11. INTEGROVANÉ TVARY RYCHLOSTNÍCH ROVNIC PRO HOMOGENNÍ REAKCE V PRŮTOČNÝCH REAKTORECH S PÍSTOVÝM TOKEM ZA KONSTANTNÍHO TLAKU A TEPLOTY

11.1 Symboly 2
11.2 Jednosměrné reakce prvého řádu 2
11.3 Jednosměrné reakce druhého řádu 3
11.4 Jednosměrné reakce třetího řádu 3
11.5 Protisměrné reakce – obě reakce prvého řádu 4
11.6 Protisměrné reakce –obě reakce druhého řádu 4
11.7 Protisměrné reakce –reakce prvého a druhého řádu 5

11.1 SYMBOLY

V .... objem reaktoru zaplněný reagující směsí

F .... rychlost nástřiku, hmotnost za jednotku času

$n_{i\,0}$ .... látkové množství složky i v jednotce hmotnosti nástřiku na vstupu do reakoru

$n_0 = \Sigma n_{i\,0}$ .... celkové látkové množství všech složek v jednotce hmotnosti nástřiku na vstupu do reaktoru

$\alpha = \dfrac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}}$ .... stupeň přeměny klíčové složky, např. A

n_i .... látkové množství složky i v jednotce hmotnosti nástřiku při stupni přeměny klíčové složky α_A

$n = \Sigma n_i$ .... $= n_0 \cdot (1 + \delta \cdot n_{A0} \cdot \alpha_A)$, celkové látkové množství, tj. součet látkových množství jednotlivých složek, v jednotce hmotnosti nástřiku při stupni přeměny klíčové složky α_A

δ .... $= \dfrac{\Sigma \nu_i}{|\nu_A| \cdot n_0}$

r_A .... reakční rychlost, látkové množství klíčové složky A, které zreagovalo v jednotkovém objemu za jednotku času

k .... $= k'_{pA}$ (mol m^{-3} Pa^{-n} s^{-1}) - rychlostní konstanta přímé reakce vzhledem ke klíčové složce, která platí v rychlostní rovnici

$$r_A = -\frac{dn_A}{V\,d\tau} = k'_{pA} \cdot p_A^{n_A} \cdot p_B^{n_B} \cdot p_C^{n_C} \cdots$$

K .... rovnovážná konstanta v termínech parciálních tlaků, $K = K_p = K_a \cdot (p^{st})^{\Sigma\nu i}$

p .... celkový tlak

p^{st} .... standardní tlak

11.2 JEDNOSMĚRNÉ REAKCE PRVÉHO ŘÁDU

$$\frac{V_R}{F} = \frac{n_0}{k \cdot p}\left[-\delta \cdot n_{A0} \cdot \alpha - (1 + \delta \cdot n_{A0}) \cdot \ln(1 - \alpha)\right]$$

	$\mathbf{A \rightarrow \nu_R\, R}$
r_A	$k \cdot \dfrac{n_A}{n} \cdot p$
δ	$\dfrac{\nu_R - 1}{n_0}$

11.3 JEDNOSMĚRNÉ REAKCE DRUHÉHO ŘÁDU

(A – klíčová složka):

$$\frac{V_R}{F} = \frac{n_0^2}{k \cdot p^2}\left[\delta^2 \cdot n_{A0} \cdot \alpha + J \cdot \frac{\alpha}{n_{A0} \cdot (1-\alpha)} + M \cdot \ln(1-\alpha) + N \cdot \ln(1-\alpha \cdot \frac{n_{A0}}{n_{B0}})\right]$$

	2 A → ν_R R	A + B → ν_R R
r_A	$k \cdot \frac{n_A^2}{n^2} \cdot p^2$	$k \cdot \frac{n_A \cdot n_B}{n^2} \cdot p^2$
δ	$\frac{\nu_R - 2}{2 n_0}$	$\frac{\nu_R - 2}{2 n_0}$
J	$(1+\delta \cdot n_{A0})^2$	0
M	$2 \cdot \delta \cdot (1+\delta \cdot n_{A0})$	$\frac{(1+\delta \cdot n_{A0})^2}{n_{A0} - n_{B0}}$
N	0	$-\frac{(1+\delta \cdot n_{A0})^2}{n_{A0} - n_{B0}}$

11.4 JEDNOSMĚRNÉ REAKCE TŘETÍHO ŘÁDU

(A – klíčová složka):

$$\frac{V_R}{F} = \frac{n_0^3}{k \cdot p^3} \cdot \left[H \cdot n_{A0} \cdot \alpha + J \cdot \frac{\alpha}{n_{A0} \cdot (1-\alpha)} + \right.$$

$$\left. + M \cdot \ln(1-\alpha) + N \cdot \ln\left(1-\alpha \cdot \frac{n_{A0}}{n_{B0}} \cdot \frac{\nu_B}{\nu_A}\right) + Q \cdot \ln\left(1-\alpha \cdot \frac{n_{A0}}{n_{C0}}\right) + T \cdot \frac{\alpha \cdot (2-\alpha)}{n_{A0} \cdot (1-\alpha)^2}\right]$$

	3 A → ν_R R	2 A + B → ν_R R	A + B + C → ν_R R
r_A	$k \cdot \frac{n_A^3}{n^3} \cdot p^3$	$k \cdot \frac{n_A^2 \cdot n_B}{n^3} \cdot p^3$	$k \cdot \frac{n_A \cdot n_B \cdot n_C}{n^3} \cdot p^3$
δ	$\frac{\nu_R - 3}{3 n_0}$	$\frac{\nu_R - 3}{2 n_0}$	$\frac{\nu_R - 3}{n_0}$
H	$-\delta^3$	$-2\,\delta^3$	$-\delta^3$
J	$-3\,\delta(1+\delta \cdot n_{A0})^2$	$\frac{2\,(1+\delta\, n_{A0})^3}{2 n_{B0} - n_{A0}}$	0
M	$-3\,\delta^2(1+\delta \cdot n_{A0})$	$\frac{2(1+\delta\, n_{A,0})^2 \cdot (1+6\delta\, n_{A,0} - 2\delta\, n_{A,0})}{(2 n_{B,0} - n_{A,0})^2}$	$\frac{-(1+\delta\, n_{A0})^3}{(n_{A0} - n_{B0}) \cdot (n_{A0} - n_{C0})}$
N	0	$\frac{2\,(1+2\delta\, n_{B0})^3}{(2 n_{B0} - n_{A0})^3}$	$\frac{(1+\delta\, n_{B0})^3}{(n_{A0} - n_{B0}) \cdot (n_{B0} - n_{C0})}$
Q	0	0	$\frac{-(1+\delta\, n_{C0})^3}{(n_{A0} - n_{C0}) \cdot (n_{B0} - n_{C0})}$
T	$\frac{(1+\delta\, n_{A0})^3}{2}$	0	0

11.5 Protisměrné reakce – obě reakce prvého řádu

$$\frac{V_R}{F} = \frac{K \cdot n_0}{k \cdot (1+K) \cdot p} \cdot \ln\left(1 - \frac{n_{A0} \cdot (1+K)}{K \cdot n_{A0} - n_{B0}} \cdot \alpha_A\right)$$

A $\rightleftarrows$ R
$r_A = \frac{k \cdot p}{n} \cdot \left(n_A - \frac{n_R}{K}\right)$

11.6 Protisměrné reakce –obě reakce druhého řádu

$$\frac{V_R}{F} = \frac{K \cdot n_0^2}{k \cdot p}\left[-\frac{1}{\gamma} \cdot \ln \frac{\varphi + \beta \cdot n_{A0} \cdot \alpha_A + \gamma \cdot n_{A0}^2 \cdot \alpha_A^2}{\varphi} + \frac{W}{\varepsilon} \cdot \ln \frac{(2\gamma \cdot n_{A0} \cdot \alpha_A + \beta - \varepsilon) \cdot (\beta + \varepsilon)}{(2\gamma \cdot n_{A0} \cdot \alpha_A + \beta + \varepsilon) \cdot (\beta - \varepsilon)}\right]$$

$$W = -\left(1 + \frac{\beta}{\gamma}\right) \quad , \quad \varepsilon = (\beta^2 - 4\,\varphi\,\gamma)^{1/2}$$

A + B $\rightleftarrows$ R + S	
$r_A = \frac{k \cdot p^2}{n^2} \cdot \left(n_A \cdot n_B - \frac{n_R \cdot n_S}{K}\right)$	$\varphi = n_{R0} \cdot n_{S0} - K \cdot n_{A0} \cdot n_{B0}$ $\beta = K \cdot n_{A0} + K \cdot n_{B0} + n_{R0} + n_{S0}$ $\gamma = 1 - K$
A + B $\rightleftarrows$ 2 R	
$r_A = \frac{k \cdot p^2}{n^2} \cdot \left(n_A \cdot n_B - \frac{n_R^2}{K}\right)$	$\varphi = n_{R0}^2 - K \cdot n_{A0} \cdot n_{B0}$ $\beta = K \cdot n_{A0} + K \cdot n_{B0} + 4\,n_{R0}$ $\gamma = 4 - K$
2 A $\rightleftarrows$ R + S	
$r_A = \frac{k \cdot p^2}{n^2} \cdot \left(n_A^2 - \frac{n_R \cdot n_S}{K}\right)$	$\varphi = n_{R0} \cdot n_{S0} - K \cdot n_{A0}^2$ $\beta = 2\,K \cdot n_{A0} + \frac{1}{2} n_{R0} + \frac{1}{2} n_{S0}$ $\gamma = \frac{1}{4} - K$
2 A $\rightleftarrows$ 2 R	
$r_A = \frac{k \cdot p^2}{n^2} \cdot \left(n_A^2 - \frac{n_R^2}{K}\right)$	$\varphi = n_{R0}^2 - K \cdot n_{A0}^2$ $\beta = 2\,K \cdot n_{A0} + 2\,n_{R0}$ $\gamma = 1 - K$

11.7 PROTISMĚRNÉ REAKCE – REAKCE PRVÉHO A DRUHÉHO ŘÁDU

$$\frac{V_R}{F}=\frac{K\cdot n_0^2}{k\cdot p}\left[-\frac{\delta^2\cdot n_{A0}}{\gamma}\cdot\alpha_A+\mathrm{U}\cdot\ln\frac{\varphi+\beta\cdot n_{A0}\cdot\alpha_A+\gamma\cdot n_{A0}^2\cdot\alpha_A^2}{\varphi}+\frac{\mathrm{W}}{\varepsilon}\cdot\ln\frac{(2\gamma\cdot n_{A0}\cdot\alpha_A+\beta-\varepsilon)\cdot(\beta+\varepsilon)}{(2\gamma\cdot n_{A0}\cdot\alpha_A+\beta+\varepsilon)\cdot(\beta-\varepsilon)}\right]$$

$$\mathrm{U}=\frac{\delta(\beta\cdot\delta-2\gamma)}{2\gamma^2}\quad,\quad \mathrm{W}=\frac{\delta^2\cdot\varphi}{\gamma}-1-\beta\cdot\mathrm{U}\quad,\quad \varepsilon=(\beta^2-4\,\varphi\,\gamma)^{1/2}$$

A ⇄ R + S	
$r_A=k\cdot\left(\frac{n_A\cdot p}{n}-\frac{n_R\cdot n_S\cdot p^2}{K\cdot n^2}\right)$	$\delta=\frac{1}{n_0}$
$K=K_p=K_a\cdot p^{st}$	$\varphi=n_{R0}\cdot n_{S0}-K\cdot p\cdot n_{A0}\cdot n_0$
	$\beta=K\cdot(1-\delta\cdot n_{A0})\cdot n_0+p\cdot(n_{R0}+n_{S0})$
	$\gamma=\delta\cdot K\cdot n_0+p$
A ⇄ 2 R	
$r_A=k\cdot\left(\frac{n_A\cdot p}{n}-\frac{n_R^2\cdot p^2}{K\cdot n^2}\right)$	$\delta=\frac{1}{n_0}$
$K=K_p=K_a\cdot p^{st}$	$\varphi=p\cdot n_{R0}^2-K\cdot n_{A0}\cdot n_0$
	$\beta=K\cdot(1-\delta\cdot n_{A0})\cdot n_0+4\,p\cdot n_{R0}$
	$\gamma=\delta\cdot K\cdot n_0+4\,p$
A + B ⇄ R	
$r_A=k\cdot\left(\frac{n_A\cdot n_B\cdot p^2}{n^2}-\frac{n_R\cdot p}{K\cdot n}\right)$	$\delta=-\frac{1}{n_0}$
$K=K_p=K_a/p^{st}$	$\varphi=n_{R0}\cdot n_0-K\cdot p\cdot n_{A0}\cdot n_{B0}$
	$\beta=K\cdot p\cdot(n_{A0}+n_{B0})+(1+\delta\cdot n_{R0})\cdot n_0$
	$\gamma=\delta\cdot n_0-K\cdot p$
2 A ⇄ R	
$r_A=k\cdot\left(\frac{n_A\cdot n_B\cdot p^2}{n^2}-\frac{n_R\cdot p}{K\cdot n}\right)$	$\delta=-\frac{1}{2\,n_0}$
$K=K_p=K_a/p^{st}$	$\varphi=n_{R0}\cdot n_0-K\cdot p\cdot n_{A0}^2$
	$\beta=2\,K\cdot p\cdot n_{A0}+(\frac{1}{2}+\delta\cdot n_{R0})\cdot n_0$
	$\gamma=\frac{1}{2}\delta\cdot n_0-K\cdot p$