Úloha 5-39 Adiabatický reaktor ideálně míchaný a s pístovým tokem

Reakce **Q(g) + 2 B(g) = R (g)** je jednosměrnou reakcí prvého řádu vzhledem ke složce Q a prvého řádu vzhledem ke složce B. Teplotní závislost rychlostní konstanty této reakce je popsána rovnicí

$$k_{cB}/\text{dm}^3\ \text{mol}^{-1}\ \text{min}^{-1} = 4,7\cdot 10^{12}\cdot \exp\left(-\frac{134\ 200}{\boldsymbol{R}T}\right)$$

Do reaktoru přivádíme směs 15 molů Q a 5 molů B za hodinu. Teplota na vstupu do reaktoru je 900 K. Reakci provádíme při konstantním tlaku 300 kPa. Vypočítejte, jaký objem reaktoru potřebujeme k dosažení 80 %ní přeměny klíčové složky, je-li reaktor

a) adiabatický, s pístovým tokem,

b) adiabatický, ideálně promíchávaný.

Termodynamická data reagujících látek:

	Q(g)	B(g)	S(g)
$\Delta_{sl}H^{\ominus}$ (300 K) /(kJ mol^{-1})	170	–120	62
C_{pm} /(J K^{-1} mol^{-1})	60	40	82

[(a) $V_{R,\text{pístový}} = 0,12\ \text{dm}^3$, (b) $V_{R,\text{míchaný}} = 1,012\ \text{dm}^3$]

Řešení:

$T_{vstup} = 900$ K

$p = 300$ kPa

Reaktor s pístovým tokem

$$V_{R,\text{píst}} = n_{B0}\cdot F\int_0^{\alpha_B}\frac{d\alpha}{r_B}$$

Ideálně promíchávaný reaktor

$$V_{R,\text{mích}} = n_{B0}\cdot F\cdot\frac{\alpha_B}{r_B}$$

$$r_B = -\frac{dn_B}{V\,d\tau} = k'_{pB}\cdot p_Q\cdot p_B$$

Látková bilance:

$n_{Q0}F = 15$ mol h^{-1}

$n_{B0}F = 5$ mol h^{-1}

Poměr složek ve výchozí směsi: $n_{B0}F / n_{Q0}F = 5/15$ je menší než stechiometrický, $\nu_B/\nu_Q = 2$

$\Rightarrow$ B je klíčová složka

$$n_{Q0}\cdot F = 3\,n_{B0}\cdot F$$

$$n_B\cdot F = n_{B0}\cdot F - n_{B0}\cdot F\cdot\alpha_B \qquad p_B = \frac{1-\alpha_B}{4-\alpha_B}\cdot p$$

$$n_Q\cdot F = n_{Q0}\cdot F - \tfrac{1}{2}n_{B0}\cdot F\cdot\alpha_B = 3\,n_{B0}\cdot F - \tfrac{1}{2}n_{B0}\cdot F\cdot\alpha_B \qquad p_Q = \frac{3-0,5\,\alpha_B}{4-\alpha_B}\cdot p$$

$$n_R\cdot F = \tfrac{1}{2}n_{B0}\cdot F\cdot\alpha_B$$

$$n\cdot F = 4\,n_{B0}\cdot F - n_{B0}\cdot F\cdot\alpha_B$$

Entalpická bilance:

Reakční entalpie při 300 K

$$\Delta_r H^{\ominus}_{300} = \Delta_{sl}H^{\ominus}_R - 2\,\Delta_{sl}H^{\ominus}_B - \Delta_{sl}H^{\ominus}_Q = 62 - 2\cdot(-120) - 170 = 132\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$\int_{900}^{300}(n_{Q0}\,F\cdot C_{pmQ} + n_{B0}\,F\cdot C_{pmB})\,dT + \xi\cdot\Delta_r H^{\ominus}_{300} +$$

$$+\int_{300}^{T}(n_B\,F\cdot C_{pmB} + n_Q\cdot C_{pmQ} + n_R\,F\cdot C_{pmR})\,dT = 0$$

$$\xi = \frac{n_B \cdot F - n_{B0} \cdot F}{-2} = 0{,}5 \cdot n_{B0} \cdot F \cdot \alpha_B$$

$$\int_{900}^{300} (3\, n_{B,0}\, F \cdot C_{pmQ} + n_{B,0}\, F \cdot C_{pmB})\, dT + 0{,}5 \cdot n_{B,0}\, F \cdot \alpha \cdot \Delta_r H^{\ominus}_{300} +$$
$$+ \int_{300}^{T} (n_{B,0}\, F \cdot (1-\alpha) \cdot C_{pmB} + n_{B,0}\, F \cdot (3 - 0{,}5\,\alpha) \cdot C_{pmQ} + n_{B,0}\, F \cdot 0{,}5\,\alpha \cdot C_{pmR})\, dT = 0$$

$$\int_{900}^{300} (3 \cdot C_{pmQ} + C_{pmB})\, dT + 0{,}5 \cdot \alpha \cdot \Delta_r H^{\ominus}_{300} +$$
$$+ \int_{300}^{T} \left[(1-\alpha) \cdot C_{pmB} + (3 - 0{,}5\,\alpha) \cdot C_{pmQ} + 0{,}5\,\alpha \cdot C_{pmR}\ dT\right] = 0$$

$$(3 \cdot 60 + 40) \cdot (300 - 900) + 0{,}5 \cdot \alpha \cdot 132000 + \left[(1-\alpha) \cdot 40 + (3 - 0{,}5\,\alpha) \cdot 60 + 0{,}5\,\alpha \cdot 82\right] \cdot (T - 300) = 0$$

$$-132000 + 66000 \cdot \alpha + \left[\underbrace{40 - 40\,\alpha + 180 - 30\,\alpha + 41\,\alpha}_{220-29\,\alpha}\right] \cdot (T - 300) = 0$$

$$T_{ad}(\alpha_B) = 300 + \frac{132000 - 66000 \cdot \alpha_B}{220 - 29\,\alpha_B}$$

Rychlost reakce:

$$r_B = k'_{pB} \cdot \frac{3 - 0{,}5\,\alpha}{4-\alpha} \cdot p \cdot \frac{1-\alpha}{4-\alpha} \cdot p = \frac{k_{cB}}{(\boldsymbol{R}T)^2} \cdot p^2 \cdot \frac{(3 - 0{,}5\,\alpha) \cdot (1-\alpha)}{(4-\alpha)^2}$$

Přepočet rychlostních konstant:

$$r_B = -\frac{dn_B}{V\,d\tau} = \underbrace{k'_{pB} \cdot p_Q \cdot p_B \quad , \quad r_B = -\frac{dn_B}{V\,d\tau} = k_{cB}}_{k'_{pB} = \frac{k_{cB}}{(\boldsymbol{R}T)^2}} \cdot c_Q \cdot c_B = k_{cB} \cdot \frac{p_Q}{\boldsymbol{R}T} \cdot \frac{p_B}{\boldsymbol{R}T}$$

(a) Reaktor s pístovým tokem

$$V_{R,píst} = n_{B0} \cdot F \cdot \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{\frac{k_{cB}}{(\boldsymbol{R}T)^2} \cdot p^2 \cdot \frac{(3 - 0{,}5\,\alpha) \cdot (1-\alpha)}{(4-\alpha)^2}}$$

$$k_{cB} = A \cdot \exp\left(-\frac{E^*}{\boldsymbol{R}T}\right)$$

$$V_{R,píst} = \frac{n_{B0} \cdot F}{p^2 \cdot (A/\boldsymbol{R}^2)} \cdot \int_0^{\alpha_B} \underbrace{\frac{T^2 \cdot (4-\alpha_B)^2}{\exp\left(-\frac{E^*}{\boldsymbol{R}T}\right) \cdot (3 - 0{,}5\,\alpha_B) \cdot (1-\alpha_B)}}_{f(T,\alpha_B)}\, d\alpha_B =$$

$$= \frac{n_{B0} \cdot F}{p^2 \cdot (A/\boldsymbol{R}^2)} \cdot \int_0^{\alpha_B} f(T,\alpha_B)\, d\alpha_B$$

Numerickou integrací (viz 5-39.xls) : $\int_0^{\alpha_B} f(T, \alpha_B)\, d\alpha_B = 4{,}0797 \cdot 10^9$

$$k_{cB}/\mathrm{dm^3\ mol^{-1}\ min^{-1}} = 4{,}7 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(-\frac{134\ 200}{\boldsymbol{R}T}\right)$$

$$k_{cB}/\mathrm{m^3\ mol^{-1}\ h^{-1}} = 4{,}7 \cdot 10^{12} \cdot 10^{-3} \cdot 60 \cdot \exp\left(-\frac{134\ 200}{\boldsymbol{R}T}\right) = 2{,}82 \cdot 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{134\ 200}{\boldsymbol{R}T}\right)$$

$$T = 300 + \frac{132000 - 66000 \cdot \alpha}{220 - 29\,\alpha}$$

$$V_{\mathrm{R,pístový}} = \frac{5 \cdot 8{,}314^2}{(3 \cdot 10^5)^2 \cdot (2{,}82 \cdot 10^{11})} \cdot 8{,}7971 \cdot 10^{15} = 1{,}1979 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{m^3}$$

(b) Promíchávaný reaktor

$\alpha = 0{,}8$

$$T = 300 + \frac{132000 - 66000 \cdot 0{,}8}{220 - 29 \cdot 0{,}8} = 702{,}439\ \mathrm{K}$$

$$k_{cB} = 4{,}7 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(-\frac{134\ 200}{8{,}314 \cdot 702{,}439}\right) = 492{,}472\ \mathrm{dm^3\ mol^{-1}\ min^{-1}} =$$

$$= 492{,}472 \cdot 10^{-3} \cdot 60\ \mathrm{m^3\ mol^{-1}\ h^{-1}} = 29{,}548\ \ \mathrm{m^3\ mol^{-1}\ h^{-1}}$$

$$V_{\mathrm{R,mích}} = n_{B0} \cdot F \cdot \frac{\alpha_B}{r_B} = n_{B0} \cdot F \cdot \frac{(\boldsymbol{R}T)^2}{k_{cB} \cdot p^2} \cdot \frac{\alpha_B \cdot (4 - \alpha_B)^2}{(3 - 0{,}5\,\alpha_B) \cdot (1 - \alpha_B)} =$$

$$= 5 \cdot \frac{(8{,}314 \cdot 702{,}439)^2}{29{,}548 \cdot (3 \cdot 10^5)^2} \cdot \frac{0{,}8 \cdot (4 - 0{,}8)^2}{(3 - 0{,}5 \cdot 0{,}8) \cdot (1 - 0{,}8)} = 0{,}00101237\ \mathrm{m^3}$$

$$V_{\mathrm{R,míchaný}} = 1{,}012\ \mathrm{dm^3}$$