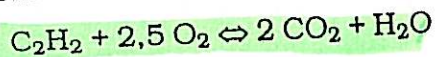


1 mol/s

Příklad 7.5: Vypočítajte maximálnu teplotu plameňa pri spaľovaní acetylénu so vzduchom. Vzduch do sústavy vstupuje v 100 % prebytku oproti stechiometrickej spotrebe kyslíka. Teplota vstupujúceho acetylénu je 25 °C a teplota vzduchu je 0 °C. Pri výpočte uvažujte so 100 % konverziou acetylénu, pričom

- a) reakcia sa uskutoční za adiabatických podmienok
- b) 30 % uvoľneného tepla reakciou sa sánaním odvedie do okolia.

Riešenie: Oxidáciu acetylénu možno opísať stechiometrickou rovnicou



Látková bilancia oxidácie acetylénu:

Za základ výpočtu si zvolíme 1 mol vstupujúceho acetylénu. Látková bilancia danej reakcie je zapísaná v bilančnej tabuľke.

Tabuľka 7.5

0,372

1. PALIVO n_{A1}, T_1		2. VZDUCH n_2, T_2		$\text{C}_2\text{H}_2 + 2,5 \text{O}_2 \leftrightarrow 2 \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	3. SPALINY $n_{i3}, T_3 = ?$	
ZLOŽKA i	VSTUP		TVORBA		VÝSTUP	
	n_{i1}	n_{i2}	$n_{i(T)} = \nu_i \xi$		n_{i3}	y_{i3}
C_2H_2	A	1	-	-1	0,0	-
O_2	B	-	5	-2,5	2,5	0,1028
N_2	I	-	18,81	-	18,81	0,7738
CO_2	R	-	-	2	2	0,0823
H_2O	S	-	-	1	1	0,0411
Σ		1	23,81	-0,5	24,31	1,0000

Energetická bilancia:

- a) Reakcia sa uskutočňuje pri stálom tlaku adiabaticky, t. j. $Q = 0$. Podľa 1. zákona termodynamiky je zmena entalpie sústavy rovná nule

$$\Delta H = 0 \tag{a}$$

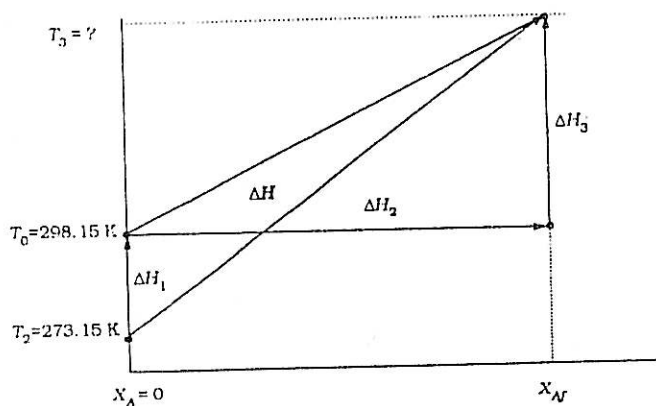
Pred výpočtom zmeny entalpie je výhodné nakresliť si schému zmeny stavu sústavy. Na obr. 7.1 je vyznačená zvolená (hypotetická) cesta, po ktorej sa zmení stav sústavy z východiskového do konečného.

Zmena entalpie sa rovná súčtu čiastkových (parciálnych) zmien

$$\Delta H = n_2 \Delta h_1 + n_{A1} \Delta h_2 + n_3 \Delta h_3 = 0 \tag{b}$$

Čiastkové zmeny entalpií vypočítame a diferencálnej rovnice

$$dh = \sum_i y_i c_{pi} dT + \left[\nu - T \left(\frac{\partial \nu}{\partial T} \right)_P \right] dP + (\Delta_r h_T)_A y_{A0} dX_A \tag{c}$$



Obr. 7.1

1. Prvá zmena entalpie je pri ohrevaní vzduchu (pri stálom zložení a stálom tlaku) z teploty 273,15 K na 298,15 K

$$\Delta H_1 = n_2 \int_{T_2}^{T_0} \left(\sum_i y_{i,2} c_{pi}^o \right) dT = n_2 \left[\alpha_2 (T_0 - T_2) + \frac{\beta_2}{2} (T_0^2 - T_2^2) + \frac{\gamma_2}{3} (T_0^3 - T_2^3) + \frac{\delta_2}{4} (T_0^4 - T_2^4) \right] \quad (d)$$

kde

$$\alpha_2 = \sum_i y_{i,2} a_i \quad (e_1) \quad \beta_2 = \sum_i y_{i,2} b_i \quad (e_2)$$

$$\gamma_2 = \sum_i y_{i,2} c_i \quad (e_3) \quad \delta_2 = \sum_i y_{i,2} d_i \quad (e_4)$$

2. Druhá zmena entalpie je pri chemickej reakcii za štandardných podmienok ($T_0 = 298,15$ K, $P_0 = 101,325$ kPa), t. j. pri stálej teplote T_0 a stálom tlaku P_0 pri zmene stupňa premeny z nulovej hodnoty na maximálnu, t. j. $X_{Af} = 1$.

$$\Delta H_2 = n_1 \int_0^{X_{Af}} \left(\Delta_r h_{298}^o \right)_A y_{A0} dX_A = n_1 y_{A0} \left(\Delta_r h_{298}^o \right)_A (X_{Af} - 0) = n_{A1} \left(\Delta_r h_{298}^o \right)_A X_{Af} \quad (f)$$

3. Tretia zmena entalpie je pri ohreve spalín (pri stálom zložení a tlaku) z teploty 298,15 K na neznámu teplotu T_3

$$\Delta H_1 = n_3 \int_{T_0}^{T_3} \left(\sum_i y_{i,3} c_{pi}^o \right) dT = n_3 \left[\alpha_3 (T_3 - T_0) + \frac{\beta_3}{2} (T_3^2 - T_0^2) + \frac{\gamma_3}{3} (T_3^3 - T_0^3) + \frac{\delta_3}{4} (T_3^4 - T_0^4) \right], \quad (g)$$

kde konštanty α_3 , β_3 , γ_3 a δ_3 vypočítame pomocou rovnice (e₁) až (e₄).

Hľadanú teplotu T_3 určíme z rovnice (b) po dosadení za jednotlivé čiastkové zmeny entalpie. V prípade, že molové tepelné kapacity jednotlivých látok sa dajú vyjadriť lineárnou funkciou, potom úlohu možno riešiť analyticky (rovnica (b) je kvadratická rovnica). Ak použijeme molové tepelné kapacity vo forme polynómu vyššieho poriadku, potom hľadanú teplotu získame ako koreň funkcie vyššieho ako 2. stupňa.

Vyčíslenie: Termodynamické vlastnosti zložiek si vyhľadáme v tab. II. v prílohe. Pre dané látky tieto konštanty sú nasledujúce:

Tabuľka 7.6

Zložka i	$\Delta_{zl} h_{298}^{\circ}$ [J/kmol]	$c_{pi} = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3$ [J/mol.K]			
		a_i	b_i	c_i	d_i
C ₂ H ₂	226,9	26,82	$7,578 \cdot 10^{-2}$	$-5,01 \cdot 10^{-5}$	$1,412 \cdot 10^{-8}$
O ₂	-	28,106	$-3,68 \cdot 10^{-6}$	$17,46 \cdot 10^{-6}$	$-10,65 \cdot 10^{-9}$
N ₂	-	31,15	$-1,357 \cdot 10^{-2}$	$26,796 \cdot 10^{-6}$	$-11,681 \cdot 10^{-9}$
CO ₂	-393,8	19,795	$7,344 \cdot 10^{-2}$	$-5,602 \cdot 10^{-5}$	$1,715 \cdot 10^{-8}$
H ₂ O	-242,0	32,243	$19,238 \cdot 10^{-4}$	$10,555 \cdot 10^{-6}$	$-3,596 \cdot 10^{-9}$

Výpočet ΔH_1 :

$$\alpha_2 = 0,21 \cdot 28,106 + 0,79 \cdot 31,15 = 30,51$$

$$\beta_2 = 0,21 \cdot (-3,68 \cdot 10^{-6}) + 0,79 \cdot (-1,357 \cdot 10^{-2}) = -1,0721 \cdot 10^{-2}$$

$$\gamma_2 = 0,21 \cdot 17,46 \cdot 10^{-6} + 0,79 \cdot 26,796 \cdot 10^{-6} = 2,4835 \cdot 10^{-5}$$

$$\delta_2 = 0,21 \cdot (-10,65 \cdot 10^{-9}) + 0,79 \cdot (-11,681 \cdot 10^{-9}) = -1,1464 \cdot 10^{-9}$$

$$\Delta H_1 = 23,81 \cdot \left[30,51 \cdot (298,15 - 273,15) - \frac{1,0721 \cdot 10^{-2}}{2} (298,15^2 - 273,15^2) \right] +$$

$$+ 23,81 \cdot \left[\frac{2,4835 \cdot 10^{-5}}{3} (298,15^3 - 273,15^3) - \frac{1,1464 \cdot 10^{-9}}{4} (298,15^4 - 273,15^4) \right] =$$

$$\Delta H_1 = \underline{\underline{17,506 \cdot 10^3 \text{ J}}}$$

Výpočet ΔH_2 :

$$\left(\Delta_r h_{298}^{\circ} \right)_A = \frac{\sum \nu_i (\Delta_{zl} h_{298}^{\circ})_i}{(-\nu_A)} = \frac{1}{1} [(-1) \cdot 226,9 + 2 \cdot (-393,8) + 1 \cdot (-242,0)] \cdot 10^3 =$$

$$\left(\Delta_r h_{298}^{\circ} \right)_A = \underline{\underline{-1256,5 \cdot 10^3 \text{ J/mol}}}$$

$$\Delta H_2 = 1,1 \cdot (-1256,5 \cdot 10^3) \cdot 1 = -1256,5 \cdot 10^3 \text{ J}$$

Výpočet ΔH_3 :

$$\alpha_3 = 0,1028 \cdot 28,106 + 0,7738 \cdot 31,15 + 0,0823 \cdot 19,795 + 0,0411 \cdot 32,243 = 29,95$$

$$\beta_3 = 0,1028 \cdot (-3,68 \cdot 10^{-6}) + 0,7738 \cdot (-1,357 \cdot 10^{-2}) + 0,0823 \cdot 7,344 \cdot 10^{-2} + 0,0411 \cdot 19,238 \cdot 10^{-3} =$$

$$\beta_3 = -4,3777 \cdot 10^{-3}$$

$$\gamma_3 = 0,1028 \cdot 17,46 \cdot 10^{-6} + 0,7738 \cdot 26,796 \cdot 10^{-6} + 0,0823 \cdot (-5,602 \cdot 10^{-5}) + 0,0411 \cdot 10,555 \cdot 10^{-6} =$$

$$\gamma_3 = 1,8353 \cdot 10^{-5}$$

$$\delta_3 = 0,1028 \cdot (-10,65 \cdot 10^{-9}) + 0,7738 \cdot (-11,681 \cdot 10^{-9}) + 0,0823 \cdot 1,715 \cdot 10^{-8} + 0,0411 \cdot (-3,596 \cdot 10^{-9}) =$$

$$\delta_3 = -8,8699 \cdot 10^{-9}$$

$$\Delta H_3 = 24,31 \cdot \left[29,95 \cdot (T_3 - 298,15) - \frac{4,3777 \cdot 10^{-3}}{2} (T_3^2 - 298,15^2) + \frac{1,8353 \cdot 10^{-5}}{3} (T_3^3 - 298,15^3) \right] +$$

$$+ 24,31 \cdot \left[-\frac{8,8699 \cdot 10^{-9}}{4} (T_3^4 - 298,15^4) \right] =$$

$$\Delta H_3 = 24,31 \cdot \left[-8879,6 + 29,95 \cdot T_3 - \frac{4,3777 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot T_3^2 + \frac{1,8353 \cdot 10^{-5}}{3} \cdot T_3^3 - \frac{8,8699 \cdot 10^{-9}}{4} \cdot T_3^4 \right]$$

Neznámu teplotu T_3 vypočítame z rovnice (b) po dosadení číselných hodnôt čiastkových zmien entalpie

$$\Delta H = 17,506 \cdot 10^3 - 1256,6 \cdot 10^3 + 24,31 \cdot \left(-8879,6 + 29,95 \cdot T_3 - \frac{4,3777 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot T_3^2 \right) +$$

$$+ 24,31 \cdot \left(\frac{1,8353 \cdot 10^{-5}}{3} \cdot T_3^3 - \frac{8,8699 \cdot 10^{-9}}{4} \cdot T_3^4 \right) = 0$$

Úpravou rovnice dostaneme vzťah, ktorý je funkciou neznámej teploty T_3

$$F(T_3) = 2,2175 \cdot 10^{-9} \cdot T_3^4 - 6,1177 \cdot 10^{-6} \cdot T_3^3 + 2,1189 \cdot 10^{-3} \cdot T_3^2 - 29,95 \cdot T_3 + 59850,2 = 0$$

Hľadaný koren funkcie $F(T_3) = 0$ je $T_3 = 1813,56 \text{ K t. j. } 1540,4 \text{ }^\circ\text{C}$.

b) Teplota planeňa pri spaľovaní acetylénu, pričom 30 % uvoľneného tepla reakciou sa odvedie zo sústavy sálaním do okolia.

Zmena entalpie ΔH_1 je rovnaká ako v prípade a). Zmena entalpie ΔH_2 sa zníži v dôsledku odvodu tepla do okolia, t. j.

$$\Delta H_2 = \left[n_{A1} (\Delta_r h_{298}^0)_A X_{Af} \right] \cdot (1 - 0,3)$$

Konštanty pre ΔH_3 zostanú nezmenené. Hodnota zmeny entalpie však bude nižšia vzhľadom na to, že teplota plameňa bude nižšia ako v predchádzajúcom prípade. Neznámu teplotu T_3 vypočítame opäť z rovnice (b) po dosadení za lednotlivé čiastkové zmeny entalpií

$$F(T_3) = 2,2175 \cdot 10^{-9} \cdot T_3^4 - 6,1177 \cdot 10^{-6} \cdot T_3^3 + 2,1189 \cdot 10^{-3} \cdot T_3^2 - 29,95 \cdot T_3 + 44340,04 = 0$$

Hľadaný koren funkcie $F(T_3) = 0$ je $T_3 = 1352,3 \text{ K t. j. } 1079,2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Príklad 7.6: Vypočítajte aké teplo treba odvieť z reaktora pri oxidácii oxidu siričitého



Oxid siričitý vstupuje do reaktora pri teplote $550 \text{ }^\circ\text{C}$ v množstve $64,063 \text{ kg/min}$. Vzduch vstupuje do sústavy v 30 % prebytku teploty $0 \text{ }^\circ\text{C}$. Reakcia sa uskutočňuje pri teplote $450 \text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku $101,325 \text{ kPa}$. Konverzia oxidu siričitého je 80 %.

Riešenie: Látková bilancia oxidácie SO_2 na SO_3 je zapísaná v tab. 7.7.