

## 5. CHEMICKÉ REAKTORY

5.1 IZOTERMNÍ REAKTORY .....	2
5.1.1 Diskontinuální reaktory.....	2
5.1.2 Průtočné reaktory .....	3
5.1.2.1 Průtočné reaktory s pístovým tokem.....	3
5.1.2.2 Průtočné reaktory s dokonale promíchávaným obsahem.....	4
5.1.2.2 Kaskáda průtočných promíchávaných reaktorů.....	5
5.2 ADIABATICKÉ REAKTORY.....	6
5.3 POROVNÁNÍ RŮZNÝCH TYPŮ PRŮTOČNÝCH REAKTORŮ .....	7
Příklad 5-1 Reakce v průtočných systémech .....	7
Příklad 5-2 Kaskáda míchaných reaktorů .....	12

Základní rysy chemického reaktoru jsou určovány těmito faktory:

- způsob přivádění výchozích látek a odvádění produktů,
- způsob provádění reakce (kontinuální nebo diskontinuální),
- způsob rozložení koncentrace složek v reakčním prostoru,
- způsob výměny tepla s okolím.

Při sestavování bilance libovolného typu reaktoru vycházíme z obecné bilanční rovnice:

$$\begin{array}{cccc}
 \text{[A]} & & \text{[B]} & & \text{[C]} & & \text{[D]} \\
 \left[ \begin{array}{c} \text{množství klíčové} \\ \text{složky v nástřiku} \\ \text{vcházející} \\ \text{do reaktoru} \end{array} \right] & - & \left[ \begin{array}{c} \text{množství klíčové} \\ \text{složky v nástřiku} \\ \text{odcházející} \\ \text{z reaktoru} \end{array} \right] & - & \left[ \begin{array}{c} \text{množství klíčové} \\ \text{složky přeměněné} \\ \text{v reaktoru} \\ \text{chemickou reakcí} \end{array} \right] & = & \left[ \begin{array}{c} \text{výsledná rychlost} \\ \text{změny množství} \\ \text{klíčové složky} \\ \text{v reaktoru} \end{array} \right] \quad (5.1)
 \end{array}$$

## 5.1 IZOTERMNÍ REAKTORY

U reakcí s malou hodnotou reakční entalpie jsou při dobré výměně tepla s okolím změny teploty reagujícího systému zanedbatelné. Problematika navrhování tohoto typu reaktorů je jednodušší, neboť reakční rychlost není funkcí teploty.

### 5.1.1 DISKONTINUÁLNÍ REAKTORY

Do diskontinuálního reaktoru je dávkování výchozích látek a odstranění produktů po skončení reakce provedeno jednorázově, systém je uzavřený. Tlak, teplota a složení směsi v reaktoru jsou funkcí času. První a druhý člen v bilanční rovnici jsou nulové a tudíž platí:

$$\begin{array}{cc}
 \text{[C]} & \text{[D]} \\
 -r_i \cdot V & = \frac{dn_i}{d\tau} \quad (5.2)
 \end{array}$$

kde  $r_i$  je rychlost reakce vyjádřená jako látkové množství zvolené složky zreagované v jednotkovém objemu za jednotku času,  $n_i$  okamžité látkové množství této složky v reagujícím systému a  $V$  objem, který zaujímá reagující směs. Ke sledování průběhu reakce může být vybrána kterákoli z reakčních složek; obvykle to však bývá složka klíčová (index  $\kappa$ ).

Pro integraci rovnice (5.2) je třeba vyjádřit  $n_i$  z hmotnostní bilance pomocí přeměny  $x$  nebo pomocí stupně přeměny  $\alpha_\kappa$

$$n_i = n_{i0} + \nu_i \cdot x \quad \text{nebo} \quad n_\kappa = n_{\kappa 0} - \alpha_\kappa \cdot n_{\kappa 0} \quad (5.3)$$

Dostaneme vztah, v němž je čas vyjádřen jako nezávisle proměnná v závislosti na proměnných, charakteristických pro chemickou reakci:

$$\tau = - \int_0^x \frac{\nu_i \cdot dx}{V \cdot r_i} \quad \text{nebo} \quad \tau = \int_0^{\alpha_\kappa} \frac{n_{\kappa 0} \cdot d\alpha_\kappa}{V \cdot r_\kappa} \quad (5.4)$$

Pro vyhodnocení integrálu na pravé straně je třeba znát veličiny  $V$  a  $r_\kappa$  jako funkce  $x_\kappa$ , popř.  $\alpha_\kappa$ . Vztah mezi  $r_\kappa$  a  $x_\kappa$ , popř.  $\alpha_\kappa$ , lze vyjádřit pomocí diferenciálních rychlostních rovnic (kapitoly 1 a 10).

Integrál lze jednoduše vyhodnotit, probíhá-li reakce za konstantního objemu a teploty. Matematický model diskontinuálního reaktoru je pak formálně shodný s tvarem rychlostní rovnice. Integrované tvary některých rychlostních rovnic jsou uvedeny v kapitole 10.

V obecném případě je třeba znát objem reagujícího systému jako funkci stupně přeměny, popř., při neizotermním průběhu, stupně přeměny a teploty.

## 5.1.2 PRŮTOČNÉ REAKTORY

U **průtočných reaktorů** jsou výchozí složky kontinuálně přidávány a produkty kontinuálně odváděny. Jako přímo měřitelná veličina zde nevystupuje čas, ale proměnné *nástřik*, *objem reaktoru* a *dosažená přeměna*. Je tedy účelné vyjádřit průběh reakce přímo v těchto termínech, a proto se popis reakcí v průtokových systémech liší od popisu reakcí v soustavách statických. V obecném případě je přesný popis takového systému velmi složitý, a proto se s dobrou aproximací omezíme na popis reakčního průběhu v ustáleném stavu, který se po určité době v reaktoru ustaví. V ustáleném stavu nejsou v daném systému intenzivní proměnné (např. koncentrace složek) závislé na čase, ale na délkové souřadnici reaktoru, proto je výsledná rychlost změny látkového množství klíčové složky v určitém místě reaktoru nulová ( $[D] = 0$ ).

Rozlišujeme dva mezní případy průtočných systémů, které jsou dobře přístupné kvantitativnímu popisu:

1) předpokládáme, že reagující směs postupuje reaktorem tzv. *pístovým tokem* (bez podélného míšení, způsobeného např. konvekcí nebo difuzí), jehož rychlostní profil je rovinný; složení reagující směsi se mění postupně od vstupu k výstupu,

2) předpokládáme, že míchání reakční směsi je tak intenzivní, že koncentrace i teplota složek jsou ve všech místech reaktoru stejné - tento případ označujeme jako reaktor s *dokonalé promíchávaným obsahem*.

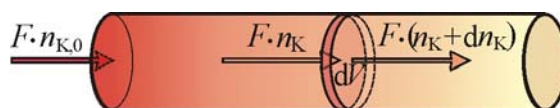
### 5.1.2.1 PRŮTOČNÉ REAKTORY S PÍSTOVÝM TOKEM

U reaktorů s pístovým tokem je třeba si připomenout, že se vlastnosti reagující směsi mohou podél reaktoru měnit od místa k místu a bilanci (5.1) je proto nutné provádět pro element objemu reaktoru  $dV_R$

$$\begin{array}{cccc} [A] & [B] & [C] & [D] \\ F \cdot n_K - F \cdot (n_K + dn_K) - r_K \cdot dV_R = 0 & & & \end{array} \quad (5.5)$$

kde  $F$  je nástřik do reaktoru (hmotnost za jednotku času),  $V_R$  objem reagující směsi odpovídající požadované konverzi,  $n_K$  látkové množství klíčové složky v jednotce hmotnosti nástřiku ve zvoleném místě - na vstupu do elementárního objemu reaktoru (obr. 5-1) - a  $r_K$  je reakční rychlost vyjádřená změnou látkového množství klíčové složky způsobenou reakcí v jednotkovém objemu za jednotku času.

Obr. 5-1 Objemový element reaktoru s pístovým tokem



Rovnici (5.5) můžeme přepsat do tvaru

$$r_K \cdot dV_R = -F \cdot dn_K = F \cdot d\alpha_K \quad (5.6)$$

kde  $n_K = n_{K0} - \alpha_K \cdot n_{K0}$ ,  $dn_K = -n_{K0} \cdot d\alpha_K$ . Protože v ustáleném stavu je rychlost nástřiku konstantní, dostaneme integraci rovnice (5.6) pro reakci v průtočném systému vztah

$$\frac{V_R}{F} = n_{K0} \int_0^{\alpha_K} \frac{d\alpha_K}{r_K} \quad (5.7)$$

Integrál na pravé straně rovnice (5.7) lze vyhodnotit, vyjádříme-li reakční rychlost  $r_K$  jako funkci stupně přeměny  $\alpha_K$ . U jednoduchých reakcí může být tato integrace provedena analyticky.

Jestliže studujeme reakce v plynné fázi s nenulovým  $\Sigma \nu_i$ , mění se během reakce objem systému. Za konstantní teploty a tlaku vyjádříme reakční rychlost pomocí parciálních tlaků:

$$r_K = k'_{pK} \cdot p_A^{n_A} \cdot p_B^{n_B} \dots \quad (5.8)$$

kde  $k'_{pK} = |\nu_K| \cdot k'_p$ . Integrované rovnice pro některé typy jednoduchých reakcí jsou uvedeny

v kapitole 11.

Pro reakce, při kterých nedochází ke změně počtu molů v plynné fázi, tj.  $\Sigma v_i = 0$ , popř. pro kapalné průtočné systémy, v nichž jsou změny objemu při chemických reakcích zanedbatelně malé, můžeme vyjádřit nástřik v objemových jednotkách za jednotku času ( $F_V$ ) a rovnici (5.7) přepsat do tvaru

$$\frac{V_R}{F_V} = c_{K0} \int_0^{\alpha_K} \frac{d\alpha_K}{r_K} \quad (5.9)$$

neboť platí  $F \cdot n_{K0} = F_V \cdot c_{K0}$  ( $[(\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}) \cdot (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})] = (\text{dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}) \cdot (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) = [\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}]$ ). Podíl  $V_R/F_V$  je důležitou charakteristikou průtočných reaktorů. Má rozměr času a pro reakce za konstantního objemu představuje tzv. dobu kontaktu pro danou reakci, tj. střední dobu potřebnou k tomu, aby molekula prošla reaktorem. Pomocí doby kontaktu  $\tau' = V_R/F_V$  je možno přepsat rovnici (5.9), platnou pro průtočné reaktory, do tvaru podobného rovnici (5.4) pro vsádkové reaktory:

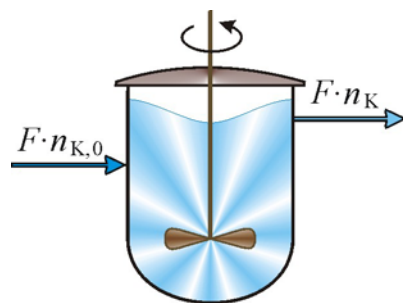
$$\tau' = c_{K0} \int_0^{\alpha_K} \frac{d\alpha_K}{r_K} \quad (5.10)$$

Vztahy, které získáme pro jednoduché reakce integrací za konstantního objemu a teploty jsou totožné s odpovídajícími vztahy pro statické systémy (kapitola 10).

Reciproká hodnota doby kontaktu,  $F_V/V_R$ , je označována jako *výkon reaktoru N*. Představuje přípustnou rychlost nástřiku při jednotkovém objemu reaktoru. Při větším nástřiku by v reaktoru nebylo dosaženo žádané přeměny (hodnota integrálu na pravé straně by byla menší). Vysoká hodnota  $N$  znamená, že reakci je možno provádět v menším reaktoru nebo s vyšší rychlostí nástřiku.

### 5.1.2.2 PRŮTOČNÉ REAKTORY S DOKONALE PROMÍCHÁVANÝM OBSAHEM

U reaktoru s dokonale **promíchávaným obsahem** (obr. 5-2) je intenzivním mícháním postaráno o to, aby po ustavení stacionárního stavu měly všechny intenzivní parametry, tj. teplota, tlak, koncentrace reakčních složek a samozřejmě i reakční rychlost, ve všech místech reaktoru stejné hodnoty. Rychlost nástřiku na vstupu a na výstupu jsou ve stacionárním stavu stejné.



Obr. 5-2 Schéma reaktoru s dokonale promíchávaným obsahem

Obecná bilanční rovnice má zde tvar:

$$\begin{array}{cccc} [A] & [B] & [C] & [D] \\ F \cdot n_{K0} - F \cdot n_K - r_K \cdot V_R = 0 & & & \end{array} \quad (5.11)$$

odkud

$$r_K \cdot V_R = F \cdot n_{K0} \cdot \alpha_K \quad (5.12)$$

U reakcí prováděných za konstantního objemu a teploty ( $\Sigma v_i = 0$ ) platí:

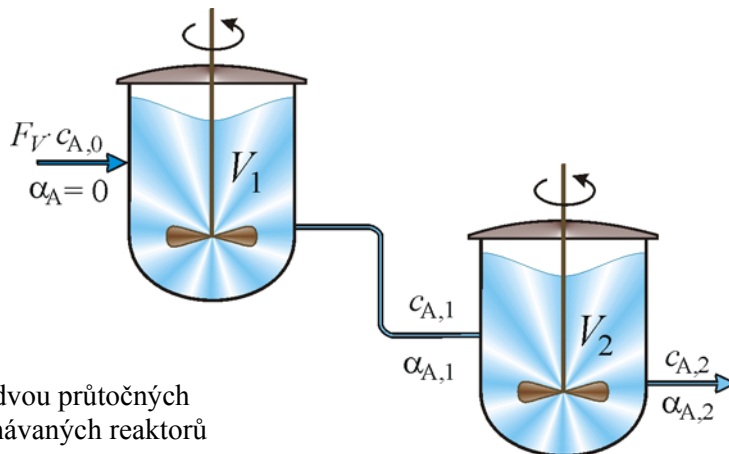
$$r_K \cdot V_R = F_V \cdot (c_{K0} - c_K) = F_V \cdot x = F_V \cdot c_{K0} \cdot \alpha_K \quad (5.13)$$

Reaktor s dokonalým mícháním tedy umožňuje přímé určení pravé (diferenciální) reakční rychlosti  $r_K$  z experimentálně dobře dostupných veličin  $V$ ,  $F$ ,  $\alpha_K$  (nebo  $x$ ).

### 5.1.2.2 KASKÁDA PRŮTOČNÝCH PROMÍCHÁVANÝCH REAKTORŮ

V některých případech je výhodné místo jediného reaktoru použít několik menších zapojených v sérii, tzn. že reakční směs vycházející z prvního reaktoru tvoří nástřík do druhého členu atd. Řešení kaskády spočívá v postupné aplikaci bilanční rovnice (5.11) na jednotlivé členy od prvního počínaje (viz [Příklad 5-2](#)).

Bilanční rovnice pro kaskádu je možno odvodit na základě schématu uvedeného na [obr. 5-3](#).



Obr. 5-3 Schéma kaskády dvou průtočných dokonale promíchávaných reaktorů

Při řešení kaskády reaktorů je výhodné vztahovat stupně přeměny dosažené v jednotlivých členech kaskády *na vstupní koncentraci do kaskády*:

$$\alpha_{A1} = \frac{c_{A0} - c_{A1}}{c_{A0}}, \quad \alpha_{A2} = \frac{c_{A0} - c_{A2}}{c_{A0}}, \quad \dots, \quad \alpha_{An} = \frac{c_{A0} - c_{An}}{c_{A0}} \quad (5.14)$$

Platí tedy 
$$c_{A1} = c_{A0} - c_{A0} \cdot \alpha_{A1} = c_{A0} - x_1 \quad (5.15)$$

$$c_{A2} = c_{A0} - c_{A0} \cdot \alpha_{A2} = c_{A1} - x_2 = c_{A0} - x_1 - x_2 \quad (5.16)$$

$$c_{An} = c_{A0} - c_{A0} \cdot \alpha_{An} = c_{A(n-1)} - x_n = c_{A0} - \sum x_i \quad (5.17)$$

kde  $x_i$  je rozsah reakce (v jednotce objemu) uskutečněný v  $i$ -tém členu kaskády. Pro první člen kaskády platí rovnice (5.13) ve tvaru:

$$\frac{V_{R1}}{F_V} = \frac{c_{A0} - c_{A1}}{r_{A1}} = \frac{c_{A0} \cdot \alpha_{A1}}{r_{A1}} = \frac{x_1}{r_{A1}} \quad (5.18)$$

Rovnice (5.13) pro druhý člen:

$$\frac{V_{R2}}{F_V} = \frac{c_{A1} - c_{A2}}{r_{A2}} = \frac{c_{A0} \cdot (\alpha_{A2} - \alpha_{A1})}{r_{A2}} = \frac{x_2}{r_{A2}} \quad (5.19)$$

Tyto rovnice lze zobecnit. Pro kaskádu s  $n$  členy by platilo

$$\frac{V_{Rn}}{F_V} = \frac{c_{A(n-1)} - c_{An}}{r_{An}} = \frac{c_{A0} \cdot (\alpha_{An} - \alpha_{A(n-1)})}{r_{An}} = \frac{x_n}{r_{An}} \quad (5.20)$$

## 5.2 ADIABATICKÉ REAKTORY

Je-li reaktor dokonale tepelně izolován, probíhá v něm děj adiabaticky. Stejně jako u izotermních reaktorů můžeme rozlišit tři extrémní typy adiabatických reaktorů podle druhu toku:

- diskontinuální reaktor,
- průtočný reaktor s pístovým tokem reagující směsi a
- průtočný reaktor s dokonale promíchávaným obsahem.

I zde platí základní vztah (5.4) pro diskontinuální reaktor a za ustáleného stavu vztah (5.6) pro průtočný reaktor s pístovým tokem a vztah (5.12) pro průtočný reaktor s promíchávaným obsahem. Zásadní rozdíl však spočívá v tom, že reakční rychlost, která je u izotermních reaktorů pouze funkcí stupně přeměny, závisí při adiabatickém průběhu reakce jak na stupni přeměny tak na měnící se teplotě (resp. stupeň přeměny je funkcí teploty).

V případě adiabatického reaktoru je tedy nutno řešit základní vztah pro uvažovaný typ reaktoru simultánně se závislostí  $T-\alpha_K$  plynoucí z obecné entalpické bilance systému. K integraci rovnice (5.4), (5.6), popř. (5.12) je potom zapotřebí znát teplotní závislost rychlostní konstanty, u reakcí protisměrných také teplotní závislost rovnovážné konstanty, případně i teplotní závislost reakční entalpie.

V adiabatickém reaktoru s pístovým tokem ([Příklad 5-1d](#)) se podél reaktoru spojitě mění stupeň přeměny klíčové složky (tedy koncentrace, popř. parciální tlaky všech složek) a současně s tím vzrůstá nebo klesá teplota podle toho, jde-li o reakci exotermní nebo endotermní.

V případě adiabatického reaktoru s dokonale promíchávaným obsahem ([Příklad 5-1c](#)) jsou jednotlivé intenzivní veličiny - tj. složení, tlak, teplota - v celém reaktoru konstantní. Znamená to tedy, že tento typ reaktoru je současně adiabatický i izotermní. Ovšem teplota v adiabatickém reaktoru není stejná jako v izotermním reaktoru, který není tepelně izolován, ale naopak předpokládá dokonalou výměnu tepla s okolím.

V praxi však velká část reaktorů pracuje mezi uvedenými režimy. Protože je obtížné určit obecně rozdělení teplot v reaktoru, doporučuje se vypočítat parametry reaktoru pro mezní případy a volit pak provozní hodnotu v těchto mezích.

## 5.3 POROVNÁNÍ RŮZNÝCH TYPŮ PRŮTOČNÝCH REAKTORŮ

### Příklad 5-1 Reakce v průtočných systémech

Reakce  $A(g) + B(g) = R(g)$  je reakcí druhého řádu v přímém směru s rychlostní konstantou

$$k_{c+}/(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 4,9 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(-\frac{144\,300}{RT}\right)$$

Zpětná reakce je prvního řádu. Teplotní závislost rovnovážné konstanty je dána výrazem

$$\ln K = 2,4505 - \frac{2\,207}{T}$$

Vypočítejte, jakého objemu reaktoru

- izotermního s ideálně promíchávaným obsahem,
- izotermního s pístovým tokem reagujících látek,
- adiabatického s ideálně promíchávaným obsahem,
- adiabatického s pístovým tokem reagujících látek

je zapotřebí pro tuto reakci, abychom za konstantního tlaku 300 kPa při nástřiku směsi 10 molů A a 20 molů B za hodinu, uváděného do reaktoru při teplotě 630 K, produkovali 3 moly R za hodinu. Standardní stav: složka ve stavu ideálního plynu při  $p^{\text{st}} = 100 \text{ kPa}$ . Data:

	A(g)	B(g)	R(g)
$\Delta_{\text{sl}}H^\ominus (300 \text{ K})/(\text{kJ mol}^{-1})$	203	-103	120
$C_{\text{pm}}/(\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$	138	120	252

### Řešení:

Bilance:  $n_{A0} \cdot F = 10 \text{ mol h}^{-1}$ ,  $n_{B0} \cdot F = 20 \text{ mol h}^{-1}$ ,  $n_0 \cdot F = 30 \text{ mol h}^{-1}$

klíčová složka je A

stupeň přeměny klíčové složky:  $\alpha_A = \frac{n_{A0} \cdot F - n_A \cdot F}{n_{A0} \cdot F} = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}}$

$$n_A \cdot F = n_{A0} \cdot F - n_{A0} \cdot F \cdot \alpha_A \qquad p_A = \frac{n_A \cdot F}{n \cdot F} \cdot p = \frac{1 - \alpha_A}{3 - \alpha_A} \cdot p \qquad [1]$$

$$n_B \cdot F = n_{B0} \cdot F - n_{A0} \cdot F \cdot \alpha_A = 2 n_{A0} \cdot F - n_{A0} \cdot F \cdot \alpha_A \qquad p_B = \frac{n_B \cdot F}{n \cdot F} \cdot p = \frac{2 - \alpha_A}{3 - \alpha_A} \cdot p \qquad [2]$$

$$n_R \cdot F = n_{A0} \cdot F \cdot \alpha_A \qquad p_R = \frac{n_R \cdot F}{n \cdot F} \cdot p = \frac{\alpha_A}{3 - \alpha_A} \cdot p \qquad [3]$$

---


$$n \cdot F = n_A \cdot F + n_B \cdot F + n_R \cdot F = 3 n_{A0} \cdot F - n_{A0} \cdot F \cdot \alpha_A$$

Máme-li produkovat 3 mol R za hodinu, je

$$n_R \cdot F = n_{A0} \cdot F \cdot \alpha_A = 3 \quad \Rightarrow \quad \alpha_A = \frac{3}{n_{A0} \cdot F} = \frac{3}{10} = 0,3 \qquad [4]$$

**Rychlost reakce:**

$$r_A = -\frac{dn_A}{V d\tau} = k'_{p+} \cdot p_A \cdot p_B - k'_{p-} \cdot p_R = k'_{p+} \cdot \left( p_A \cdot p_B - \frac{p_R}{K_p} \right) \qquad [5]$$

Protože mezi  $K$  a  $K_p$  platí

$$K = \frac{p_R / p^{\text{st}}}{(p_A / p^{\text{st}}) \cdot (p_B / p^{\text{st}})} = K_p \cdot p^{\text{st}} \qquad [6]$$

má rychlostní rovnice po dosazení z hmotnostní bilance tvar

$$r_A = k'_{p+} \cdot p^2 \left( \frac{(1 - \alpha_A) \cdot (2 - \alpha_A)}{(3 - \alpha_A)^2} - \frac{p^{\text{st}}}{p \cdot K} \cdot \frac{\alpha_A}{(3 - \alpha_A)} \right) \qquad [7]$$

### Vztahy pro výpočet konstant:

Je zadána konstanta přímé reakce

$$\begin{aligned}k_{c+} &= 4,9 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(-\frac{144\,300}{RT}\right) \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ &= 4,9 \cdot 10^{12} \cdot 3600 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(-\frac{144\,300}{RT}\right) \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ h}^{-1} \\ k_{c+} &= 1,764 \cdot 10^{13} \cdot \exp\left(-\frac{144\,300}{RT}\right) \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ h}^{-1}\end{aligned}\quad [8]$$

Přepočet na rychlostní konstantu  $k'_{p+}$  s rozměrem  $[\text{mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-1} \text{ h}^{-1}]$ :

protože

$$r_{A+} = k'_{p+} \cdot p_A \cdot p_B = k_{c+} \cdot c_A \cdot c_B \quad , \quad p_A = c_A \cdot RT \text{ , platí}$$

$$\begin{aligned}k'_{p+} &= \frac{k_{c+}}{(RT)^2} = \frac{1,764 \cdot 10^{13}}{(RT)^2} \cdot \exp\left(-\frac{144\,300}{RT}\right) \\ k'_{p+} &= \frac{2,552 \cdot 10^{11}}{T^2} \cdot \exp\left(-\frac{144\,300}{RT}\right) \text{ mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-1} \text{ h}^{-1}\end{aligned}\quad [9]$$

$$\text{Rovnovážná konstanta:} \quad K = \exp\left(2,4505 - \frac{2\,207}{T}\right) \quad [10]$$

### a) Izotermní reaktor s ideálně promíchávaným obsahem

Výraz [7] dosadíme do základní rovnice pro promíchávaný reaktor (5.12)

$$V_R = n_{A0} \cdot F \cdot \frac{\alpha_A}{r_A} = \frac{n_{A0} \cdot F}{k'_{p+} \cdot p^2} \cdot \frac{\alpha_A}{\left(\frac{(1-\alpha_A) \cdot (2-\alpha_A)}{(3-\alpha_A)^2} - \frac{p^{\text{st}}}{p \cdot K_a} \cdot \frac{\alpha_A}{(3-\alpha_A)}\right)} \quad [11]$$

Dosazované hodnoty:

$$\alpha_A = 0,3 \quad ; \quad T = 630 \text{ K}, \quad n_{A0} \cdot F = 10 \text{ mol h}^{-1}$$

$$k'_{p+} = \frac{2,552 \cdot 10^{11}}{630^2} \cdot \exp\left(-\frac{144\,300}{8,314 \cdot 630}\right) = 6,975 \cdot 10^{-7} \text{ mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

$$K = \exp\left(2,4505 - \frac{2\,207}{630}\right) = 0,349$$

$$V_R = \frac{10}{6,975 \cdot 10^{-7} \cdot (3 \cdot 10^5)^2} \cdot \frac{0,3}{\left(\frac{(1-0,3) \cdot (2-0,3)}{(3-0,3)^2} - \frac{10^5}{3 \cdot 10^5 \cdot 0,349} \cdot \frac{0,3}{(3-0,3)}\right)}$$

$$V_R = 8,367 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$$

### b) Izotermní reaktor s pístovým tokem reagujících látek

(a) Pro izotermní reaktor s pístovým tokem platí rovnice (5.7), do níž dosadíme za reakční rychlost výraz [7]:

$$V_R = \frac{n_{A0} \cdot F}{k'_{p+} \cdot p^2} \cdot \int_0^{\alpha_A} \frac{d\alpha_A}{\left(\frac{(1-\alpha_A) \cdot (2-\alpha_A)}{(3-\alpha_A)^2} - \frac{p^{\text{st}}}{p \cdot K_a} \cdot \frac{\alpha_A}{(3-\alpha_A)}\right)} \quad [12]$$

Numerické vyhodnocení integrálu – pomocí Simpsonova pravidla:

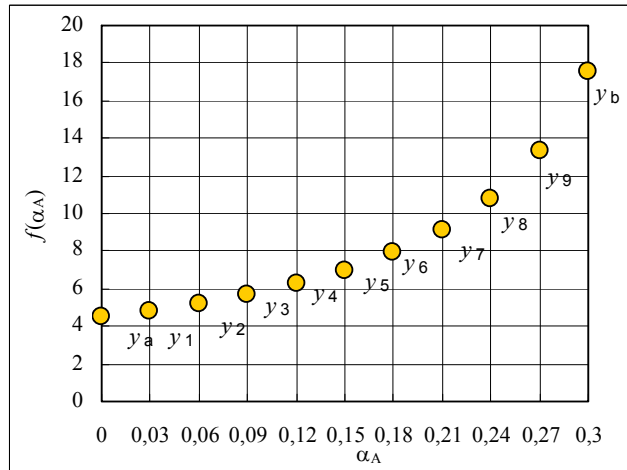
Rozmezí hodnot  $\alpha_A = 0 - 0,3$  rozdělíme na  $n$  intervalů ( $n$  musí být sudé). Pro jednotlivá  $\alpha_A$  v krajích intervalů vy počteme hodnoty argumentu integrálu v rovnici [12], který označíme

$$y \equiv f(\alpha_A) = \left(\frac{(1-\alpha_A) \cdot (2-\alpha_A)}{(3-\alpha_A)^2} - \frac{10^5}{3 \cdot 10^5 \cdot 0,349} \cdot \frac{\alpha_A}{(3-\alpha_A)}\right)^{-1} \quad [13]$$



Výpočet v Excelu: (viz soubor [Příklad-5-1b.xls](#))

$\alpha_A$	$y$	
0,00	4,5	$y_a$
0,03	4,8313	$y_1$
0,06	5,2223	$y_2$
0,09	5,6911	$y_3$
0,12	6,2632	$y_4$
0,15	6,9770	$y_5$
0,18	7,8925	$y_6$
0,21	9,1095	$y_7$
0,24	10,8061	$y_8$
0,27	13,3352	$y_9$
0,30	17,5088	$y_b$



$$\int_a^b y \, d\alpha_A = \frac{b-a}{3n} \cdot (y_a + 4y_1 + 2y_2 + 4y_3 + 2y_4 + 4y_5 + 2y_6 + 4y_7 + 2y_8 + 4y_9 + y_b) = 2,4215$$

$$V_R = \frac{10}{6,975 \cdot 10^{-7} \cdot (3 \cdot 10^5)^2} \cdot 2,4215 = 3,857 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$$

(b) Objem reaktoru může být vypočten pomocí integrovaných rovnic, uvedených v kap. 11:

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

kde

$$\delta = -1/n_0, \quad n_{A0} = \frac{n_0}{3}, \quad F \cdot n_0 = 10 \text{ mol h}^{-1}$$

$$K_p = K / p^{\text{st}} = 0,349 / 10^5 = 3,49 \cdot 10^{-6}$$

$$\varphi = \underbrace{n_{R0}}_0 \cdot n_0 - K_p \cdot p \cdot n_{A0} \cdot n_{B0} = -K_p \cdot p \cdot \frac{n_0}{3} \cdot \frac{2n_0}{3} = -3,49 \cdot 10^{-6} \cdot 3 \cdot 10^5 \cdot \frac{2}{9} n_0^2 = -0,23267 n_0^2$$

$$\beta = K_p \cdot p \cdot \underbrace{n_{A0} + n_{B0}}_{n_0} + (1 + \delta \cdot \underbrace{n_{R0}}_0) \cdot n_0 = (K_p \cdot p + 1) \cdot n_0 = (3,49 \cdot 10^{-6} \cdot 10^5 + 1) \cdot n_0 = 2,047 \cdot n_0$$

$$\gamma = \delta \cdot n_0 - K_p \cdot p = -\frac{1}{n_0} \cdot n_0 - K_p \cdot p = -1 - 3,49 \cdot 10^{-6} \cdot 3 \cdot 10^5 = -2,047$$

$$U = \frac{\delta(\beta \cdot \delta - 2\gamma)}{2\gamma^2} = \frac{\left(-\frac{1}{n_0}\right)^2 \cdot \beta + \frac{2\gamma}{n_0}}{2\gamma^2} = \frac{\frac{2,047 \cdot n_0}{n_0^2} - \frac{2 \cdot 2,047}{n_0}}{2 \cdot (-2,047)^2} = -\frac{0,24426}{n_0}$$

$$W = \frac{\delta^2 \cdot \varphi}{\gamma} - 1 - \beta \cdot U = \frac{\left(-\frac{1}{n_0}\right)^2 \cdot (-0,23267 \cdot n_0^2)}{(-2,047)} - 1 - (2,047 \cdot n_0) \cdot \left(-\frac{0,24426}{n_0}\right) = -0,38634$$

$$\varepsilon = (\beta^2 - 4\varphi\gamma)^{1/2} = \left[ (2,047 \cdot n_0)^2 - 4 \cdot (-0,23267 \cdot n_0^2) \cdot (-2,047) \right]^{1/2} = 1,51166 \cdot n_0$$

$$V_R = \frac{3,49 \cdot 10^{-6} \cdot F \cdot n_0^2}{6,975 \cdot 10^{-7} \cdot 3 \cdot 10^5} \left[ \frac{\left(-\frac{1}{n_0}\right)^2 \cdot \frac{n_0}{3}}{(-2,047)} \cdot \alpha_A + \right. \\ \left. + \left(-\frac{0,24426}{n_0}\right) \cdot \ln \frac{(-0,23267 \cdot n_0^2 + 2,047 \cdot n_0 \cdot \frac{n_0}{3} \cdot \alpha_A + \left(-2,047 \cdot \left(\frac{n_0}{3}\right)^2\right) \cdot \alpha_A^2}{(-0,23267 \cdot n_0^2)} + \right. \\ \left. + \frac{(-0,38634)}{1,51166 \cdot n_0} \cdot \ln \frac{(2 \cdot (-2,047) \cdot \frac{n_0}{3} \cdot \alpha_A + 2,047 \cdot n_0 - 1,51166 \cdot n_0) \cdot (2,047 \cdot n_0 + 1,51166 \cdot n_0)}{(2 \cdot (-2,047) \cdot \frac{n_0}{3} \cdot \alpha_A + 2,047 \cdot n_0 + 1,51166 \cdot n_0) \cdot (2,047 \cdot n_0 - 1,51166 \cdot n_0)} \right] \\ V_R = 5,00358 \cdot 10^{-4} \cdot n_0 \cdot \left[ \frac{0,048852}{n_0} + \frac{0,383316}{n_0} + \frac{0,338604}{n_0} \right] = 3,857 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$$

### c) Adiabatický reaktor s ideálně promíchaným obsahem

Objem adiabatického reaktoru je dán vztahem [11], v němž však jsou veličiny  $k'_{p+}$  a  $K$  funkcemi stupně přeměny a tím i funkcemi teploty, pro které platí nahoře uvedené rovnice [9] a [10]. Vztah mezi teplotou v reaktoru a stupněm přeměny odvodíme z *entalpické bilance*:

Při adiabatickém průběhu reakce je teplo vyměněné s okolím nulové, takže platí:

$$Q = 0 = \int_{T_{\text{vých}}}^{T_{\text{ref}}} \Sigma(n_{i_{\text{vých}}} \cdot C_{pm_{\text{vých}}}) dT + \xi \cdot \Delta_r H^\ominus(T_{\text{ref}}) + \int_{T_{\text{ref}}}^{T_{\text{kon}}} \Sigma(n_{i_{\text{kon}}} \cdot C_{pm_{\text{kon}}}) dT \quad [14]$$

kde  $C_{pm_{\text{vých}}}$  jsou tepelné kapacity výchozích látek,  $n_{i_{\text{vých}}}$  jejich látková množství ve vstupní směsi,  $T_{\text{vých}}$  teploty, s nimiž výchozí látky přicházejí,  $C_{pm_{\text{kon}}}$  tepelné kapacity konečných látek,  $n_{i_{\text{kon}}}$  jejich látková množství ve výstupní směsi a  $T_{\text{kon}}$  teploty s nimiž konečné látky odcházejí z reaktoru,  $\Delta_r H^\ominus(T_{\text{ref}})$  reakční entalpie při teplotě  $T_{\text{ref}}$ , při níž máme k dispozici údaje, z nichž lze reakční entalpii vypočítat (v tomto případě slučovací entalpie při teplotě 300 K), a  $\xi$  je rozsah reakce (z hmotnostní bilance:  $\nu_A \cdot \xi = -n_{A0} \cdot \alpha_A$ ).

Reakční entalpie při  $T_{\text{ref}} = 300 \text{ K}$ :

$$\Delta_r H^\ominus(300 \text{ K}) = \Delta_{\text{sl}} H^\ominus(\text{R}) - \Delta_{\text{sl}} H^\ominus(\text{A}) - \Delta_{\text{sl}} H^\ominus(\text{B}) = 120 - 203 - (-103) = 20 \text{ kJ mol}^{-1} \quad [15]$$

Výchozí látky A a B jsou do reaktoru uváděny při  $T_{\text{vých}} = 300 \text{ K}$ , v reaktoru se ustaví teplota rovná teplotě, s níž odcházejí konečné látky z reaktoru,  $T_{\text{kon}} = T$ , která je funkcí stupně přeměny.

*Hmotnostní bilance*:

$$\left. \begin{array}{l} \text{do reaktoru vstupuje} \\ n_{A0} = \frac{1}{3} n_0 \text{ při teplotě } 630 \text{ K} \\ n_{B0} = \frac{2}{3} n_0 \text{ při teplotě } 630 \text{ K} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{z reaktoru vychází} \\ n_A = \frac{1}{3} n_0 (1 - \alpha_A) \text{ při teplotě } T \\ n_B = \frac{1}{3} n_0 (2 - \alpha_A) \text{ při teplotě } T \\ n_R = \frac{1}{3} n_0 \alpha_A \text{ při teplotě } T \end{array} \quad [16]$$

Hmotnostní bilanci [16] dosadíme do *entalpické bilance* [15]:

$$\int_{630}^{300} \left( \frac{1}{3} n_0 \cdot C_{pmA} + \frac{2}{3} n_0 \cdot C_{pmB} \right) dT + \frac{1}{3} n_0 \cdot \alpha_A \cdot \Delta_r H^\ominus(300) + \\ + \int_{300}^T \left( \frac{1}{3} n_0 \cdot (1 - \alpha_A) \cdot C_{pmA} + \frac{2}{3} n_0 \cdot (2 - \alpha_A) \cdot C_{pmB} + \frac{1}{3} n_0 \cdot \alpha_A \cdot C_{pmR} \right) dT = 0 \quad [17]$$

$$\int_{630}^{300} (138 + 2 \cdot 120) dT + 20000 \cdot \alpha_A + \int_{300}^T [(1 - \alpha_A) \cdot 138 + (2 - \alpha_A) \cdot 120 + \alpha_A \cdot 252] dT = 0$$

$$378 \cdot (300 - 630) + 20000 \cdot \alpha_A + (378 - 6 \cdot \alpha_A) \cdot (T - 300) = 0$$

$$T = 300 + \frac{124740 - 20000 \cdot \alpha_A}{378 - 6 \cdot \alpha_A} \quad [18]$$

V celém objemu ideálně míchaného reaktoru je  $\alpha_A = 0,3$ . Tomu odpovídá teplota na výstupu z reaktoru

$$T = 300 + \frac{124740 - 20000 \cdot 0,3}{378 - 6 \cdot 0,3} = 615,6 \text{ K}$$

Pro tuto teplotu vypočteme z rovnice [9] rychlostní konstantu

$$k'_{p+} = \frac{2,552 \cdot 10^{11}}{615,6^2} \cdot \exp\left(-\frac{144 \cdot 300}{8,314 \cdot 615,6}\right) = 3,835 \cdot 10^{-7} \text{ mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

a z rovnice [10] rovnovážnou konstantu

$$K = \exp\left(2,4505 - \frac{2 \cdot 207}{615,6}\right) = 0,32154$$

Tyto hodnoty dosadíme do rovnice [11]:

$$V_R = \frac{10}{3,835 \cdot 10^{-7} \cdot (3 \cdot 10^5)^2} \cdot \frac{0,3}{\left(\frac{(1-0,3) \cdot (2-0,3)}{(3-0,3)^2} - \frac{10^5}{3 \cdot 10^5 \cdot 0,32154} \cdot \frac{0,3}{(3-0,3)}\right)}$$

$$V_R = 1,809 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

#### d) Adiabatický reaktor s pístovým tokem reagujících látek

V tomto případě má vztah pro výpočet potřebného objemu reaktoru tvar:

$$V_R = \frac{n_{A0} \cdot F}{p^2} \cdot \int_0^{\alpha_A} \frac{d\alpha_A}{k'_{p+} \cdot \left(\frac{(1-\alpha_A) \cdot (2-\alpha_A)}{(3-\alpha_A)^2} - \frac{p^{st}}{p \cdot K_a} \cdot \frac{\alpha_A}{(3-\alpha_A)}\right)} = \frac{n_{A0} \cdot F}{p^2} \cdot \int_0^{\alpha_A} f(\alpha_A) d\alpha_A \quad [19]$$

kde  $k'_{p+}$  i  $K$  jsou funkcemi teploty dané rovnicemi [9] a [10]. Teplota v reaktoru se mění podél reaktoru se stupněm přeměny – tato závislost je dána rovnicí [18].

Numerické řešení integrálu (viz tabulka)

$\alpha_A$	$T/\text{K}$	$10^7 k'_{p+}$	$K$	$10^6 f(\alpha_A)$
0,00	630,00	6,9751	0,3490	6,4516
0,03	628,57	6,5809	0,3462	7,3440
0,06	627,14	6,2070	0,3435	8,4275
0,09	625,70	5,8524	0,3407	9,7644
0,12	624,27	5,5161	0,3380	11,4475
0,15	622,83	5,1975	0,3352	13,6202
0,18	621,40	4,8955	0,3325	16,5169
0,21	619,96	4,6095	0,3297	20,5482
0,24	618,52	4,3387	0,3270	26,5049
0,27	617,07	4,0824	0,3243	36,1306
0,30	615,63	3,8398	0,3216	54,1742

Simpsonovým pravidlem:  $\int_0^{0,3} f(\alpha_A) d\alpha_A = 5,3605 \cdot 10^6$

$$V_R = \frac{n_{A0} \cdot F}{p^2} \cdot \int_0^{\alpha_A} f(\alpha_A) d\alpha_A = \frac{10}{(3 \cdot 10^5)^2} \cdot 5,3605 \cdot 10^6 = 5,956 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$$

Pro dosažení požadovaného stupně přeměny  $\alpha_A = 0,3$  by bylo zapotřebí

- v izotermním dokonale promíchávaném reaktoru objem  $0,837 \text{ dm}^3$ ,
- v izotermním reaktoru s pístovým tokem objem  $0,386 \text{ dm}^3$ ,
- v adiabatickém dokonale promíchávaném reaktoru objem  $1,809 \text{ dm}^3$ ,
- v adiabatickém reaktoru s pístovým tokem objem  $0,596 \text{ dm}^3$ .

### Příklad 5-2 Kaskáda míchaných reaktorů

Jednosměrná reakce prvního řádu  $A(l) \rightarrow P(l)$ , jejíž rychlostní konstanta má při teplotě  $30^\circ\text{C}$  hodnotu  $k_c = 2,75 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  má být realizována v průtočném dokonale míchaném reaktoru. Posuďte, bude-li pro dosažení stupně přeměny  $\alpha_A = 0,99$  při nástřiku  $100 \text{ dm}^3$  čisté látky A za hodinu z hlediska výkonu vhodnější

(a) jeden reaktor (b) kaskáda dvou reaktorů

#### Řešení:

Protože jde o reakci, při níž se nemění celkové látkové množství,  $\sum v_i = 0$ , rovnici (5.11) je možno psát pomocí objemového nástřiku a látkových koncentrací:

$$F_V \cdot c_{A0} - F_V \cdot c_A - r_A \cdot V_R = 0$$

do níž dosadíme

- okamžitou koncentraci A z hmotnostní bilance pomocí rozsahu reakce  $x_A$  nebo stupně přeměny  $\alpha_A$ :

$$c_A = c_{A0} - x_A = c_{A0} \cdot (1 - \alpha_A) \quad [1]$$

- rychlost reakce, vztaženou na složku A (z diferenciální rychlostní rovnice)

$$r_A = k_c \cdot c_A = k_c \cdot (c_{A0} - x_A) = k_c \cdot c_{A0} \cdot (1 - \alpha_A) \quad [2]$$

a poměr  $V_R/F_V$  pro dokonale promíchávaný průtočný reaktor můžeme vyjádřit některým z následujících způsobů

$$\begin{aligned} \frac{V_R}{F_V} &= \frac{c_{A0} - c_A}{r_A} = \frac{c_{A0} - c_A}{k_c \cdot c_A} = \frac{x_A}{k_c \cdot (c_A - x_A)} \\ &= \frac{c_{A0} \cdot \alpha_A}{k_c \cdot c_{A0} \cdot (1 - \alpha_A)} = \frac{\alpha_A}{k_c \cdot (1 - \alpha_A)} \end{aligned} \quad [3]$$

**Výkon reaktoru** je definován jako podíl rychlosti nástřiku a objemu reaktoru

$$N = \frac{F_V}{V_R} = \frac{k_c \cdot (c_{A0} - \alpha_A)}{x_A} = \frac{k_c \cdot (1 - \alpha_A)}{\alpha_A} \quad [4]$$

(a) **Výkon jednoho průtočného promíchávaného reaktoru**

$$k_c = 2,75 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} = 2,75 \cdot 10^{-3} \cdot 3600 \text{ h}^{-1} = 9,9 \text{ h}^{-1}$$

$$N = \frac{F_V}{V_R} = \frac{9,9 \cdot (1 - 0,99)}{0,99} = 0,1 \text{ h}^{-1}$$

$$V_R = \frac{F_V}{N} = \frac{100}{0,1} = 1000 \text{ dm}^3$$

(b) **Kaskáda dvou promíchávaných reaktorů**

Pro první člen kaskády platí rovnice (5.13) ve tvaru:

$$\frac{V_{R1}}{F_V} = \frac{c_{A0} - c_{A1}}{k_c \cdot c_{A1}} = \frac{\alpha_{A1}}{k_c \cdot (1 - \alpha_{A1})} \quad [5]$$

Pro druhý člen má rovnice (5.13) tvar:

$$\frac{V_{R2}}{F_V} = \frac{c_{A1} - c_{A2}}{k_c \cdot c_{A2}} = \frac{\alpha_{A2} - \alpha_{A1}}{k_c \cdot (1 - \alpha_{A2})} \quad [6]$$

Celkový objem kaskády je dán součtem objemů jednotlivých členů. V našem případě platí

$$V_R = V_{R1} + V_{R2} = \frac{F_V}{k_c} \left[ \frac{\alpha_{A1}}{(1 - \alpha_{A1})} + \frac{\alpha_{A2} - \alpha_{A1}}{(1 - \alpha_{A2})} \right] \quad [7]$$

Chceme zjistit, při jakých podmínkách bude mít kaskáda maximální výkon, tj. minimální objem při daném nástřiku ( $\alpha_{A1}$  je proměnná,  $\alpha_{A2} = 0,99$ )

$$\frac{dV_R}{d\alpha_{A1}} = \frac{F_V}{k_c} \left[ \frac{1}{(1 - \alpha_{A1})^2} + \frac{1}{(1 - \alpha_{A2})} \right] = 0 \quad [8]$$

Pro hledaný stupeň přeměny v prvním členu kaskády odtud dostaneme

$$\alpha_{A1} = 1 - (1 - \alpha_{A2})^{1/2} = 1 - 0,01^{1/2} = 0,9$$

Objemy prvního a druhého členu kaskády jsou

$$V_{R1} = \frac{100 \cdot 0,9}{9,9 \cdot (1 - 0,9)} = 90,91 \text{ dm}^3 \quad \text{and} \quad V_{R2} = \frac{100 \cdot (0,99 - 0,9)}{9,9 \cdot (1 - 0,99)} = 90,91 \text{ dm}^3$$

$$V_R = 90,91 + 90,91 = 181,82 \text{ dm}^3$$

a pro výkon kaskády platí

$$N = \frac{F_V}{V_{R1} + V_{R2}} = \frac{100}{90,91 + 90,91} = 0,55 \text{ h}^{-1}$$

Je zřejmé, že z obou alternativ vyhovuje požadavku maximálního výkonu kaskáda dvou reaktorů, jejíž celkový objem je pouze 181,82 dm<sup>3</sup>, zatímco objem jediného reaktoru potřebný k dosažení stejného stupně přeměny by byl 1000 dm<sup>3</sup>. Výkon kaskády je 5,5 krát vyšší než výkon samostatného reaktoru. Kaskáda má maximální výkon jsou-li oba reaktory stejně velké.