Úloha 5-12 Pístový a ideálně míchaný homogenní reaktor

Teplotní závislost rychlostní konstanty reakce **2 A (g) → 3 B (g) + C (g)**, je dána vztahem

$$k_c/(\mathrm{dm^3\,mol^{-1}s^{-1}}) = 2{,}35\cdot 10^7\cdot \exp\left(-\frac{120\,500}{\boldsymbol{R}T}\right)$$

Určete, kolik molů B lze vyrobit za osmihodinovou pracovní směnu v průtočném izotermním reaktoru o objemu 150 dm³ při teplotě 800 K, konstantním tlaku 170 kPa a nástřiku 50 mol čisté A za hodinu

(a) v uspořádání s pístovým tokem reagujících látek

(b) v případě ideálního promíchávání reakční směsi

[(a) 404,74 mol B za 8 hodin, (b) 300 mol B za 8 hodin]

Řešení:

(a) Reaktor s pístovým tokem

$$\frac{V_\mathrm{R}}{F} = n_{\mathrm{A}0}\cdot\int_0^\alpha \frac{\mathrm{d}\alpha}{r_\mathrm{A}} \qquad [1]$$

(b) Ideálně promíchávaný reaktor

$$r_\mathrm{A}\cdot V_\mathrm{R} = F\cdot n_{\mathrm{A}0}\cdot\alpha \qquad [2]$$

kde

$$r_\mathrm{A} = -\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{A}}{V\cdot\mathrm{d}\tau} = k'_{p\mathrm{A}}\cdot p_\mathrm{A}^2 \qquad [3]$$

Rychlostní konstanta $k'_{p\mathrm{A}}$

Je zadána k_c,

$$k_c = 2{,}35\cdot 10^7\cdot\exp\left(-\frac{120\,500}{\boldsymbol{R}T}\right)(10^{-1}\ \mathrm{m})^3\,\mathrm{mol^{-1}}\left(\frac{\mathrm{h}}{3600}\right)^{-1} =$$

$$= 8{,}46\cdot 10^7\cdot\exp\left(-\frac{120\,500}{\boldsymbol{R}T}\right)\mathrm{m^3\,mol^{-1}\,h^{-1}}$$

která platí v rychlostní rovnici:

$$r = \frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{(-2)\,\mathrm{d}\tau} = k_c\cdot c_\mathrm{A}^2 = k_c\cdot\left(\frac{p_\mathrm{A}}{\boldsymbol{R}T}\right)^2 \qquad [4]$$

Rychlostní konstantu $k'_{p\mathrm{A}}$ vyjádříme pomocí k_c. Z rovnic [3] a [4] plyne

$$k'_{p\mathrm{A}} = \frac{2\,k_c}{(\boldsymbol{R}T)^2} = \frac{2\cdot 8{,}46\cdot 10^7}{(8{,}314\cdot 800)^2}\cdot\exp\left(-\frac{120\,500}{8{,}314\cdot 800}\right) = 5{,}1817\cdot 10^{-8}\ \mathrm{mol\,m^{-3}\,Pa^{-2}\,h^{-1}}$$

$$\left[\frac{\mathrm{m^3\,mol^{-1}h^{-1}}}{(\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}\cdot K})^2} = \mathrm{mol}\ \underbrace{\mathrm{J^{-2}\,m^3}}_{\mathrm{Pa^{-2}\,m^{-3}}}\ \mathrm{h^{-1}} = \mathrm{mol\ m^{-3}\,Pa^{-2}\,h^{-1}}\right]$$

Reakční rychlost

Z bilance vyjádříme p_A pomocí stupně přeměny:

Bilance: 2 A (g) → 3 B (g) + C (g)

$$F\cdot n_\mathrm{A} = F\cdot n_{\mathrm{A}0} - F\cdot n_{\mathrm{A}0}\cdot\alpha$$
$$F\cdot n_\mathrm{B} = \tfrac{3}{2}\cdot F\cdot n_{\mathrm{A}0}\cdot\alpha$$
$$F\cdot n_\mathrm{C} = \tfrac{1}{2}\cdot F\cdot n_{\mathrm{A}0}\cdot\alpha$$
$$\Sigma F\cdot n = F\cdot n_{\mathrm{A}0}\cdot(1+\alpha)$$

$$p_\mathrm{A} = \frac{F\cdot n_{\mathrm{A}0}\cdot(1-\alpha)}{F\cdot n_{\mathrm{A}0}\cdot(1+\alpha)}\cdot p$$

$$r_\mathrm{A} = -\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{A}}{V\,\mathrm{d}\tau} = k'_{p\mathrm{A}}\cdot p_\mathrm{A}^2 = k'_{p\mathrm{A}}\cdot p^2\cdot\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right)^2$$

$V_R = 150\ dm^3 = 0{,}15\ m^3$
$p = 170\ kPa = 1{,}7 \cdot 10^5\ Pa$
$n_{A0} \cdot F = 50\ mol\ h^{-1}$

(a) *Reaktor s pístovým tokem:*

$$\frac{V_R}{F} = n_{A0} \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{k'_{pA} \cdot p^2 \cdot \left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right)^2}$$

$$\frac{V_R \cdot k'_{pA} \cdot p^2}{n_{A0} \cdot F} = \int_0^{\alpha} \left(\frac{1+\alpha}{1-\alpha}\right)^2 d\alpha = \int_0^{\alpha} \left(1 - \frac{4}{1-\alpha} + \frac{4}{(1-\alpha)^2}\right) d\alpha = \alpha + 4 \cdot \ln(1-\alpha) + \frac{4\alpha}{1-\alpha}$$

$$\| $$

$$\frac{0{,}15 \cdot 5{,}1817 \cdot 10^{-8} \cdot (1{,}7 \cdot 10^5)^2}{50} = 4{,}492534$$

Nebo je možno použít tabulky z odst. 10.3:

$$\frac{V_R}{F} = \frac{n_0^2}{k \cdot p^2}\left[\delta^2 \cdot n_{A0} \cdot \alpha + J \cdot \frac{\alpha}{n_{A0} \cdot (1-\alpha)} + M \cdot \ln(1-\alpha) + N \cdot \ln(1 - \frac{n_{A0}}{n_{B0}})\right]$$

$$\delta = \frac{\nu_R - 2}{2\, n_0} = \frac{(3+1)-2}{2\, n_0} = \frac{1}{n_0} = \frac{1}{n_{A0}} \quad (n_0 = n_{A0})$$

$$J = (1 + \delta \cdot n_{A0})^2 = (1 + \frac{1}{n_{A0}} \cdot n_{A0})^2 = 4$$

$$M = 2 \cdot \delta \cdot (1 + \delta \cdot n_{A0}) = 2 \cdot \frac{1}{n_{A0}} \cdot (1 + \frac{1}{n_{A0}} \cdot n_{A0}) = \frac{4}{n_{A0}}$$

$$\frac{V_R \cdot k \cdot p^2}{n_{A0} \cdot F} = n_{A0}\left[\left(\frac{1}{n_{A0}}\right)^2 \cdot n_{A0} \cdot \alpha + 4 \cdot \frac{\alpha}{n_{A0} \cdot (1-\alpha)} + \frac{4}{n_{A0}} \cdot \ln(1-\alpha) + 0 \cdot \ln(1 - \frac{n_{A0}}{n_{B0}})\right]$$

$$\frac{V_R \cdot k \cdot p^2}{n_{A0} \cdot F} = \alpha + \frac{4\alpha}{(1-\alpha)} + 4 \cdot \ln(1-\alpha) \quad (k = k'_{pA})$$

Hledám α, které vyhovuje rovnici

$$\alpha + 4 \cdot \ln(1-\alpha) + \frac{4\alpha}{1-\alpha} - 4{,}492534 = 0 = \Delta$$

Řešením zkusmo: $\alpha = 0{,}67456$

Z bilance: $n_B \cdot F = \frac{3}{2} n_{A0} \cdot F \cdot \alpha = \frac{3}{2} \cdot 50 \cdot 0{,}67456 = 50{,}592$ mol/h

tj. 8 · 50,592 = 404,74 mol B za 8 hodin

(b) ***Ideálně míchaný reaktor***

$$r_A \cdot V_R = F \cdot n_{A0} \cdot \alpha$$

kde

$$k'_{pA} \cdot \left(\frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)} \cdot p \right)^2 \cdot V_R = F \cdot n_{A0} \cdot \alpha$$

$$\underbrace{\frac{k'_{pA} \cdot V_R \cdot p^2}{F \cdot n_{A0}}}_{4{,}492534} = \alpha \cdot \left(\frac{1+\alpha}{1-\alpha} \right)^2$$

rovnici

$$\alpha \cdot \left(\frac{1+\alpha}{1-\alpha} \right)^2 - 4{,}492534 = 0 = \Delta$$

řešíme zkusmo: $\alpha = 0{,}5$

$$n_B \cdot F = \tfrac{3}{2} n_{A,0} \cdot F \cdot \alpha = \tfrac{3}{2} \cdot 50 \cdot 0{,}5 = 37{,}5 \ \text{mol/h}$$

tj. 8 · 37,5 = 300 mol B za 8 hodin