikátor jelenlétében. Minden második, harmadik mintavételkor vakot is titrálunk. A sósavat a mérés folyamán ismert faktorú és koncentrációjú NaOH oldattal meg kell faktorozni!

9.3.5 A mérés értékelése

A titrálási eredményekből kiszámítható a propilén-oxid reaktori koncentrációja. Az elreagált és a kiindulási propilén-oxid koncentrációjának hányadosaként megkapjuk a konverzió értékét. A minták NaOH titrálásakor vegyük figyelembe, hogy a minta kénsav katalizátort is tartalmaz (vak minta). A mért és számított adatokból meghatározandó:

- propilén-oxid koncentráció időfüggése,
- konverzió időfüggése,
- hőmérséklet időfüggése,
- a hőmérséklet propilén-oxid koncentrációfüggése!

Számítógép segítségével lehetőség van az adiabatikus reaktorra vonatkozó (9.3-1) és (9.3-2) mérlegegyenletek megoldására is. A program a hő-, és komponensmérleg egyenleteket negyedrendű Runge-Kutta eljárással oldja meg. A kiindulási adatokat megadva modellezhető a tökéletes adiabatikus viselkedés. A programnak a következő kiindulási adatokat kell megadni:

- kiindulási hőmérséklet (K),
- kezdeti propilén-oxid koncentráció (mol/dm³),

- az elegy sűrűsége (kg/m^3),
- az elegy fajhője (kJ/kgK),
- az elegy térfogata (m^3),
- aktiválási energia, $E = 75150 \text{ (J/mol)}$,
- a reaktor anyagának hőkapacitása, $m \cdot c_{pr} = 1,652 \text{ (kJ/K)}$,
- reakcióhő, $\Delta H_R = -78400 \text{ (J/mol)}$,
- preexponenciális tényező, $\text{preexp} = 6,35 \cdot 10^9 \text{ (1/s)}$,
- a mérés időtartama, $t_{\text{max}} \text{ (s)}$,
- mintavételi idő, lépésköz, $L \text{ (s)}$.

A hallgatók feladata a program által számolt elméleti adatok kiértékelése és a mért adatokkal való összehasonlítása.

9.3.6 Mérési jegyzőkönyv

Készítsék el az alábbi táblázatot!

Mérési adatok

Dátum:

Bemért propilén-oxid = ml, g,

Bemért kénsav = ml, g,

$c_{\text{kénsav}} =$

A reakcióelegy térfogata = dm^3

$T_{\text{lehűtés előtt}} =$ $^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{lehűtés után}} =$ $^{\circ}\text{C}$

A keverő fordulatszáma = Hz = 1/min

A propilén-oxid kezdeti koncentrációja = mol/dm^3

minta	idő (min)	T ($^{\circ}\text{C}$)	HCl (ml) c= f=	lombik + HCl (g)	lombik + HCl + minta (g) v. minta NETTÓ (g)	NaOH fogyás (ml) c= f=	Vak titrálása			
							minta	lombik tára (g)	minta (g)	NaOH fogyás (ml)