

Úloha 5-36 Adiabatický reaktor ideálně míchaný a s pístovým tokem

V průtočném adiabatickém reaktoru je prováděna vratná izomerace $A(g) \rightleftharpoons i-A(g)$. Teplotní závislost rovnovážné konstanty je dána vztahem

$$\ln K = -9,502 + \frac{4124}{T}$$

pro rychlostní konstantu přímé reakce platí

$$k_{c+}/s^{-1} = 1,3 \cdot 10^{14} \cdot \exp\left(-\frac{132\,220}{RT}\right)$$

Do reaktoru přivádíme čistou složku A ($M = 160 \text{ g mol}^{-1}$) v množství 3,2 kg/h při teplotě 500 K a tlaku 110 kPa. Vypočítejte objem reaktoru potřebný k tomu, abychom mohli produkovat 6 molů izomeru i-A za hodinu. Termodynamická data:

	$\Delta_{sl}H^\ominus (300 \text{ K}) / (\text{kJ mol}^{-1})$	$C_{pm} / (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$
A (g)	156	78
i-A (g)	172	92

Úlohu řešte pro případ, že (a) v reaktoru dochází k pístovému toku reagujících látek
(b) obsah reaktoru je dokonale promícháván.

V kterém případě bychom dosáhli většího výkonu zařízení?

$$[(a) V_{R,mícháný} = 10,27 \text{ dm}^3, (b) V_{R,pístový} = 1,77 \text{ dm}^3; N_{pístový} > N_{mícháný} (N_{mícháný} = 93,4 \cdot F_V; N_{pístový} = 565 \cdot F_V)]$$

Řešení:

$$F = 3,2 \text{ kg h}^{-1}, \quad M = 160 \text{ g mol}^{-1}, \quad n_{A0} F = \frac{3200}{160} = 20 \text{ mol h}^{-1}$$

$$T_{vstup} = 500 \text{ K}, \quad p = 110 \text{ kPa}$$

Promíchávaný reaktor

$$V_{R,mích} = n_{A0} \cdot F \cdot \frac{\alpha_A}{r_A}$$

Pístový reaktor

$$V_{R,píst} = n_{A0} \cdot F \cdot \int_0^{\alpha_A} \frac{d\alpha_A}{r_A}$$

$$\text{Rychlost reakce:} \quad r_A = -\frac{dn_A}{V d\tau} = k'_{p+} \cdot p_A - k'_{p-} \cdot p_{i-A} = k'_{p+} \cdot \left(p_A - \frac{p_{i-A}}{K_p} \right)$$

$$\text{rovnovážná konstanta} \quad K_p = \frac{p_{i-A}}{p_A}, \quad K_a = \frac{p_{i-A} / p^{st}}{p_A / p^{st}} = K_p$$

$$\text{rychlostní konstanta} \quad k'_{p+} = \frac{k_{c+}}{RT}$$

Látková bilance:

$$n_{A0} F = 20 \text{ mol h}^{-1}$$

$$n_A F = n_{A0} F - n_{A0} F \cdot \alpha_A$$

$$p_A = (1 - \alpha_A) \cdot p$$

$$n_{i-A} F = n_{A0} F \cdot \alpha_A = 6 \text{ mol h}^{-1} \Rightarrow \alpha_A = \frac{6}{20} = 0,3$$

$$p_{i-A} = \alpha_A \cdot p$$

$$n F = n_{A0} F$$

Entalpická bilance:

Reakční entalpie při 300 K

$$\Delta_r H^\ominus = \Delta_{sl} H_{i-A}^\ominus - \Delta_{sl} H_A^\ominus = 172 - 156 = 16 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\int_{500}^{300} (n_{A0} F \cdot C_{pmA}) \cdot dT + n_{A0} F \cdot \alpha_A \cdot \Delta_r H_{300}^{\ominus} + \int_{300}^T (n_A F \cdot C_{pmA} + n_{i-A} F \cdot C_{pm(i-A)}) dT = 0$$

$$(n_{A0} \cdot F \cdot C_{pmA}) \cdot (300 - 500) + n_{A0} \cdot F \cdot \alpha_A \cdot \Delta_r H_{300}^{\ominus} + (n_{A0} \cdot F \cdot (1 - \alpha_A) \cdot C_{pmA} + n_{A0} \cdot F \cdot \alpha_A \cdot C_{pm(i-A)}) \cdot (T - 300) = 0$$

$$C_{pmA} \cdot (-200) + \alpha_A \cdot \Delta_r H_{300}^{\ominus} + (\alpha_A \cdot C_{pm(i-A)} + (1 - \alpha_A) \cdot C_{pmA}) \cdot (T - 300) = 0$$

$$78 \cdot (-200) + \alpha_A \cdot (16000) + (\alpha_A \cdot 92 + (1 - \alpha_A) \cdot 78) \cdot (T - 300) = 0$$

$$-15600 + 16000 \alpha_A + (92 \alpha_A + 78 - 78 \alpha_A) \cdot (T - 300) = 0$$

$$T = 300 + \frac{15600 - 16000 \cdot \alpha_A}{78 + 14 \cdot \alpha_A}$$

(a) Ideálně promíchávaný reaktor

$$n_{A0} F = 20 \text{ mol h}^{-1} = 20/3600 \text{ mol s}^{-1}$$

$$\alpha_A = 0,3$$

$$T = 300 + \frac{15600 - 16000 \cdot 0,3}{78 + 14 \cdot 0,3} = 431,39 \text{ K}$$

$$V = F \cdot n_{A0} \frac{\alpha_A}{k'_{p+} \cdot (p_A - \frac{p_{i-A}}{K_p})} = F \cdot n_{A0} \frac{\alpha_A}{k'_p \cdot \left((1 - \alpha_A) \cdot p - \frac{\alpha_A}{K_p} \cdot p \right)} = \frac{F \cdot n_{A0} \cdot \alpha_A}{k'_p \cdot p \cdot \left((1 - \alpha_A) \cdot \frac{K_p + 1}{K_p} \right)}$$

$$k'_{p+} = \frac{1,3 \cdot 10^{14}}{RT} \cdot \exp\left(-\frac{132220}{RT}\right) = \frac{1,3 \cdot 10^{14}}{8,314 \cdot 431,39} \cdot \exp\left(-\frac{132220}{8,314 \cdot 431,39}\right) = 3,5391 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$K_p = K_a = \exp\left(-9,502 + \frac{4124}{T}\right) = \exp\left(-9,502 + \frac{4124}{431,39}\right) = 1,0595$$

$$V_{\text{micháný}} = \frac{20}{3600 \cdot (1,1 \cdot 10^5)} \cdot \frac{0,3}{3,5391 \cdot 10^{-6} \cdot (1 - 0,3) \cdot \frac{1,0595 + 1}{1,0595}} = 0,01027 \text{ m}^3$$

(b) Reaktor s pístovým tokem

$$V = F \cdot n_{A0} \int_0^{\alpha_A} \frac{d\alpha_A}{k'_{p+} \cdot (p_A - \frac{p_{i-A}}{K_p})} = F \cdot n_{A0} \int_0^{\alpha_A} \frac{d\alpha_A}{k'_p \cdot p \cdot \left(1 - \alpha_A \cdot \frac{K_p + 1}{K_p} \right)}$$

$$= \frac{F \cdot n_{A0} \cdot R}{p \cdot 1,3 \cdot 10^{14}} \int_0^{\alpha_A} \frac{T}{\exp\left(-\frac{132220}{8,314 \cdot T}\right) \cdot \left(1 - \alpha_A \cdot \frac{K_p(T) + 1}{K_p(T)}\right)} d\alpha_A$$

$$= \frac{20 \cdot 8,314}{3600 \cdot 1,1 \cdot 10^5 \cdot 1,3 \cdot 10^{14}} \int_0^{\alpha_A} f(\alpha_A, T) d\alpha_A = 3,23 \cdot 10^{-21} \cdot \int_0^{\alpha_A} f(\alpha_A, T) d\alpha_A$$

$$f(\alpha_A, T) = \frac{T}{\exp\left(-\frac{132220}{8,314 \cdot T}\right) \cdot \left(1 - \alpha_A \cdot \frac{K_p(T) + 1}{K_p(T)}\right)}$$

(numerická integrace Simpsonovým pravidlem Excel: 3-36.xls)

$$\int_0^{\alpha_A} f(\alpha_A, T) d\alpha_A = 5,47923 \cdot 10^{17}$$

$$V = 3,23 \cdot 10^{-21} \cdot 5,47923 \cdot 10^{17}$$

$$V_{\text{pístový}} = 1,77 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$N = \frac{F_V}{V_R}$$

pro stejné F_V

$$N_{\text{mícháný}} = \frac{F_V}{0,01027} = 97,37 \cdot F_V \quad , \quad N_{\text{pístový}} = \frac{F_V}{0,00177} = 565 \cdot F_V$$

$$N_{\text{pístový}} > N_{\text{mícháný}}$$