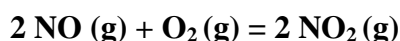


Úloha 5-22 Reakce třetího řádu v průtočném reaktoru

Oxidace oxidu dusného



je reakcí druhého řádu vzhledem k NO a prvního řádu vzhledem ke kyslíku. Rychlostní konstanta pochodu při 30°C má hodnotu $k_{c(\text{O}_2)} = 2,7 \cdot 10^4 \text{ m}^6 \text{ kmol}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Vypočítejte objem reaktoru (a) dokonale promíchávaného, (b) s pístovým tokem, jehož je zapotřebí, abychom při nástřiku 184 kg stechiometrické směsi NO a O₂ za hodinu dosáhli 50 %ní přeměny. Reakce probíhá za konstantního tlaku 120 kPa.

$$[(a) V = 2,98 \text{ dm}^3, (b) V = 1,366 \text{ dm}^3]$$

Řešení:

$$\alpha = 0,5$$

$$T = 303,15 \text{ K}$$

$$F = 184 \text{ kg h}^{-1}$$

Stechiometrická počáteční směs:

$$(n_{\text{NO}})_0 F = 2 (n_{\text{O}_2})_0 F, \quad n_0 F = (n_{\text{NO}})_0 F + (n_{\text{O}_2})_0 F = 3 (n_{\text{O}_2})_0 F$$

$$(n_{\text{O}_2})_0 F = \frac{1}{3} n_0 F, \quad (x_{\text{O}_2})_0 = \frac{1}{3}$$

$$(n_{\text{NO}})_0 F = \frac{2}{3} n_0 F, \quad (x_{\text{NO}})_0 = \frac{2}{3}$$

Výpočet $n_0 F$

$$n_0 F = \frac{F}{M} = \frac{F}{(x_{\text{NO}})_0 \cdot M_{\text{NO}} + (x_{\text{O}_2})_0 \cdot M_{\text{O}_2}} = \frac{184 \cdot 10^3}{\frac{2}{3} \cdot (14 + 16) + \frac{1}{3} \cdot 32} = 6 \cdot 10^3 \text{ mol h}^{-1}$$

$$(n_{\text{O}_2})_0 F = \frac{1}{3} \cdot 6 \cdot 10^3 = 2 \cdot 10^3 \text{ mol h}^{-1}$$

$$(n_{\text{NO}})_0 F = \frac{2}{3} \cdot 6 \cdot 10^3 = 4 \cdot 10^3 \text{ mol h}^{-1}$$

Bilance:

$$n_{\text{O}_2} F = (n_{\text{O}_2})_0 F - (n_{\text{O}_2})_0 F \cdot \alpha = \frac{1}{3} n_0 F - \frac{1}{3} n_0 F \cdot \alpha,$$

$$p_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2} F}{n F} = \frac{\frac{1}{3} (1 - \alpha)}{1 - \frac{1}{3} \alpha} \cdot p = \frac{1 - \alpha}{3 - \alpha} \cdot p$$

$$n_{\text{NO}} F = (n_{\text{NO}})_0 F - (n_{\text{NO}})_0 F \cdot \alpha = \frac{2}{3} n_0 F - \frac{2}{3} n_0 F \cdot \alpha,$$

$$p_{\text{NO}} = \frac{n_{\text{NO}} F}{n F} = \frac{\frac{2}{3} (1 - \alpha)}{1 - \frac{1}{3} \alpha} \cdot p = \frac{2 \cdot (1 - \alpha)}{3 - \alpha} \cdot p$$

$$n_{\text{NO}_2} F = 2 (n_{\text{O}_2})_0 F \cdot \alpha = \frac{2}{3} n_0 F \cdot \alpha, \quad p_{\text{NO}_2} = \frac{n_{\text{NO}_2} F}{n F} = \frac{\frac{2}{3} \alpha}{1 - \frac{1}{3} \alpha} \cdot p = \frac{2 \alpha}{3 - \alpha} \cdot p$$

$$n F = n_0 F - \frac{1}{3} n_0 F \cdot \alpha$$

Rychlost reakce:

$$-\frac{dn_{\text{O}_2}}{V d\tau} = k'_{p(\text{O}_2)} \cdot p_{\text{NO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2} = k'_{p(\text{O}_2)} \cdot \left(\frac{2 \cdot (1 - \alpha)}{3 - \alpha} \cdot p \right)^2 \cdot \frac{1 - \alpha}{3 - \alpha} \cdot p = \frac{k_{c(\text{O}_2)}}{(RT)^3} \cdot 4 \cdot p^3 \cdot \left(\frac{1 - \alpha}{3 - \alpha} \right)^3$$

Rychlostní konstanty:

$$k_{c(\text{O}_2)} = 2,7 \cdot 10^4 \text{ m}^6 \text{ kmol}^{-2} \text{ s}^{-1} = 2,7 \cdot 10^4 \text{ m}^6 (10^3 \text{ mol})^{-2} (3600 \text{ h}^{-1}) = 97,2 \text{ m}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ h}^{-1}$$

$$\left. \begin{aligned} -\frac{dn_{O_2}}{V d\tau} &= k'_{p(O_2)} \cdot p_{NO}^2 \cdot p_{O_2} = k_{c(O_2)} \cdot c_{NO}^2 \cdot c_{O_2} \\ &= k_{c(O_2)} \cdot \left(\frac{c_{NO}}{RT} \right)^2 \cdot \frac{c_{O_2}}{RT} \end{aligned} \right\} k'_{p(O_2)} = \frac{k_{c(O_2)}}{(RT)^3}$$

$$k'_{p(O_2)} = \frac{97,2}{(8,314 \cdot 303,15)^3} = 6,071 \cdot 10^{-9} \text{ mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-3} \text{ h}^{-1}$$

Objem reaktoru:

(a) Promíchávaný reaktor $\frac{V}{F} = (n_{O_2})_0 \cdot \frac{\alpha}{r_{O_2}}$

$$V_{R,mích} = (n_{O_2})_0 F \cdot \frac{\alpha}{k'_{p(O_2)} \cdot 4 \cdot p^3 \cdot \left(\frac{1-\alpha}{3-\alpha} \right)^3} = \frac{(n_{O_2})_0 \cdot F}{4 \cdot p^3 \cdot k'_{p(O_2)}} \cdot \left(\frac{3-\alpha}{1-\alpha} \right)^3 \cdot \alpha$$

$$\frac{(n_{O_2})_0 \cdot F}{4 \cdot p^3 \cdot k'_{p(O_2)}} = \frac{2000}{4 \cdot (1,2 \cdot 10^5)^3 \cdot 6,071 \cdot 10^{-9}} = 4,7661 \cdot 10^{-5} \left[\frac{(\text{mol h}^{-1})}{(\text{N m}^{-2})^3 \cdot \text{mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-3} \text{ h}^{-1}} = \text{m}^3 \right]$$

$$V_{R,mích} = 4,7661 \cdot 10^{-5} \cdot \left(\frac{3-0,5}{1-0,5} \right)^3 \cdot 0,5 = 2,98 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$V_{R,mích} = 2,98 \text{ dm}^3$$

(b) Reaktor s pístovým tokem $\frac{V_{R,píst}}{F} = (n_{O_2})_0 \cdot \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{r_{O_2}}$

$$V_{R,píst} = (n_{O_2})_0 F \cdot \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{k'_{p(O_2)} \cdot 4 \cdot p^3 \cdot \left(\frac{1-\alpha}{3-\alpha} \right)^3} = \frac{(n_{O_2})_0 F}{4 \cdot p^3 \cdot k'_{p(O_2)}} \cdot \int_0^\alpha \left(\frac{3-\alpha}{1-\alpha} \right)^3 d\alpha$$

Analytická integrace

$$\begin{aligned} \int_0^\alpha \left(\frac{3-\alpha}{1-\alpha} \right)^3 d\alpha &= \int_0^\alpha \left(1 + 3 \cdot \left(\frac{2}{1-\alpha} \right) + 3 \cdot \frac{2}{1-\alpha} + \left(\frac{2}{1-\alpha} \right)^3 \right) d\alpha = \\ &= \alpha + 12 \cdot \left(\frac{1}{1-\alpha} - 1 \right) - 6 \cdot \ln(1-\alpha) + \left(\frac{8}{2} \right) \cdot \left(\frac{1}{(1-\alpha)^2} - 1 \right) = \\ &= 0,5 + 12 \cdot \left(\frac{1}{0,5} - 1 \right) - 6 \cdot \ln 0,5 + 4 \cdot \left(\frac{1}{0,25} - 1 \right) = 28,65888 \end{aligned}$$

$$V_{R,píst} = 4,7661 \cdot 10^{-5} \cdot 28,65888 = 1,3659 \text{ dm}^3$$