

### Úloha 5-24 Vratné reakce v sériově zařazených reaktorech

Izomerace  $A(g) \rightleftharpoons B(g)$  je reakcí prvního řádu v obou směrech. Při teplotě 180°C bylo v diskontinuálním reaktoru za 120 s dosaženo 50 %ní přeměny, rovnováha se ustavuje při stupni přeměny  $\alpha_{rov} = 0,7$ . Při teplotě 100°C má rychlostní konstanta přímé reakce hodnotu  $k_{c+} = 0,072 \text{ min}^{-1}$ , rovnovážný stupeň přeměny při této teplotě je  $\alpha_{rov} = 0,4$ . Vypočítejte

- rychlostní konstantu přímé a zpětné reakce při teplotě 180°C,
- střední aktivační energii přímé reakce,
- stupeň přeměny, kterého bude dosaženo při teplotě 100°C v sérii dvou reaktorů stejného objemu 250 cm<sup>3</sup>; v prvním dochází k pístovému toku reagující směsi, druhý je ideálně promíchávaný. Do soustavy nastříkujeme 2 dm<sup>3</sup> látky A za hodinu.

$$[(a) (k_{c+})_2 = 7,308 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}, (k_{c-})_2 = 3,132 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}, (b) E_+^* = 31,75 \text{ kJ mol}^{-1} (c) \alpha_{II} = 0,3559]$$

**Řešení:**

Balance:  $c_A = c_{A0} \cdot (1 - \alpha)$

$$c_B = c_{A0} \cdot \alpha$$

$$\Sigma c = c_{A0}$$

$$K = K_c = \frac{(c_B)_{rov}}{(c_A)_{rov}} = \frac{c_{A0} \cdot \alpha_{rov}}{c_{A0} - c_{A0} \cdot \alpha_{rov}}$$

(a) Výpočet  $(k_{c+})_1$  a  $(k_{c-})_1$  při teplotě  $t_1 = 180^\circ\text{C}$  z dat získaných v diskontinuálním reaktoru

Rychlostní rovnice pro diskontinuální reaktor:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_{c+} \cdot c_A - k_{c-} \cdot c_B$$

$$c_{A0} \cdot \frac{d\alpha}{d\tau} = k_{c+} \cdot c_{A0} \cdot (1 - \alpha) - k_{c-} \cdot c_{A0} \cdot \alpha = k_{c+} \cdot c_{A0} \cdot \left(1 - \alpha \cdot \frac{K_c + 1}{K_c}\right)$$

$$\ln\left(1 - \alpha \cdot \frac{K + 1}{K}\right) = -k_{c+} \cdot \frac{K + 1}{K} \cdot \tau \quad (K_c = K = \frac{k_{c+}}{k_{c-}})$$

$$k_{c+} = -\frac{K}{(K + 1) \cdot \tau} \cdot \ln\left(1 - \alpha \cdot \frac{K + 1}{K}\right)$$

$$T_1 = 453,15 \text{ K}, \quad \alpha_{rov1} = 0,7 \quad K_1 = \frac{0,7}{1 - 0,7} = \frac{7}{3}$$

$$\tau = 120 \text{ s}, \quad \alpha_1 = 0,5$$

$$(k_{c+})_1 = -\frac{1}{120} \cdot \frac{\frac{7}{3}}{\frac{7}{3} + 1} \cdot \ln\left(1 - 0,5 \cdot \frac{\frac{7}{3} + 1}{\frac{7}{3}}\right) = 7,308 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$K_2 = \frac{(k_{c+})_2}{(k_{c-})_2} \Rightarrow (k_{c-})_1 = \frac{(k_{c+})_1}{K_1} = \frac{7,308 \cdot 10^{-3}}{\frac{7}{3}} = 3,132 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

(b) Střední aktivační energie přímé reakce

$$T_2 = 373,15 \text{ K}, \quad \alpha_{rov2} = 0,4 \quad K_2 = \frac{0,4}{1 - 0,4} = \frac{2}{3}$$

$$(k_{c+})_2 = 0,072 \text{ min}^{-1} = 0,072 (60 \text{ s})^{-1} = 0,0012 \text{ s}^{-1}$$

$$\ln \frac{(k_{c+})_2}{(k_{c+})_1} = \frac{E_+^*}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$E_+^* = \frac{R \ln \frac{(k_{c+})_2}{(k_{c+})_1}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} = \frac{8,314 \cdot \ln \frac{1,2 \cdot 10^{-3}}{7,308 \cdot 10^{-3}}}{\frac{1}{453,15} - \frac{1}{373,15}} = 31748,16 \text{ J mol}^{-1}$$

(c) stupeň přeměny v sérii dvou reaktorů

$$F_V = 2 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}, \quad (k_{c+})_2 = 0,072 \text{ min}^{-1} = 0,072 \left(\frac{\text{h}}{60}\right)^{-1} = 4,32 \text{ h}^{-1}$$

$$V_{R,I} = V_{R,II} = 250 \text{ cm}^3 = 0,25 \text{ dm}^3$$

$$\frac{K_2 + 1}{K_2} = \frac{\frac{2}{3} + 1}{\frac{2}{3}} = \frac{5}{2}$$

Reaktor I - s pístopovým tokem:

$$\text{balance:} \quad c_{AI} = c_{A0} - c_{A0} \cdot \alpha_I$$

$$c_{BI} = c_{A0} \cdot \alpha_I$$

$$r_I = (k_{c+})_2 \cdot (c_{A0} - c_{A0} \cdot \alpha_I - \frac{c_{A0} \cdot \alpha_I}{K_2}) = (k_{c+})_2 \cdot c_{A0} (1 - \alpha_I \frac{K_2 + 1}{K_2})$$

$$\frac{V_{R,I}}{F_V} = c_{A0} \cdot \int_0^{\alpha_I} \frac{d\alpha}{r_I} = c_{A0} \cdot \int_0^{\alpha_I} \frac{d\alpha}{(k_{c+})_2 \cdot c_{A0} (1 - \alpha \frac{K_2 + 1}{K_2})} = -\frac{K_2}{(k_{c+})_2 \cdot (K_2 + 1)} \cdot \ln (1 - \alpha_I \frac{K_2 + 1}{K_2})$$

$$\ln (1 - \alpha_I \frac{K_2 + 1}{K_2}) = -\frac{V_{R,I} \cdot (k_{c+})_2 \cdot (K_2 + 1)}{F_V \cdot K_2} = -\frac{0,25 \cdot 4,32 \cdot (\frac{2}{3} + 1)}{2 \cdot \frac{2}{3}} = -1,35$$

$$\alpha_I = \frac{K_2}{K_2 + 1} \cdot \left[ 1 - \exp \left( -\frac{V_{R,I} \cdot (k_{c+})_2 \cdot (K_2 + 1)}{F_V \cdot K_2} \right) \right] = \frac{\frac{2}{3}}{\frac{2}{3} + 1} \cdot \left[ 1 - \exp \left( -\frac{0,25 \cdot 4,32 \cdot (\frac{2}{3} + 1)}{2 \cdot \frac{2}{3}} \right) \right]$$

$$\alpha_I = 0,2963$$

Reaktor II – dokonale promíchávaný

$$\text{balance:} \quad c_{AII} = c_{AI} - x_{II} = c_{A0} - x_I - x_{II} = c_{A0} - c_{A0} \cdot \alpha_{II} \quad (x_I + x_{II} = c_{A0} \cdot \alpha_{II})$$

$$c_{BII} = x_I + x_{II} = c_{A0} \cdot \alpha_{II}$$

$$r_{II} = (k_{c+})_2 \cdot (c_{AII} - \frac{c_{BII}}{K_2}) = (k_{c+})_2 \cdot (c_{A0} - c_{A0} \cdot \alpha_{II} - \frac{c_{A0} \cdot \alpha_{II}}{K_2}) = (k_{c+})_2 \cdot c_{A0} \cdot (1 - \alpha_{II} \cdot \frac{K_2 + 1}{K_2})$$

$$\frac{V_{R,II}}{F_V} = \frac{c_{AI} - c_{AII}}{r_2} = \frac{c_{A0} - c_{A0} \cdot \alpha_I - (c_{A0} - c_{A0} \cdot \alpha_{II})}{(k_{c+})_2 \cdot c_{A0} \cdot (1 - \alpha_{II} \cdot \frac{K_2 + 1}{K_2})} = \frac{\alpha_{II} - \alpha_I}{(k_{c+})_2 \cdot (1 - \alpha_{II} \cdot \frac{K_2 + 1}{K_2})}$$

$$\alpha_I = 0,2963$$

$$F_V = 2 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$$

$$(k_{c+})_2 = 4,32 \text{ h}^{-1}$$

$$V_{R,II} = V_{R,I} = 0,25 \text{ dm}^3$$

$$\alpha_{II} = \frac{1 + \frac{F_V}{V_{R,II} \cdot (k_{c+})_2} \cdot \alpha_I}{\frac{F_V}{V_{R,II} \cdot (k_{c+})_2} + \frac{K_2 + 1}{K_2}} = \frac{1 + \frac{2}{0,25 \cdot 4,32} \cdot 0,2963}{\frac{2}{0,25 \cdot 4,32} + \frac{5}{2}} = 0,3559$$