

Úloha 5-13 Kaskáda dokonale míchaných reaktorů

Rozklad fosfanu, probíhající podle rovnice $4 \text{ PH}_3 (\text{g}) = \text{P}_4 (\text{g}) + 6 \text{ H}_2 (\text{g})$, je prakticky jednosměrnou reakcí prvního řádu. Pro teplotní závislost rychlostní konstanty této reakce byla v literatuře nalezena rovnice

$$\log(k_{c(\text{PH}_3)})/\text{s}^{-1} = 12,1286 + 2 \cdot \log T - \frac{18\,963}{T}$$

Do reaktoru přivádíme nástřik $3,41 \text{ kg h}^{-1}$, tvořený směsí 50 mol.% PH_3 a 50 mol.% N_2 (inert). Rozklad má probíhat izotermně při teplotě 945 K a tlaku 150 kPa. Jaký objem reaktoru je třeba projektovat (a) pro uspořádání s pístovým tokem, (b) pro ideálně promíchávané uspořádání, chceme-li dosáhnout 50 %ní přeměny fosfanu?

$$[V_{\text{R,píst}} = 0,119 \text{ m}^3, V_{\text{R,mich}} = 0,1845 \text{ m}^3]$$

Řešení:

$$T = 945 \text{ K}$$

$$p = 150 \text{ kPa}$$

$$F = 3,41 \text{ kg h}^{-1}, \quad x_{\text{PH}_3} = 0,5, \quad x_{\text{N}_2} = 0,5$$
$$M_{\text{PH}_3} = 34 \text{ g mol}^{-1}, \quad M_{\text{N}_2} = 28 \text{ g mol}^{-1}$$
$$M = x_{\text{PH}_3} \cdot M_{\text{PH}_3} + x_{\text{N}_2} \cdot M_{\text{N}_2} = 0,5 \cdot 34 + 0,5 \cdot 28 = 31 \text{ g mol}^{-1}$$

$$n_0 F = \frac{F}{M} = \frac{3410}{31} = 110 \text{ mol h}^{-1},$$

$$n_{\text{PH}_3,0} F = 0,5 \cdot n_0 F = 0,5 \cdot 110 = 55 \text{ mol h}^{-1}$$

$$\log k_{c(\text{PH}_3)} = 12,1286 + 2 \cdot \log 945 - \frac{18\,963}{945} = -1,987203$$

$$k_{c(\text{PH}_3)} = 0,0103 \text{ s}^{-1} = 0,0103 \cdot 3600 \text{ h}^{-1}$$

Přepočet rychlostní konstanty $k_{c(\text{PH}_3)}$, - konstanty úměrnosti mezi rychlostí ubývání PH_3 a jeho koncentrací:

$$-\frac{dn_{\text{PH}_3}}{V d\tau} = k_{c(\text{PH}_3)} \cdot c_{\text{PH}_3}$$

na rychlostní konstantu $k'_{p(\text{PH}_3)}$, která platí v rovnici

$$-\frac{dn_{\text{PH}_3}}{V d\tau} = k'_{p(\text{PH}_3)} \cdot p_{\text{PH}_3} \dots\dots\dots k'_{p(\text{PH}_3)} = \frac{k_{c(\text{PH}_3)}}{RT}$$

$$\text{Bilance:} \quad 4 \text{ PH}_3 (\text{g}) = \text{P}_4 (\text{g}) + 6 \text{ H}_2 (\text{g})$$

$$n_{\text{PH}_3} = n_{\text{PH}_3,0} - n_{\text{PH}_3,0} \cdot \alpha \quad p_{\text{PH}_3} = \frac{1-\alpha}{2+0,75\alpha} \cdot p$$

$$n_{\text{P}_4} = \frac{1}{4} n_{\text{PH}_3,0} \cdot \alpha$$

$$n_{\text{H}_2} = \frac{3}{2} n_{\text{PH}_3,0} \cdot \alpha$$

$$n_{\text{N}_2} = n_{\text{PH}_3,0}$$

$$n = 2 n_{\text{PH}_3,0} + \frac{3}{4} n_{\text{PH}_3,0} \cdot \alpha$$

(a) Reaktor s pístovým tokem

$$\frac{V_{\text{Rpíst}}}{F} = n_{\text{PH}_3,0} \cdot \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{r_{\text{PH}_3}} = n_{\text{PH}_3,0} \cdot \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{k'_{p(\text{PH}_3)} \cdot p_{\text{PH}_3}}$$

$$V_{\text{Rpíst}} = n_{\text{PH}_3,0} \cdot F \cdot \int_0^\alpha \frac{(2+0,75\alpha)}{k'_{p(\text{PH}_3)} \cdot p \cdot (1-\alpha)} d\alpha = \frac{n_{\text{PH}_3,0} \cdot F}{k'_{p(\text{PH}_3)} \cdot p} \cdot \int_0^\alpha \left(\frac{2,75}{(1-\alpha)} - 0,75 \right) d\alpha$$

$$= \frac{n_{\text{PH}_3,0} \cdot F \cdot R \cdot T}{k_{c(\text{PH}_3)} \cdot p} \cdot (-2,75 \cdot \ln(1-\alpha) - 0,75 \cdot \alpha) =$$

$$= \frac{55 \cdot 8,314 \cdot 945}{0,0103 \cdot 3600 \cdot 1,5 \cdot 10^5} \cdot (-2,75 \cdot \ln 0,5 - 0,75 \cdot 0,5)$$

$$V_{\text{Rpist}} = 0,119 \text{ m}^3$$

(b) Dokonale promíchávaný reaktor

$$\frac{V_{\text{Rmich}}}{F} = n_{\text{PH}_3,0} \cdot \frac{\alpha}{r_{\text{PH}_3}} = n_{\text{PH}_3,0} \cdot \frac{\alpha}{k'_{p(\text{PH}_3)} \cdot p_{\text{PH}_3}}$$

$$V_{\text{Rmich}} = n_{\text{PH}_3,0} \cdot F \cdot \frac{(2+0,75\alpha) \cdot \alpha}{k'_{p(\text{PH}_3)} \cdot p \cdot (1-\alpha)} = n_{\text{PH}_3,0} \cdot F \cdot \frac{R T \cdot (2+0,75\alpha) \cdot \alpha}{k_{c(\text{PH}_3)} \cdot p \cdot (1-\alpha)}$$

$$= 55 \cdot \frac{8,314 \cdot 945 \cdot (2+0,75 \cdot 0,5) \cdot 0,5}{0,0103 \cdot 3600 \cdot 1,5 \cdot 10^5 \cdot (1-0,5)}$$

$$V_{\text{Rmich}} = 0,1845 \text{ m}^3$$