Úloha 5-37 Adiabatický reaktor ideálně míchaný a s pístovým tokem

Reakce **A(g)** $\rightleftarrows$ **R(g) + S(g)** je reakcí prvého řádu v přímém směru, zpětná reakce je druhého řádu. Rovnovážná konstanta je dána vztahem

$$\ln K_a = -1{,}93 + \frac{2406}{T}$$

teplotní závislost rychlostní konstanty přímé reakce se řídí rovnicí

$$k_{c+}/\mathrm{s}^{-1} = 5{,}4\cdot 10^{7}\cdot \exp\left(-\frac{154\,320}{\boldsymbol{R}T}\right)$$

Vypočítejte potřebný objem adiabatického reaktoru (a) s pístovým tokem,
(b) ideálně promíchávaného,

uvádíme-li do reaktoru 1,28 kg/h čisté složky A (M = 80 g/mol) při teplotě 600 K a chceme-li při průchodu reaktorem dosáhnout 40 %ní přeměny. Reakce probíhá při konstantním tlaku 200 kPa. Standardní stav: čistá složka ve stavu ideálního plynu při p^{st} = 100 kPa.

	A(g)	R(g)	S(g)
$\Delta_{\mathrm{sl}}H^{\ominus}$ (300 K) /(kJ mol^{-1})	–112	203	–342
C_{pm} /(J K^{-1} mol^{-1})	172	68	122

[(a) $V_{\mathrm{R,\,pístový}}$ = 11,654 m^3, (b) $V_{\mathrm{R,míchaný}}$ = 6,035 m^3]

Řešení:

F = 1,28 kg h^{-1} , $n_{\mathrm{A0}}F = \dfrac{1280}{80}$ = 16 mol h^{-1}

T_{vstup} = 600 K, p = 200 kPa

α_{A} = 0,4

Promíchávaný reaktor

$$V_{\mathrm{R,mích}} = n_{\mathrm{A0}}\cdot F\cdot \frac{\alpha_{\mathrm{A}}}{r_{\mathrm{A}}}$$

Pístový reaktor

$$V_{\mathrm{R,píst}} = n_{\mathrm{A0}}\cdot F\cdot \int_0^{\alpha_{\mathrm{A}}}\frac{\mathrm{d}\alpha_{\mathrm{A}}}{r_{\mathrm{A}}}$$

Rychlost reakce:

$$r_{\mathrm{A}} = -\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{A}}}{V\,\mathrm{d}\tau} = k'_{p+}\cdot p_{\mathrm{A}} - k'_{p-}\cdot p_{\mathrm{R}}\cdot p_{\mathrm{S}} = k'_{p+}\cdot\left(p_{\mathrm{A}} - \frac{p_{\mathrm{R}}\cdot p_{\mathrm{S}}}{K_p}\right)$$

$$K_p = \frac{p_{\mathrm{R}}\cdot p_{\mathrm{S}}}{p_{\mathrm{A}}}\quad,\quad K_a = \frac{(p_{\mathrm{R}}/p^{\mathrm{st}})\cdot(p_{\mathrm{S}}/p^{\mathrm{st}})}{(p_{\mathrm{A}}/p^{\mathrm{st}})}\quad,\quad K_p = K_a\cdot p^{\mathrm{st}}$$

$$k'_{p+} = \frac{k_{c+}}{\boldsymbol{R}T}\quad,\quad k'_{p-} = \frac{k'_{p+}}{K_p}$$

$$k'_{p-} = \frac{k'_{p+}}{K_p}$$

Látková bilance: $n_{\mathrm{A0}}F$ = 16 mol h^{-1} , α_{A} = 0,4

$$n_{\mathrm{A}}F = n_{\mathrm{A0}}F - n_{\mathrm{A0}}F\cdot\alpha_{\mathrm{A}}\qquad p_{\mathrm{A}} = \frac{1-\alpha_{\mathrm{A}}}{1+\alpha_{\mathrm{A}}}\cdot p$$

$$n_{\mathrm{R}}F = n_{\mathrm{R}}F = n_{\mathrm{A0}}F\cdot\alpha_{\mathrm{A}}\qquad p_{\mathrm{R}} = p_{\mathrm{S}} = \frac{\alpha_{\mathrm{A}}}{1+\alpha_{\mathrm{A}}}\cdot p$$

$$n\,F = n_{\mathrm{A0}}F + n_{\mathrm{A0}}F\cdot\alpha_{\mathrm{A}}$$

Reakční entalpie při 300 K

$$\Delta_{\mathrm{r}}H^{\ominus}_{300} = \Delta_{\mathrm{sl}}H^{\ominus}_{\mathrm{R}} + \Delta_{\mathrm{sl}}H^{\ominus}_{\mathrm{S}} - \Delta_{\mathrm{sl}}H^{\ominus}_{\mathrm{A}} = 203 - 342 - (-112) = -27\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$$

Entalpická bilance:

$$\int_{T_{\mathrm{vstup}}}^{T_{\mathrm{ref}}} (n_{\mathrm{A0}}\,F\cdot C_{pm\mathrm{A}})\cdot \mathrm{d}T + n_{\mathrm{A0}}\,F\cdot\alpha_{\mathrm{A}}\cdot\Delta_{\mathrm{r}}H^{\ominus}_{300} + \\ + \int_{T_{\mathrm{ref}}}^{T_{\mathrm{ad}}} (n_{\mathrm{A}}\,F\cdot C_{pm\mathrm{A}} + n_{\mathrm{R}}\,F\cdot C_{pm(\mathrm{R})} + n_{\mathrm{S}}\,F\cdot C_{pm(\mathrm{S})})\,\mathrm{d}T = 0$$

$$n_{\mathrm{A0}}\cdot F\cdot C_{pm\mathrm{A}}\cdot(T_{\mathrm{ref}}-T_{\mathrm{vstup}}) + n_{\mathrm{A0}}\cdot F\cdot\alpha_{\mathrm{A}}\cdot\Delta_{\mathrm{r}}H^{\ominus}_{300} + \\ +[n_{\mathrm{A0}}\cdot F\cdot(1-\alpha_{\mathrm{A}})\cdot C_{pm\mathrm{A}} + n_{\mathrm{A0}}\cdot F\cdot\alpha_{\mathrm{A}}\cdot C_{pm(\mathrm{R})} + n_{\mathrm{A0}}\cdot F\cdot\alpha_{\mathrm{A}}\cdot C_{pm(\mathrm{R})}]\cdot(T_{\mathrm{ad}}-T_{\mathrm{ref}}) = 0$$

$$T_{\mathrm{ad}}(\alpha_{\mathrm{A}}) = T_{\mathrm{ref}} - \frac{C_{pm\mathrm{A}}\cdot(T_{\mathrm{ref}}-T_{\mathrm{vstup}}) + \alpha_{\mathrm{A}}\cdot\Delta_{\mathrm{r}}H^{\ominus}_{300}}{C_{pm\mathrm{A}} + \alpha_{\mathrm{A}}\cdot(C_{pm(\mathrm{R})}+C_{pm(\mathrm{S})}-C_{pm\mathrm{A}})}$$

$$= 300 - \frac{172\cdot(300-600)+\alpha_{\mathrm{A}}\cdot(-27000)}{172+\alpha_{\mathrm{A}}\cdot(68+122-172)}$$

$$T_{\mathrm{ad}}(\alpha_{\mathrm{A}}) = 300 + \frac{51600+27000\cdot\alpha_{\mathrm{A}}}{172+18\cdot\alpha_{\mathrm{A}}}$$

(a) Reaktor s pístovým tokem

$$r_{\mathrm{A}} = k'_{p+}\cdot\left(p_{\mathrm{A}} - \frac{p_{\mathrm{R}}\cdot p_{\mathrm{S}}}{K_p}\right) = k'_{p+}\cdot\left[\frac{1-\alpha_{\mathrm{A}}}{1+\alpha_{\mathrm{A}}}\cdot p - \frac{p^2}{K_p}\cdot\left(\frac{\alpha_{\mathrm{A}}}{1+\alpha_{\mathrm{A}}}\right)^2\right]$$

$$V_{\mathrm{R,píst}} = F\cdot n_{\mathrm{A0}}\int_0^{\alpha_{\mathrm{A}}}\frac{\mathrm{d}\alpha_{\mathrm{A}}}{k'_{p+}\cdot\left(p_{\mathrm{A}}-\frac{p_{\mathrm{R}}\cdot p_{\mathrm{S}}}{K_p}\right)} = F\cdot n_{\mathrm{A0}}\int_0^{\alpha_{\mathrm{A}}}\frac{\mathrm{d}\alpha_{\mathrm{A}}}{k'_{p+}\cdot p\cdot\left[\frac{1-\alpha_{\mathrm{A}}}{1+\alpha_{\mathrm{A}}}-\frac{p}{K_p}\cdot\left(\frac{\alpha_{\mathrm{A}}}{1+\alpha_{\mathrm{A}}}\right)^2\right]}$$

$$k'_{p+} = \frac{5,4\cdot10^7}{\boldsymbol{R}T}\cdot\exp\left(-\frac{154\,320}{\boldsymbol{R}T}\right)\ \mathrm{mol\ m^{-3}\ Pa^{-1}\ s^{-1}} = \frac{1,944\cdot10^{11}}{\boldsymbol{R}T}\cdot\exp\left(-\frac{154\,320}{\boldsymbol{R}T}\right)\ \mathrm{mol\ m^{-3}\ Pa^{-1}\ h^{-1}}$$

$$V_{\mathrm{R,píst}} = \frac{F\cdot n_{\mathrm{A0}}\cdot\boldsymbol{R}}{p\cdot1,944\cdot10^{11}}\int_0^{\alpha_{\mathrm{A}}}\frac{T\cdot\mathrm{d}\alpha_{\mathrm{A}}}{\exp\left(-\frac{E^*}{\boldsymbol{R}T}\right)\cdot\left[\frac{1-\alpha_{\mathrm{A}}}{1+\alpha_{\mathrm{A}}}-\frac{p}{K_p(T)}\cdot\left(\frac{\alpha_{\mathrm{A}}}{1+\alpha_{\mathrm{A}}}\right)^2\right]} =$$

$$= \frac{16\cdot8,314}{1,944\cdot10^{11}\cdot2\cdot10^5}\int_0^{\alpha_{\mathrm{A}}} f(\alpha_{\mathrm{A}},T)\,\mathrm{d}\alpha_{\mathrm{A}} = 3,4214\cdot10^{-15}\cdot\int_0^{\alpha_{\mathrm{A}}} f(\alpha_{\mathrm{A}},T)\,\mathrm{d}\alpha_{\mathrm{A}}$$

$$y \equiv f(\alpha_{\mathrm{A}},T) = \frac{T}{\exp\left(-\frac{E^*}{\boldsymbol{R}T}\right)\cdot\left[\frac{1-\alpha_{\mathrm{A}}}{1+\alpha_{\mathrm{A}}}-\frac{p}{K_p(T)}\cdot\left(\frac{\alpha_{\mathrm{A}}}{1+\alpha_{\mathrm{A}}}\right)^2\right]}$$

(numerická integrace Simpsonovým pravidlem Excel: 3-37.xls)

$$\int_0^{\alpha_{\mathrm{A}}} f(\alpha_{\mathrm{A}},T)\,\mathrm{d}\alpha_{\mathrm{A}} = 3,40616\cdot10^{15}$$

$$K_p = p^{\mathrm{st}}\cdot K_a = p^{\mathrm{st}}\cdot\exp\left(-1,93+\frac{2406}{T}\right)$$

$$V_{\mathrm{R,píst}} = 3,4214\cdot10^{-15}\cdot3,40616\cdot10^{15}$$

$$V_{\mathrm{R,píst}} = 11,654\ \mathrm{m^3}$$

(b) Ideálně promíchávaný reaktor

$n_{A0}F$ = 16 mol h^{-1}
α_A = 0,4

$$T = 300 + \frac{51600 + 27000 \cdot 0,4}{172 + 18 \cdot 0,4} = 648{,}21_{43}\ \mathrm{K}$$

$$V_{\mathrm{R,mích}} = n_{A0} \cdot F \cdot \frac{\alpha_A}{k'_{p+} \cdot \left(p_A - \dfrac{p_R \cdot p_S}{K_p} \right)} = \frac{n_{A0} \cdot F \cdot \alpha_A}{k'_{p+}(T_{\mathrm{ad}}) \cdot p \cdot \left[\dfrac{1-\alpha_A}{1+\alpha_A} - \dfrac{p}{K_p(T_{\mathrm{ad}})} \cdot \left(\dfrac{\alpha_A}{1+\alpha_A} \right)^2 \right]}$$

$$k'_{p+} = \frac{1{,}944 \cdot 10^{11}}{\boldsymbol{R}T} \cdot \exp\left(-\frac{154\,320}{\boldsymbol{R}T} \right) = \frac{1{,}944 \cdot 10^{11}}{8{,}314 \cdot 648{,}21_{43}} \cdot \exp\left(-\frac{154\,320}{8{,}314 \cdot 648{,}21_{43}} \right) =$$
$$= 1{,}322 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{mol\ m^{-3}\ Pa^{-1}\ h^{-1}}$$

$$K_p = p^{\mathrm{st}} \cdot K_a = p^{\mathrm{st}} \cdot \exp\left(-1{,}93 + \frac{2406}{T} \right) = 1 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(-1{,}93 + \frac{2406}{648{,}21_{43}} \right) = 5{,}940_{16} \cdot 10^5\ \mathrm{Pa}$$

$$V_{\mathrm{R,míchaný}} = \frac{16 \cdot 0{,}4}{1{,}322 \cdot 10^{-5} \cdot 2 \cdot 10^5 \cdot \left[\dfrac{1-0{,}4}{1+0{,}4} - \dfrac{2 \cdot 10^5}{5{,}94016 \cdot 10^5} \cdot \left(\dfrac{0{,}4}{1+0{,}4} \right)^2 \right]} = 6{,}035\ \mathrm{m^3}$$