

4. Látková bilancia chemických procesov

Keď sa v sústave uskutočňuje chemická reakcia, teda keď nastáva tvorba, potom niektoré látky v sústave zanikajú a na ich úkor vznikajú iné. Preskupovanie atómov v molekulách sa jednoducho zapisujú pomocou symbolov, predstavujúcich jednotlivé atómy a molekuly v chemických rovniciach, tzv. stechiometrických rovniciach. Napr. určujeme úplnú oxidáciu metánu



alebo po zavedení označení jednotlivých látok



Na ľavej strane stechiometrickej rovnice sa nachádzajú látky vstupujúce do reakcie, tzv. východiskové látky (reaktanty), kým na pravej strane sú látky vystupujúce z reakcie, tzv. produkty.

Podľa zavedenej dohody pre látky, ktoré chemickou reakciou ubúdajú (východiskové látky), sa používajú záporné stechiometrické koeficienty, kým pre látky vznikajúce reakciou (produkty) kladné, teda napr. pri oxidácii metánu sú stechiometrické koeficienty nasledujúce:

$$\begin{array}{lll} \nu_{\text{CH}_4} = -1 & \nu_{\text{CO}_2} = 1 & \nu_{\text{N}_2} = 0 - \text{inert} \\ \nu_{\text{O}_2} = -2 & \nu_{\text{H}_2\text{O}} = 2 & \end{array}$$

Pre každú chemickú reakciu platí:

$$\sum_{i=A}^K \nu_i M_i = 0 \quad (4.1)$$

čo je v podstate vyjadrením zákona o zachovaní hmotností pre chemické deje.

Mierou zmeny množstva látky chemickou reakciou je rozsah reakcie ξ , prípadne stupeň premeny kľúčovej zložky X_A .

Rozsah reakcie definujeme rovnicou

$$\xi = \frac{n_i - n_{i0}}{\nu_i} = \frac{[\text{Tvorba látky } i]}{[\text{Stechiometrický koeficient zložky } i]} \quad (4.2)$$

Pre všetky zúčastnené látky danej reakcie má tento koeficient rovnakú kladnú hodnotu, napr. pre oxidáciu metánu

$$\xi = \frac{n_A - n_{A0}}{(-1)} = \frac{n_B - n_{B0}}{(-2)} = \frac{n_R - n_{R0}}{1} = \frac{n_S - n_{S0}}{2} > 0 \quad (4.3)$$

Bilanciu látky i pre k chemických reakcií možno vyjadriť rovnicou

$$n_{i0} + \sum_{k=1}^n \nu_{ik} \xi_k = n_i \quad (4.4)$$

$$\left[\begin{array}{l} \text{Látkové množstvo} \\ \text{zložky } i \text{ na za-} \\ \text{čiatku reakcie} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{Tvorba látky } i \\ \text{reakciami } k=1 \\ \text{až } n \text{ reakcií} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{Látkové množstvo} \\ \text{látky } i \text{ v ur-} \\ \text{čítom čase} \end{array} \right]$$

Látková bilancia chemickej reakcie sa s výhodou zapisuje do tzv. bilančnej tabuľky. V záhlaví tabuľky je vyznačená všeobecná zložková bilančná rovnica. Jednotlivé riadky predstavujú zložkové bilančné rovnice prítomných látok v sústave a stĺpce tabuľky sú vstupujúce, prípadne vystupujúce prúdy látok zo sústavy. V tab. 4.1 sú zapísané bilančné rovnice oxidácie CH_4 vzduchom.

Tabuľka 4.1

Zložka		Látkové množstvo zložky i na začiatku reakcie		Tvorba látky i chemickou reakciou $n_{i(T)} = \nu_i \xi$	Látkové množstvo zložky i v určítom čase n_{i3}
		n_{i1}	n_{i2}		
CH_4	A	n_{A1}	-	$-\xi$	n_{A3}
O_2	B	-	$0,21 \cdot n_2$	-2ξ	n_{B3}
N_2	I	-	$0,79 \cdot n_2$	0	n_{I3}
CO_2	R	-	-	ξ	n_{R3}
H_2O	S	n_{S1}	-	2ξ	n_{S3}
Σ		n_1	n_2	$\Sigma \nu_i \xi = 0$	n_3

Mierou chemickej reakcie je aj stupeň premeny, ktorý je definovaný vzhľadom na jednu, tzv. kľúčovú zložku, ktorá je východiskovou zložkou a ktorej je v sústave najmenej.

$$X_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} = \frac{(-\nu_A) \xi}{n_{A0}} = \frac{\left[\begin{array}{l} \text{Látkové množstvo zložky A,} \\ \text{ktoré zreagovalo} \end{array} \right]}{\left[\begin{array}{l} \text{Látkové množstvo zložky A} \\ \text{na začiatku reakcie} \end{array} \right]} \quad (4.5)$$

Ak vynásobíme stupeň premeny A číslom 100, dostaneme konverziu v %, t.j.

$$\text{konverzia v \%} = X_A \cdot 10^2 \quad (4.6)$$

Ak sa v sústave uskutočňuje len jedna chemická reakcia, potom bilančná rovnica zložky i vyjadrená pomocou stupňa premeny je

$$n_{i0} + \frac{\nu_i}{(-\nu_A)} \cdot n_{A0} X_A = n_i \quad (4.7)$$

Pri chemickej reakcii okrem látkového množstva možno bilancovať i hmotnosť jednotlivých zložiek, čiže

$$\left[\begin{array}{l} \text{Hmotnosť zložky } i \\ \text{na začiatku reakcie,} \\ \text{prípadne na vstupe do reaktora} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{Tvorba zložky } i \\ \text{chemickou reakciou} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{Hmotnosť zložky } i \\ \text{v určitom čase,} \\ \text{prípadne na výstupe z reaktora} \end{array} \right]$$

$$\dot{m}_{i0} + \frac{\nu_i M_i}{(-\nu_A) M_A} \dot{m}_{A0} X_A = \dot{m}_i \quad (4.8)$$

Celková tvorba látky i , ak bilancujeme látkové množstvo sústavy, môže byť

$$\sum_{i=A}^k \nu_i \xi = \frac{\sum_i \nu_i}{(-\nu_A)} n_{A0} X_A \begin{matrix} < \\ = \\ > \end{matrix} 0 \quad (4.9)$$

V prípade bilancie hmotnosti látok zúčastnených v chemickej reakcii, celková tvorba látky vyjadrená v kg sa rovná vždy nule v zhode s rovnicou (4.1), teda

$$\frac{\sum_i \nu_i M_i}{(-\nu_A) M_A} \dot{m}_{A0} X_A = 0 \quad (4.10)$$

Bilančnú rovnicu (4.8) možno zapísať do bilančnej tabuľky (pozri tab. 4.2).

Tabuľka 4.2

$\begin{array}{ccc} \dot{m}_1, i=A,E \text{ (s)} & \xrightarrow{\quad} & \dot{m}_3, i=A,E, \text{(s)} \\ \dot{m}_2, i=B,I \text{ (g)} & \xrightarrow{\quad} & \dot{m}_4, i=R,S,I,B,E \text{ (g)} \end{array}$ $aA + bB \longrightarrow rR + sS$					
Zložka	Hmotnosť zložky i na VSTUPE do sústavy		Tvorba zložky i chemickou reakciou	Hmotnosť zložky i na VÝSTUPE zo sústavy	
	\dot{m}_{i1}	\dot{m}_{i2}	$\dot{m}_1(T) = \frac{\nu_i M_i}{(-\nu_A) M_A} \dot{m}_{A1} X_A$	\dot{m}_{i3}	\dot{m}_{i4}
A	\dot{m}_{A1}	-	$-\dot{m}_{A1} X_A$	\dot{m}_{A3}	-
E	\dot{m}_{E1}	-	\emptyset	\dot{m}_{E3}	-

Tabuľka 4.2 - pokračovanie

B	-	\dot{m}_{B2}	$-\frac{b}{a} \cdot \frac{M_B}{M_A} \cdot m_{A1} \cdot X_A$	-	\dot{m}_{B4}
I	-	\dot{m}_{I2}	\emptyset	-	\dot{m}_{I4}
R	-	-	$\frac{r}{a} \cdot \frac{M_R}{M_A} \cdot m_{A1} \cdot X_A$	-	\dot{m}_{R4}
S	\dot{m}_{s1}	-	$\frac{s}{a} \cdot \frac{M_S}{M_A} \cdot m_{A1} \cdot X_A$	\dot{m}_{s3}	\dot{m}_{s4}
Σ	\dot{m}_1	\dot{m}_2	\emptyset	\dot{m}_3	\dot{m}_4

Príklad 4.1

Zemný plyn so zložením 92 mol. % CH₄, 5 mol % H₂ a 3 mol. % (N₂ + Ar) sa v parnom reformingu štiepi vodnou parou. Pritom 40 % metánu zreaguje podľa rovnice



a 50 % metánu reaguje podľa rovnice

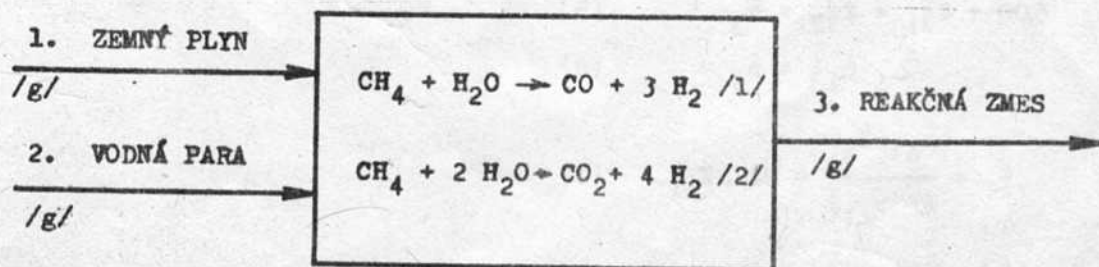


Vodná para (v moloch) vstupuje do reaktora v 4-násobnom množstve oproti nástreku zemného plynu.

Zostavte tabuľku látkovej bilancie a vypočítajte množstvo a zloženie plynu na výstupe z reaktora, ak nástrek zemného plynu je 11,207 m³/min meraný pri normálnych podmienkach, t.j. pri tlaku 101,325 kPa a teplote 0 °C.

Riešenie

Schéma sústavy



Označenie látok: CH₄ ... A CO S
 H₂O ... B CO₂ T
 H₂ R (N₂+Ar) ... I

Za základ výpočtu si zvolíme 100 mol zemného plynu (lebo poznáme jeho zloženie). Nástrek vodnej pary bude 400 mol/min.

Známe a neznáme veličiny si zapíšeme do bilančnej tabuľky.

[mol/min]

Tabuľka 4.3

Zložka		VSTUP		TVORBA		VÝSTUP
		\dot{n}_{i1}	\dot{n}_{i2}	$\dot{n}_{i(T)1}$	$\dot{n}_{i(T)2}$	\dot{n}_{i3}
CH ₄	A	92	-	$-\xi_1$	$-\xi_2$	\dot{n}_{A3}
H ₂ O	B	-	400	$-\xi_1$	$-2\xi_2$	\dot{n}_{B3}
(N ₂ +Ar)	I	3	-	-	-	3
H ₂	R	5	-	$3\xi_1$	$4\xi_2$	\dot{n}_{R3}
CO	S	-	-	ξ_1	-	\dot{n}_{S3}
CO ₂	T	-	-	-	ξ_2	\dot{n}_{T3}
Σ		100	400	$2\xi_1$	$2\xi_2$	\dot{n}_3

Z tab. 4.3 vyplýva, že v bilančnej sústave je 8 neznámych veličín, pre ktoré treba zostaviť 8 lineárne nezávislých rovníc. Z bilančnej tabuľky možno napísať 4-zložkové bilančné rovnice, celkovú bilančnú rovnicu a bilanciú vystupujúceho prúdu 3 z reaktora. Zvyšné dve nezávislé rovnice vyplývajú zo zadania úlohy pre stupeň premeny metánu 1. a 2. reakciou.

Ide o nasledujúce bilančné rovnice:

$$92 - \xi_1 - \xi_2 = \dot{n}_{A3} \quad (1)$$

$$400 - \xi_1 - 2\xi_2 = \dot{n}_{B3} \quad (2)$$

$$5 + 3\xi_1 + 4\xi_2 = \dot{n}_{R3} \quad (3)$$

$$\xi_1 = \dot{n}_{S3} \quad (4)$$

$$500 + 2\xi_1 + 2\xi_2 = \dot{n}_3 \quad (5)$$

$$\sum_i \dot{n}_{i3} = \dot{n}_3 \quad (6)$$

$$\xi_1 = \frac{\dot{n}_{A1} X_{A1}}{(-\gamma_{A1})} = 92 \cdot X_{A1} \quad (7)$$

$$\xi_2 = \frac{\dot{n}_{A1} X_{A2}}{(-\gamma_{A2})} = 92 \cdot X_{A2} \quad (8)$$

Vyčíslenie

Stupeň premeny CH_4 1. reakciou je $X_{A1} = 0,4$ a 2. reakciou $X_{A2} = 0,5$

Rozsah reakcie potom je

$$\dot{\xi}_1 = 92 \cdot 0,4 \frac{\text{mol}}{\text{min}} = 36,8 \text{ mol/min}; \quad \dot{\xi}_2 = 92 \cdot 0,5 \frac{\text{mol}}{\text{min}} = 46 \text{ mol/min}$$

Výstup jednotlivých zložiek z reaktora je

$$\text{CH}_4: \quad \dot{n}_{A3} = 92 - 36,8 = 55,2 = 9,2 \text{ mol/min}$$

$$\text{H}_2\text{O}: \quad \dot{n}_{B3} = 400 - 36,8 - 2 \cdot 46 = 271,2 \text{ mol/min}$$

$$\text{H}_2: \quad \dot{n}_{R3} = 5 + 3 \cdot 36,8 + 4 \cdot 46 = 299,4 \text{ mol/min}$$

$$\text{CO}: \quad \dot{n}_{S3} = 36,8 \text{ mol/min}$$

$$\Sigma: \quad \dot{n}_3 = 500 + 2 \cdot 36,8 + 2 \cdot 46 = 665,6 \text{ mol/min}$$

$$\text{CO}_2: \quad \dot{n}_{T3} = 665,6 - (9,2 + 271,2 + 3,0 + 299,4 + 36,8) \frac{\text{mol}}{\text{min}} = 46 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

Kontrolu výpočtu možno urobiť pomocou lineárne závislej rovnice (zložková bilančná rovnica pre látku T)

$$\dot{\xi}_2 = \dot{n}_{T3} = 46 \text{ mol/min} - \text{výpočet je správny}$$

Nástrek zemného plynu je $11,207 \text{ m}^3/\text{min}$ pri $T_0 = 273,15 \text{ K}$ a $P_0 = 101,325 \text{ kPa}$

$$\dot{n}_1 = \frac{P_0 \dot{V}_0}{RT_0} = \frac{101,325 \cdot 10^3 \cdot 11,207}{8,314 \cdot 273,15} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{min}} = 500,0 \text{ mol/min}$$

Podľa bilančnej tabuľky z 100 mol/min zemného plynu vznikne $665,6 \text{ mol/min}$ reakčnej zmesi. Pri nástreku 500 mol/min zemného plynu vznikne

$$\dot{n}_3 = \frac{665,6 \cdot 500}{100} = 3,328 \cdot 10^3 \text{ mol/min}$$

Výsledok: z 580 mol/min zemného plynu vznikne reakciami (1) a (2) $3,328 \text{ kmol/min}$ reakčnej zmesi so zložením: $1,38 \text{ mol. \% CH}_4$; $40,75 \text{ mol. \% H}_2\text{O}$; $0,45 \text{ mol. \% inertu}$; $44,98 \text{ mol. \% H}_2$; $5,53 \text{ mol. \% CO}$ a $6,91 \text{ mol. \% CO}_2$.