

Úloha 5-40 Adiabatický reaktor ideálně míchaný a s pístovým tokem

V následující tabulce jsou uvedena termodynamická data látek, mezi nimiž probíhá reakce



	B(g)	S(g)	M(g)
$\Delta_{\text{sl}} H^\ominus (300 \text{ K}) / (\text{kJ mol}^{-1})$	-62	40	-70
$C_{\text{pm}} / (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$	63	160	88

Reakce je prakticky jednosměrná, prvního řádu vzhledem k B, řádu 0,5 vzhledem k S. Pro aktivační energii této reakce byla nalezena hodnota $128,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, předexponenciální faktor má hodnotu $1,4863 \cdot 10^{12} \text{ dm}^{3/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ min}^{-1}$. Vypočítejte objem adiabatického reaktoru (a) s pístovým tokem, (b) ideálně promíchávaného, jehož bude zapotřebí, aby při nástřiku 20 molů ekvimolární směsi B a S za hodinu došlo k 10 %ní přeměně klíčové složky. Reakce má být prováděna za konstantního tlaku 0,45 MPa. Teplota směsi na vstupu do reaktoru je 400 K.

$$[(a) V_{\text{R,pístový}} = 9,587 \text{ m}^3, (b) V_{\text{R,míchaný}} = 1,254 \text{ m}^3]$$

Řešení:

ekvimolární směs: $n_{\text{B}0} F = 10 \text{ mol h}^{-1}$, $n_{\text{S}0} F = 10 \text{ mol h}^{-1}$

$(n_{\text{B}0} F / n_{\text{S}0} F) = 1 < \text{stechiometrie } \nu_{\text{B}} / \nu_{\text{S}} = 2 \Rightarrow \text{klíčová složka je B}$

$T_{\text{vstup}} = 400 \text{ K}$, $p = 0,45 \text{ MPa}$

$\alpha_{\text{B}} = 0,1$

<i>Pístový reaktor</i>	<i>Promíchávaný reaktor</i>
$\frac{V_{\text{R,píst}}}{F} = n_{\text{B}0} \int_0^{\alpha_{\text{B}}} \frac{d\alpha_{\text{B}}}{r_{\text{B}}}$	$\frac{V_{\text{R,mích}}}{F} = n_{\text{B}0} \cdot \frac{\alpha_{\text{B}}}{r_{\text{B}}}$

Rychlost reakce:

$$r_{\text{B}} = -\frac{dn_{\text{B}}}{V d\tau} = k'_p \cdot p_{\text{B}} \cdot p_{\text{S}}^{1/2} = k'_p \cdot (c_{\text{B}} \cdot RT) \cdot (c_{\text{S}} \cdot RT)^{1/2}, \quad r_{\text{B}} = -\frac{dn_{\text{B}}}{V d\tau} = k_c \cdot c_{\text{B}} \cdot c_{\text{S}}^{1/2}$$

$$k'_p = \frac{k_c}{(RT)^{3/2}}$$

$$k_c = A \cdot \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right), \quad k_c = k_{\text{cB}}$$

$$A / (\text{dm}^{3/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ min}^{-1}) = 1,4863 \cdot 10^{12}$$

$$A / (\text{m}^{3/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ h}^{-1}) = 1,4863 \cdot 10^{12} \cdot (0,1^{3/2}) \cdot 60 = 2,82 \cdot 10^{12}$$

$$E^* = 128,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$k'_p = \frac{k_c}{(RT)^{3/2}} = \frac{A}{R^{3/2}} \cdot \frac{1}{T^{3/2}} \cdot \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right)$$

Látková bilance: ($n_{\text{B}0} F = n_{\text{S}0} F = 10 \text{ mol h}^{-1}$)

$$n_{\text{B}} F = n_{\text{B}0} F - n_{\text{B}0} F \cdot \alpha_{\text{B}} \text{ (klíčová složka)}$$

$$p_{\text{B}} = \frac{1 - \alpha_{\text{B}}}{2 + 0,5 \alpha_{\text{B}}} \cdot p$$

$$n_{\text{S}} F = n_{\text{S}0} F - 0,5 n_{\text{B}0} F \cdot \alpha_{\text{B}} = n_{\text{B}0} F - 0,5 n_{\text{B}0} F \cdot \alpha_{\text{B}}$$

$$p_{\text{S}} = \frac{1 - 0,5 \alpha_{\text{B}}}{2 + 0,5 \alpha_{\text{B}}} \cdot p$$

$$n_{\text{M}} F = 2 n_{\text{B}0} F \cdot \alpha_{\text{B}}$$

$$p_{\text{M}} = \frac{2 \alpha_{\text{B}}}{2 + 0,5 \alpha_{\text{B}}} \cdot p$$

$$n F = 2 n_{\text{B}0} F + 0,5 n_{\text{B}0} F \cdot \alpha_{\text{B}}$$

Entalpická bilance:

$$\int_{400}^{300} (n_{B0} F \cdot C_{pmB} + n_{S0} F \cdot C_{pmS}) \cdot dT + n_{B0} F \cdot \alpha_B \cdot \Delta_r H_{300}^{\ominus} +$$

$$+ \int_{300}^T (n_B F \cdot C_{pmB} + n_S F \cdot C_{pmS} + n_M F \cdot C_{pmM}) dT = 0$$

$$(n_{S0} = n_{B0})$$

$$(n_{B0} F \cdot C_{pmB} + n_{B0} F \cdot C_{pmS}) \cdot (300 - 400) + n_{B0} F \cdot \alpha_B \cdot \Delta_r H_{300}^{\ominus} +$$

$$+ [n_{B0} F \cdot (1 - \alpha_B) \cdot C_{pmB} + n_{B0} F \cdot (1 - 0,5 \alpha_B) \cdot C_{pmS} + 2 n_{B0} F \cdot \alpha_B \cdot C_{pmM}] \cdot (T - 300) = 0$$

$$(C_{pmB} + C_{pmS}) \cdot (-100) + \alpha_B \cdot \Delta_r H_{300}^{\ominus} +$$

$$+ [C_{pmB} + C_{pmS} + \alpha_B \cdot (2 C_{pmM} - C_{pmB} + 0,5 C_{pmS})] \cdot (T - 300) = 0$$

Reakční entalpie při 300 K

$$\Delta_r H^{\ominus} = 2 \Delta_{sl} H_M^{\ominus} - \Delta_{sl} H_B^{\ominus} - \frac{1}{2} \Delta_{sl} H_S^{\ominus} = 2 \cdot (-70) - (-62) - \frac{1}{2} (40) = -98 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$(63 + 160) \cdot (-100) + \alpha_B \cdot (-98 \cdot 10^3) + (63 + 160 + \alpha_B \cdot (2 \cdot 88 - 63 - 0,5 \cdot 160)) \cdot (T - 300) = 0$$

$$-22300 - 98000 \alpha_B + (223 - 33 \alpha_B) \cdot (T - 300) = 0$$

$$T_{ad}(\alpha_B) = 300 + \frac{22300 + 98000 \cdot \alpha_B}{223 + 33 \cdot \alpha_B}$$

(a) Reaktor s pístovým tokem

$$V_{R,pist} = F \cdot n_{B0} \cdot \int_0^{\alpha_B} \frac{d\alpha_B}{k'_p \cdot p_B \cdot p_S^{1/2}} = F \cdot n_{B0} \cdot \int_0^{\alpha_B} \frac{d\alpha_B}{k'_p \cdot \left(\frac{1 - \alpha_B}{2 + 0,5 \alpha_B} \right) \cdot p \cdot \left(\frac{1 - 0,5 \alpha_B}{2 + 0,5 \alpha_B} \cdot p \right)^{1/2}}$$

$$= \frac{F \cdot n_{B0} \cdot R^{3/2}}{p^{3/2} \cdot A} \cdot \int_0^{\alpha_B} \frac{T^{3/2} \cdot (2 + 0,5 \alpha_B)^{3/2}}{\exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right) \cdot (1 - \alpha_B) \cdot (1 - 0,5 \alpha_B)^{1/2}} d\alpha_B$$

$$= \frac{10 \cdot 8,314^{3/2}}{(4,5 \cdot 10^5)^{3/2} \cdot 2,82 \cdot 10^{12}} \cdot \int_0^{\alpha_B} f(\alpha_B, T) d\alpha_B = 2,816 \cdot 10^{-19} \cdot \int_0^{\alpha_B} f(\alpha_B, T) d\alpha_B$$

$$f(\alpha_B, T) = \frac{[T \cdot (2 + 0,5 \alpha_B)]^{3/2}}{\exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right) \cdot (1 - \alpha_B) \cdot (1 - 0,5 \alpha_B)^{1/2}}$$

(numerická integrace Simpsonovým pravidlem Excel: 3-40.xls)

$$\int_0^{\alpha_A} f(\alpha_A, T) d\alpha_A = 3,4043057 \cdot 10^{19}$$

$$V = 2,816094 \cdot 10^{-19} \cdot 3,4043057 \cdot 10^{19}$$

$$V_{R,pistový} = 9,587 \text{ m}^3$$

(b) Ideálně promíchávaný reaktor

$n_{B0} F = 10 \text{ mol h}^{-1}$ - klíčová složka

$$\alpha_B = 0,1$$

$$T = 300 + \frac{22300 + 98000 \cdot 0,1}{223 + 33 \cdot 0,1} = 441,85 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} V_{R,\text{mích}} &= F \cdot n_{B0} \cdot \frac{\alpha_B}{k'_p \cdot p_B \cdot p_S^{1/2}} = \frac{F \cdot n_{B0} \cdot \alpha_B}{k'_p \cdot \left(\frac{1 - \alpha_B}{2 + 0,5 \alpha_B} \right) \cdot p \cdot \left(\frac{1 - 0,5 \alpha_B}{2 + 0,5 \alpha_B} \cdot p \right)^{1/2}} = \\ &= \frac{F \cdot n_{B0} \cdot \alpha_B \cdot (2 + 0,5 \alpha_B)^{3/2}}{k'_p \cdot p^{3/2} \cdot (1 - \alpha_B) \cdot (1 - 0,5 \alpha_B)^{1/2}} \end{aligned}$$

Rychlostní konstanta:

$$\begin{aligned} k'_p &= \frac{2,82 \cdot 10^{12}}{(RT)^{3/2}} \cdot \exp\left(-\frac{128\,200}{RT}\right) = \frac{2,82 \cdot 10^{12}}{(8,314 \cdot 441,85)^{3/2}} \cdot \exp\left(-\frac{128\,200}{8,314 \cdot 441,85}\right) = \\ &= 8,84 \cdot 10^{-9} \text{ mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-3/2} \text{ h}^{-1} \end{aligned}$$

$$V_{R,\text{mícháný}} = \frac{10 \cdot 0,1 \cdot (2 + 0,05)^{3/2}}{8,84 \cdot 10^{-9} \cdot (4,5 \cdot 10^5)^{3/2} \cdot (1 - 0,1) \cdot (1 - 0,05)^{1/2}} = 1,254 \text{ m}^3$$