

Автор: кандидат технических наук, профессор кафедры «Технология и товароведение продуктов питания» ФГБОУ ВПО «Госуниверситет-УНПК» Е.В. Климова.

Рецензент: доктор технических наук, доцент кафедры «Технология и товароведение продуктов питания» ФГБОУ ВПО «Госуниверситет-УНПК» Л.А. Самофалова.

Методические указания предназначены для студентов специальности 240902 «Пищевая биотехнология». Включают практические занятия по дисциплине «Общая химическая технология».

Редактор <Сафронова О.В.>

Технический редактор <Новикова Е.В.>

Федеральное государственное образовательное учреждение
Высшего профессионального образования
«Государственный университет – учебно-научно-
производственный комплекс»
Лицензия ИД №00670 от 05.01.2000 г.

Подписано к печати <дата>. Формат 60x84 1/16.
Уч. печ. л. <__>. Тираж <число> экз.
Заказ № <число>

Отпечатано с готового оригинал-макета
на полиграфической базе ОрелГТУ,
г. Орел, ул. Московская, 65.

© ФГБОУ ВПО «Госуниверситет-УНПК», 20

Содержание

Введение.....	4
Практическое занятие №1 Основные технологические показатели химического производства.....	5
Практическое занятие №2 Стехиометрические закономерности химического процесса и расчет его основных показателей (степень превращения, выход продукта, селективность).....	10
Практическое занятие №3 Термодинамика и кинетика в расчетах химических процессов.....	21
Практическое занятие №4 Расчеты гетерогенных химических процессов.....	34
Практическое занятие №5 Изотермические процессы в химических реакторах идеального смешения и вытеснения, непрерывного и периодического действия.....	44
Практическое занятие №6 Сравнение и выбор химических реакторов и их схем.....	55
Практическое занятие №7 Балансовые расчеты химико-технологических систем.....	62
Литература.....	78

Введение

Организация практической работы студентов по дисциплине «Общая химическая технология» предусматривает изучение теоретического материала в соответствии с приведенными в методических указаниях темами. В соответствии с учебным планом трудоемкость дисциплины составляет 136 часов, в том числе на практические занятия студентов отводится 14 часов.

Методические указания охватывают основные разделы учебной дисциплины «Общая химическая технология» - физико-химические основы химических процессов, химические процессы и реакторы, химико-технологические системы. В соответствии с общей направленностью курса основное внимание уделено расчетам процессов с химическими превращениями. Вначале предлагается расчет основных технологических показателей производства, используя данные по протекающим в нем химическим превращениям. Здесь же обращено внимание на культуру расчета - соблюдение размерностей и некоторые вопросы точности вычислений. Затем предлагается расчетный материал последовательно «от частного к общему»: физико-химические закономерности химических процессов, расчет химического реактора и системы реакторов, материальный и тепловой балансы химико-технологической системы и химического производства. Каждый раздел содержит краткие сведения о процессе и основные расчетные формулы, примеры расчетов и задачи для самостоятельного решения.

Практическое занятие №1 Основные технологические показатели химического производства

1 Цель занятия:

– освоить основные технологические показатели химического производства.

2 Общие теоретические сведения

2.1 Основные технологические показатели химического производства

Производительность или *мощность производства* (Π) определяет количество продукта, вырабатываемого в единицу времени, и обычно измеряется в тоннах в сутки (т/сут) или тысячах тонн в год (тыс.т/год), или килограммах в час (кг/ч).

Химическое производство работает 300-330 суток в году, т.е. за исключением времени на планово-предупредительные ремонты и возможные аварийные остановки. Таким образом,

$$\Pi[\text{т/сут}] = 0,3 \Pi [\text{тыс т/год}]$$

При расчете часовой производительности принимают, что производство работает 8000 ч в году, т. Е.

$$\Pi [\text{т/сут}] = \Pi [\text{тыс.т/год}] / 8.$$

Расходный коэффициент K определяет расходы сырья, воды, топлива, электроэнергии на единицу произведенной продукции:

$$K = \frac{G_{\text{вх}}}{G}$$

где $G_{\text{вх}}$ – затраты сырья, топлива, энергии при производстве продукта в количестве G .

Расходные коэффициенты могут измеряться в тоннах сырья на тонну продукта, в кубических метрах газа на тонну продукта, в киловатт-часах на тонну продукта и т. д. Расходный коэффициент отражает эффективность данной технологии по ресурсо- и энергосбережению по сырью и часто является определяющим показателем эффективности процесса.

Теоретический расходный коэффициент K_T учитывает стехиометрические соотношения, по которым происходит превращение исходных веществ в целевой продукт. Для этого используют стехио-

метрическое уравнение химического превращения

$$v_A A + v_B B + \dots = v_R R + v_S S + \dots$$

которое показывает, в каких соотношениях вещества вступают в химическое взаимодействие друг с другом.

Если превратилось N_A молей вещества А, то расходуется $N_A(v_B/v_A)$ молей вещества В и образуется $N_A(v_R/v_A)$ молей продукта R и $N_A(v_S/v_A)$ молей продукта S.

Практический расходный коэффициент учитывает производственные потери на всех стадиях процесса, а также побочные реакции, если они имеют место. Если $E_{пот}$ – потери продукта (в долях от расходуемого количества), то

$$\frac{E_{пр}}{E_0} = 1 + A_{об}$$

Выход продукта E от теоретической величины является показателем совершенства процесса и показывает отношение количества полученного продукта G к его теоретическому количеству $G_{теор}$, которое могло бы быть получено из этого же количества сырья при идеальной организации процесса:

$$A = \frac{G}{G_{теор}}$$

Величину $G_{теор}$ определяют или из равновесного превращения исходного вещества при условиях процесса или по полному превращению исходного сырья в продукт (исключается образование побочных продуктов).

В определении выхода продукта учитывается неполнота превращения потери исходного вещества.

2.2 Размерности величин в расчетах химико-технологических систем

После того, как определены структура химико-технологической системы (ХТС) – элементы к связи между ними, описание элементов (математические модели аппаратов или балансовые соотношения) и их состояние, параметры входных или выходных потоков (которые зависят от постановки задачи расчета), можно переходить к расчету состояния ХТС (параметров потоков).

Подготовка данных – важнейший этап вычислений, от которых зависит достоверность конечных результатов.

Размерность используемых величин должна быть проверена на

их «совместимость» в балансовых уравнениях – исходную информацию получают из разных источников с данными различной размерности. Материальный баланс чаще всего рассчитывают на расходы веществ в час, причем количества измеряют в килограммах (кг), тоннах (т), кубических метрах (m^3), молях. Для материального баланса удобно использовать размерность потоков в массовых величинах (кг/ч, г/мин, т/ч и т. д.). Показатели химической реакции традиционно измеряют в молях. Задаваемые концентрации могут быть, например, в процентах или долях, но «доля» бывает массовая, молярная или объемная. Численно они различаются.

Есть основной способ проверки правильности использования размерностей: подставить в балансовое уравнение на место используемых величин их размерности. Если все в порядке, то все слагаемые уравнения должны получиться одинаковой размерности. В противном случае в каждый член уравнения надо вводить пересчетные коэффициенты:

- десятичные приставки (кило-, деци-, милли- и др.);
- единицы измерения (тонна, килограмм, год, час, секунда);
- в виде физических и физико-химических констант (плотность ρ [г/л], молярная масса M [г/моль], молярный объем 22,4 [л/(г·моль)], стехиометрический коэффициенту [моль] и др.). Они имеются в справочной литературе.

Безразмерные величины следует подставлять в их первоначальной размерности: вместо [доля] – [л/л] или [кг/кг]. Указывать в размерности нужно фазовое состояние: [моль/(л·град)] или [кг/(л·град)] (индексы г, ж относятся соответственно к газовой и жидкой фазам).

Покажем это на примере смешения двух потоков газа и жидкости – в испарителе. Газ состоит из компонентов А и В (например, воздух, содержащий пары воды). В смеситель входят газовый поток объемом K_1 , [$m^3/ч$] и концентрацией вещества А (пары воды) в нем – C_1 [объемная доля] и жидкий поток в количестве K_2 [$m^3/ч$], содержащий только компонент А (вода в данном случае), который испаряется. Выходит поток объемом V с концентрацией вещества А, равной C . Их определение входит в составление материального баланса смесителя. Баланс по потокам в целом и компоненту А следующий:

$$V_1 + V_2 = V; \quad V_1 C_1 + V_2 = VC \quad (1.1)$$

Используем приведенные размерности входящих в эти уравнения величин и, подставив их в равенства (1.1), получим:

$$\begin{aligned} V_1 + V_2 &= V \\ \frac{[M^3/ч]}{[M^3/ч]} & \frac{[M^3/ч]}{[M^3/ч]} & \frac{[M^3/ч]}{[M^3/ч]} \\ V_1 C_1 + V_2 &= VC \\ \frac{[M^3/ч][кмоль/м^3]}{[M^3/ч]} & \frac{[M^3/ч]}{[M^3/ч]} & \frac{[M^3/ч][кмоль/м^3]}{[M^3/ч]} \end{aligned}$$

Во втором уравнении очевидно несоответствие размерности третьего члена с предыдущими. Но размерности двух первых членов и первого, и второго уравнений не совпадают, если более аккуратно записать размерности (указать фазовое состояние потока и наименование компонента, а также учитывать, что жидкость есть компонент А):

$$\begin{aligned} V_1 + V_2 &= V; \\ \frac{[M^3/ч]}{[M^3/ч]} & \frac{[M^3_{\text{ж}}/ч]}{[M^3/ч]} & \frac{[M^3/ч]}{[M^3/ч]} \\ V_1 C_1 + V_2 &= VC \\ \frac{[M^3/ч][кмоль_{\text{ж}}/м^3]}{[M^3/ч]} & \frac{[M^3_{\text{ж}}/ч]}{[M^3/ч]} & \frac{[M^3/ч][кмоль_{\text{ж}}/м^3]}{[M^3/ч]} \end{aligned}$$

Чтобы размерности совпадали, введем пересчитанные коэффициенты: плотность жидкости, состоящей из компонента А, $\gamma_{\text{ж}}[\text{кг}_{\text{ж}}/\text{м}^3_{\text{ж}}]$; молярную массу компонента А — $M_A[\text{кг}_A/\text{кмоль}_A]$ и его молярный объем в газообразном состоянии $22,4[\text{м}^3/\text{кмоль}_A]$.

Уравнение баланса и размерности их членов будут выглядеть следующим образом:

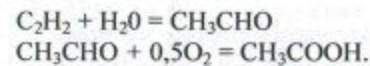
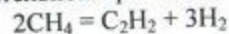
$$\begin{aligned} V_1 + V_2 (\gamma/M_A) \cdot 22,4 &= V; \\ \frac{[M^3/ч]}{[M^3/ч]} & \frac{[M^3_{\text{ж}}/ч]}{[M^3/ч]} \left(\frac{[\text{кг}_{\text{ж}}/\text{м}^3_{\text{ж}}]}{[\text{кг}_A/\text{кмоль}_A]} \right) \frac{[M^3/ч]}{[M^3/ч]} & \frac{[M^3/ч]}{[M^3/ч]} \\ V_1 C_1 + V_2 (\gamma/M_A) \cdot 22,4 &= VC; \\ \frac{[M^3/ч]}{[M^3/ч]} \frac{[\text{кмоль}_{\text{ж}}/м^3]}{[M^3/ч]} & \frac{[M^3_{\text{ж}}/ч]}{[M^3/ч]} \left(\frac{[\text{кг}_{\text{ж}}/\text{м}^3_{\text{ж}}]}{[\text{кг}_A/\text{кмоль}_A]} \right) \frac{[M^3/ч]}{[M^3/ч]} & \frac{[M^3/ч]}{[M^3/ч]} \frac{[\text{кмоль}_{\text{ж}}/м^3]}{[M^3/ч]} \end{aligned}$$

Здесь размерности всех членов в каждом уравнении после сокращения совпадают: $[M^3/ч]$ в первом и $[M^3/ч]$ во втором) и уравнения балансов представлены корректно.

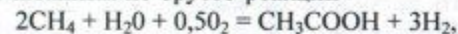
2.3 Пример расчетов основных технологических показателей химического производства

Рассчитать расходный коэффициент по природному газу, содержащему 97 % объемных долей метана, в производстве уксусной кислоты из ацетальдегида. Выход ацетиленов из метана $E_{\text{шт}} = 15\%$, выход ацетальдегида из ацетиленов $E_{\text{алд}} = 60\%$, а выход уксусной кислоты из ацетальдегида $E_{\text{ук}} = 90\%$. Молекулярные массы веществ $C_2H_2 - 26$; $CH_3CHO - 44$; $CH_3COOH - 60$; $CH_4 - 16$.

Решение. Уксусную кислоту получают многостадийным методом при последовательном протекании следующих реакций:



Теоретический расход метана на $G_{\text{ук}} = 1\text{ т}$ уксусной кислоты, рассчитанный по брутто-реакции



составит

$$\dot{E}_{\text{CH}_4, \text{теор}} = \frac{G_{\text{ук}} \gamma_{\text{CH}_4} M_{\text{CH}_4}}{\gamma_{\text{CH}_4} M_{\text{CH}_4}} = \frac{1 \cdot 2 \cdot 16}{1 \cdot 60} = 0,534 \text{ т метана/т уксусной кислоты.}$$

Находим практический расход метана (расходный коэффициент по метану K_{CH_4}) с учетом значений выходов по стадиям:

$$\dot{E}_{\text{CH}_4, \text{практ}} = \frac{\dot{E}_{\text{CH}_4, \text{теор}}}{\lambda_{\text{ж}} \lambda_{\text{алд}} \lambda_{\text{ук}}} = \frac{0,534}{0,15 \cdot 0,6 \cdot 0,90} = 6,59 \text{ т метана/т уксусной кислоты}$$

или

$$\frac{6,59 \cdot 1000 \cdot 22,4}{1 \text{ см}} = 9226 \text{ м}^3 \text{ метана/т уксусной кислоты.}$$

С учетом содержания метана в природном газе находим расходные коэффициенты природного газа:

$$\dot{E}_{\text{н. газ}} = \frac{\dot{E}_{\text{CH}_4, \text{практ}}}{N_{\text{CH}_4}} = \frac{6,59}{0,97} = 6,79 \text{ т природного газа/т уксусной кислоты}$$

или 9511 м^3 природного газа/т уксусной кислоты.

3. Задания для решения

3.1 Химический состав оконного (силикатного) стекла выражается формулой $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$, т. е. оно состоит из соды Na_2O , известняка CaO , песка SiO_2 . Рассчитать теоретические коэффициенты по сырью при производстве стекла, если сода содержит 93,8 % Na_2CO_3 , известняк — 90,5 % $CaCO_3$ и песок — 99,0% SiO_2 .

3.2 Сколько потребуется сульфата железа $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и хромового ангидрида CrO_3 для получения 1 т железохромового катализатора конверсии окиси углерода, имеющего состав: 90 % Fe_2O_3 ; 10 % Cr_2O_3 ?

3.3 Негашенная известь содержит 94 % CaO , 12 % CO_2 и 4,8 % примесей. Получается она обжигом известняка, содержащего 89 % $CaCO_3$. CO_2 в негашеной извести получается из-за наличия в ней карбонатов $CaCO_3$, количество которых определяет степень обжига известняка. Определить расходный коэффициент известняка на 1 т извести указанного состава и степень обжига известняка.

3.4 Рассчитать расход колчедана, содержащего 40 % S на 1 т H_2SO_4 , если потери S и сернистого ангидрида в производстве серной кислоты составляют 3 %, а степень абсорбции – 99%.

3.5 Рассчитать расходные коэффициенты в производстве технического карбида кальция $CaO + 3C = CaC_2 + CO$. Технический карбид кальция имеет следующий состав: 78 % CaC_2 , 15 % CaO , 3% C, прочие примеси – 4 %. Известь содержит 96,5 % CaO . В коксе содержится 4 % золы, 4 % летучих, 3 % влаги. Молекулярные массы: $CaC_2 - 64$, $CaO - 56$.

Практическое занятие №2

Стехиометрические закономерности химического процесса и расчет его основных показателей (степень превращения, выход продукта, селективность)

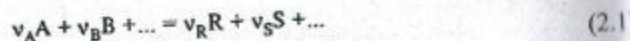
1 Цель занятия:

– освоить основные закономерности химического процесса и методику расчета его основных показателей (степень превращения, выход продукта, селективность)

2 Общие теоретические сведения

2.1 Расчетные формулы стехиометрии химических процессов

Изменение состава реагирующей смеси происходит в соответствии со стехиометрическими уравнениями реакций. *Стехиометрическое уравнение* показывает, в каком соотношении реагенты вступают во взаимодействие друг с другом, и имеет вид



Это уравнение показывает, что реагенты A, B расходуются, продукты R, S образуются в соответствии с их стехиометрическими коэффициентами v_A, v_B, v_R, v_S и т. д.

Отметим, что стехиометрическое уравнение – балансовое и может не соответствовать истинному направлению протекания химических превращений.

Обозначим: $N_{A0}, N_{B0}, N_{R0}, N_{S0}$ – первоначальные количества веществ A, B, R, S; N_A, N_B, N_R, N_S – их текущие количества к какому-то моменту времени.

В соответствии со стехиометрическим уравнением получим стехиометрическое балансовое соотношение

$$\frac{N_{A0} - N_A}{v_A} = \frac{N_{B0} - N_B}{v_B} = \frac{N_R - N_{R0}}{v_R} = \frac{N_S - N_{S0}}{v_S}, \quad (2.2)$$

где $(N_{A0} - N_A), (N_{B0} - N_B)$ – количества превратившихся веществ A и B; $(N_R - N_{R0}), (N_S - N_{S0})$ – количества образовавшихся продуктов R и S.

Уравнение (2.1) удобно представить в форме алгебраического уравнения

$$\sum v_i A_i = 0, \quad (2.3)$$

где v_i – стехиометрические коэффициенты, причем $v_i < 0$ для исходных веществ и $v_i > 0$ для продуктов; A_i – обозначения веществ, вступивших или образовавшихся в реакции.

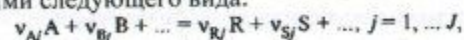
Тогда

$$\frac{N_i - N_{i0}}{v_i} = \text{const}, \quad (2.4)$$

где N_i и N_{i0} – количество /-го вещества соответственно после и до превращения.

Если превращение описывается одним стехиометрическим уравнением, такую реакцию в химической технологии называют *простой*.

Если превращение описывается несколькими стехиометрическими уравнениями и происходит образование целевого и побочных продуктов, такая реакция называется *сложной*. Сложная реакция состоит из нескольких частных реакций, описываемых стехиометрическими уравнениями следующего вида:



или

$$\sum v_{ij} A_i = 0, \quad (2.5)$$

где индекс j относится к j-й частной реакции.

В уравнении (2.5) стехиометрический коэффициент v_{ij} может быть равен нулю, если это вещество не участвует в данной реакции.

На основании стехиометрической количественной связи между реагентами можно рассчитать состав реакционной смеси в химическом превращении. Таким образом, стехиометрические уравнения служат основой для составления материального баланса, а на этой основе – расчета теплового баланса и основных технологических показателей.

Для расчета материального баланса необходимо использовать только *стехиометрические независимые* уравнения, т. е. такую систему уравнений, в которой ни одно из них не может быть получено линейной комбинацией других.

Базисная система стехиометрических уравнений, однозначно и полно описывающая процесс, должна содержать стехиометрически независимые уравнения, число которых:

для окислительно-восстановительных реакций

$$Y = B - \Xi;$$

для обменных реакций

$$Y = B - \Xi + 1,$$

где Y – число уравнений в базисной системе; B – число веществ (участников химического превращения); Ξ – число химических элементов, из которых состоят вещества.

Поскольку число уравнений Y меньше числа веществ B , то связь между количествами всех веществ определяется через степень превращения одного из исходных веществ – *ключевого компонента*, который находится в недостатке. Тогда можно ввести понятие степени превращения x_i этого компонента.

Степень превращения вещества – отношение количества превращенного вещества к его первоначальному количеству:

$$x_A = (N_{A0} - N_A) / N_{A0} \quad (2.6)$$

Используя определение степени превращения (2.6) и соотношение (2.4) между количествами превращенных компонентов, получим уравнения для расчета количества любого вещества в молях в реакционной смеси при протекании простой реакции:

$$N_i = N_{i0} - \nu_i / (\nu_A N_{A0} x_A).$$

Концентрация вещества C_i , молярные доли,

$$C_i = N_i / \sum N_p \quad (2.7)$$

где $\sum N_i$ – суммарное количество всех веществ, включая инерты (не участвующие в реакции).

Для простой газовой реакции

$$\sum N_i = \sum N_{i0} - \Delta v / (\nu_A N_{A0} x_A);$$

$$C_i = \frac{C_{i0} + \frac{\nu_i}{\nu_A} C_{A0} x_A}{1 + \frac{\Delta v}{\nu_A} C_{A0} x_A} \quad (2.8)$$

где $\Delta v = \sum \nu_i = \nu_R + \nu_S - \nu_A - \nu_B$ – изменение количества веществ в реакции.

Степень превращения из уравнения (2.8)

$$x_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}(1 + \frac{\Delta v}{\nu_A} C_A)} \quad (2.8a)$$

Если реакция протекает без изменения объема реакционной смеси или не происходит изменения общего количества реагирующих веществ, то степень превращения можно выразить через концентрации.

$$x_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}}.$$

Откуда

$$C_A = C_{A0}(1 - x_A);$$

$$C_i = C_{i0} - \frac{\nu_i}{\nu_A} C_{A0} x_A, \quad (2.9)$$

где C_{A0} , C_A – соответственно начальная и текущая концентрации вещества А; C_{i0} , C_i – соответственно начальная и текущая концентрации i -го вещества.

Стехиометрическое балансовое соотношение (2.2) можно записать так:

$$\frac{N_{A0}x_A}{v_A} = \frac{N_{B0}x_B}{v_B} = \dots \quad (2.9a)$$

Для количественной характеристики реакционной смеси используют различные способы выражения концентраций (табл. 2.1).

Таблица 2.1 – Способы выражения концентраций

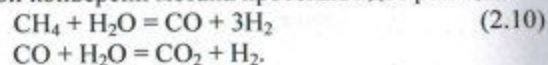
	N	C_i	n_i	C	γ_i	g_i	γ	P_i
N	1	$C_i V$	$C n_i V$	$C n_i V$	$\gamma_i V / M_i$	$\gamma g_i V / M_i$	$\gamma g_i V / M_i$	$P_i V / (RT)$
C_i	N_i / V	1	$C_i n_i$	$C_i n_i$	γ_i / M_i	$\gamma g_i / M_i$	$\gamma g_i / M_i$	$P_i / (RT)$
n_i	N_i / N	C_i / C	1	C_i / C	γ_i / M_i	$\gamma g_i / M_i$	–	P_i / P
$N_i / (n_i V)$	ΣC_i	–	1	$\Sigma \gamma_i / M_i$	$\gamma / \Sigma g_i / M_i$	$\gamma / \Sigma g_i / M_i$	$P_i / n_i (RT)$	
$M_i N_i / V$	$M_i C_i$	$M_i C_i n_i$	$M_i C_i n_i$	1	γg_i	γg_i	$P_i M_i / (RT)$	
g_i	$M_i N_i / \gamma V$	$M_i C_i / \Sigma M_i C_i$	$M_i n_i / \Sigma M_i n_i$	–	γ_i / γ	1	γ_i / γ	$\frac{P_i M_i}{\gamma RT}$
γ	$M_i N_i / g_i V$	$\Sigma M_i C_i$	$\Sigma M_i n_i$	$\Sigma M_i n_i$	$\Sigma \gamma_i$	–	1	$\frac{P_i M_i}{g_i RT}$
P_i	$N_i P / N$	$C_i RT$	$n_i P$	$C n_i RT$	$\frac{\gamma_i RT}{M_i}$	$\frac{\gamma g_i RT}{M_i}$	$\frac{\gamma g_i RT}{M_i}$	1

В этой таблице: N_i – количество i -го компонента смеси; n_i – молярная доля i -го компонента; M_i – молярная масса i -го компонента; g_i – массовая доля i -го компонента; γ_i – массовая концентрация (плотность) i -го компонента, кг/м³; $\gamma = \Sigma \gamma_i$ – плотность реакционной смеси, кг/м³; C_i – молярная концентрация i -го компонента, моль/м³; $C = \Sigma C_i$ – общая молярная концентрация, моль/м³; P_i – парциальное давление; V – объем реакционной смеси, м³.

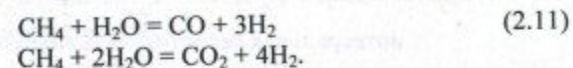
Приведем пример использования таблицы. Дано P_i . Определить g_i .

Решение. Данное P_i находим в верхней строке табл. 2.1. Коэффициент пересчета находится на пересечении вертикали под P и горизонтали напротив g_i . **Ответ:** $g_i = P_i M_i / (\gamma RT)$.

Сложную реакцию целесообразно представить такой системой стехиометрически независимых уравнений, чтобы в левой части каждого из них стояло одно и то же ключевое вещество. Это можно сделать линейными преобразованиями стехиометрических уравнений. Например, при паровой конверсии метана протекают две реакции:



Базисная система включает в себя два стехиометрических уравнения: $Y=B - Z = 5 - 3 = 2$. Ключевым компонентом является CH_4 , входящий только в первое стехиометрическое уравнение. Для балансовых расчетов удобней использовать такие два уравнения: первое – из представленной системы, и второе – сложением уравнений системы



Для каждого стехиометрического уравнения вводится степень превращения ключевого компонента как в j -й частной реакции x_{Aj} . Количество i -го вещества в реакционной смеси N_i при протекании сложной реакции рассчитывается по уравнению

$$N_i = N_{i0} + \Sigma (v_{ij} / v_{Nj}) N_{A0} x_{Nj}$$

Далее можно рассчитать концентрации, используя уравнение (2.7).

Другими показателями химического процесса являются выход продукта и интегральная селективность.

Выход продукта – это относительное количество исходного вещества, например А, превратившегося в этот продукт.

Для продукта R

$$E_R = (v_A / v_R) (N_R - N_{R0}) / N_{A0}$$

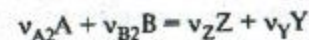
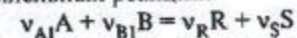
Для простой реакции

$$E_R = x_A$$

Для сложной реакции, когда возможно несколько направлений превращения исходного вещества, $E_R \neq x_A$, и для характеристики целевой реакции вводится понятие селективности.

Интегральная селективность по продукту – это отношение количества исходного вещества, превращенного в этот продукт, ко всему количеству превращенного реагента.

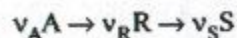
Так, для двух параллельных реакций:



интегральная селективность по продукту R (при $N_{R0} = 0$)

$$S_R = (v_A/v_R)N_R/(N_{A0} - N_A).$$

Для двух последовательных реакций



интегральная селективность по продукту R (при $N_{R0}=0$)

$$S_R = (v_A/v_R)(N_R)/(N_{A0} - N_A).$$

Уравнение, связывающее степень превращения исходного вещества, выход продукта и его интегральную селективность, имеет вид

$$E_R = S_R x_A.$$

Стехиометрические расчеты отражают изменение состава материальных потоков, которые происходят в реагирующей системе, и поэтому являются основой для составления материального и теплового балансов.

При химическом превращении изменяется энтальпия реагирующей системы:

$$v_A A + v_B B + \dots = v_R R + v_S S + \dots - \Delta H. \quad (2.12)$$

Уравнение (2.12) называют также *термохимическим уравнением*, которое показывает не только соотношение количеств веществ, вступивших во взаимодействие, но и количество выделившейся (или поглощенной) при этом теплоты. Если энтальпия уменьшается, то теплота выделяется. В технике часто используют понятие «теплота реакции» Q_p , причем $Q_p = -\Delta H$, так что

$$v_A A + v_B B + \dots = v_R R + v_S S + \dots + Q_p. \quad (2.13)$$

Если $Q_p > 0$ ($\Delta H < 0$) - реакция экзотермическая, $Q_p < 0$ ($\Delta H > 0$) - реакция эндотермическая. В справочниках тепловой эффект может быть представлен в двух видах:

- общим количеством теплоты, которое показывает, сколько теплоты выделится (поглотится), когда среагируют v_A молей вещества

A (или v_B молей вещества B, или образуется v_R молей вещества R) согласно уравнению (2.13);

- количеством теплоты, выделившейся при превращении 1 моль вещества A (кДж/моль A). Обозначим его Q_{pA} . Очевидно, $Q_p = v_A Q_{pA}$.

Количество выделившейся теплоты Q_p определяется количеством превращенного вещества ΔN_A :

$$Q_p = Q_{pA} \Delta N_A$$

или

$$Q_p = Q_{pA} N_{A0} x_A.$$

При протекании сложной реакции надо суммировать выделяющуюся теплоту всех частных реакций:

$$Q_p = \sum Q_{pAj} N_{A0j} x_{Aj}.$$

Изменение температуры ΔT реагирующей смеси определяется из уравнения $Q_p = V c_p \Delta T$.

2.2. Примеры расчета стехиометрических показателей химического процесса

Пример 2.2.1 Анализ показал, что апатито-нефелиновая руда содержит 21,35 % массовых долей P_2O_5 и 7,56 % массовых долей Al_2O_3 . Рассчитать отдельно содержание в руде апатита $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCl_2 \cdot 2CaP_2$ и нефелина $Na_2O \cdot K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$, если P_2O_5 связан в форме апатита, а Al_2O_3 - в форме нефелина. Молекулярные массы: $M_{ан} = 1197$, $M_{неф} = 498$, $M_{P_2O_5} = 142$, $M_{Al_2O_3} = 102$.

Решение. Подобные задачи часто встречаются при расчете материальных балансов производственных процессов, когда при известной химической формуле соединения сложного химического состава в качестве исходного данного продукта задается содержание полезного компонента в перерабатываемом сырье.

В соответствии с химической формулой на 1 моль апатита приходится 6 моль P_2O_5 . Поэтому 21,35 %-ному содержанию P_2O_5 будет соответствовать $21,35 M_{ан} / (6 M_{P_2O_5}) = 30$ %-ное содержание апатита в руде.

Аналогично найдем содержание в руде нефелина: $7,56 \frac{M_{\text{неф}}}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = 36,9\%$.

Пример 2.2.2 Какое количество растворов серной кислоты с концентрациями 92 % массовых долей и 48 % массовых долей по H_2SO_4 нужно смешать, чтобы получить 1000 кг 83 %-ной H_2SO_4 ?

Решение. Целесообразно составить балансы по всей массе веществ и компоненту (воде, серному ангидриду или моногидрату H_2SO_4). Баланс по всей массе веществ: $G_{92} + G_{48} = G_{83}$. Баланс по компоненту (моногидрату H_2SO_4): $G_{92} \cdot 0,92 + G_{48} \cdot 0,48 = G_{83} \cdot 0,83$.

Индекс при G указывает концентрацию кислоты. После подстановки в эти уравнения исходных данных получим: $G_{92} = 795,5$ кг и $G_{48} = 204,5$ кг.

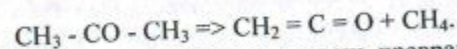
Пример 2.2.3 Определить степень превращения x_B и состав реакционной смеси для реакции $A + 2B = 2R + S$, если $x_A = 0,6$, $C_{\text{АО}} = 1$ моль/м³, $C_{\text{В0}} = 1,5$ кмоль/м³.

Решение. Степень превращения компонента В найдем из формулы (2.9а):

$$x_B = \frac{1}{1,51} \frac{2}{1} 0,6 = 0,8.$$

Состав реакционной смеси: $C_A = C_{\text{АО}}(1 - x_A) = 0,4$ кмоль/м³, $C_B = C_{\text{В0}}(1 - x_B) = 0,3$ кмоль/м³, $C_R = 2C_{\text{АО}} x_A = 1,2$ кмоль/м³, $C_S = C_{\text{АО}} x_A = 0,6$ кмоль/м³.

Пример 2.2.4 Кетен получают пиролизом ацетона согласно реакции



Рассчитать концентрацию кетена и степень превращения ацетона, если в конце процесса его содержание в реакционной смеси составляет 0,05 молярной доли.

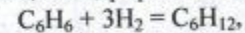
Решение. Реакция является газофазной, протекает с изменением количества вещества, поэтому для получения корректного результата следует воспользоваться соответствующими формулами. В соответствии с формулой (2.8а)

$$x_{\text{ац}} = \frac{C_{\text{ац0}} - C_{\text{ац}}}{C_{\text{ац0}} \left(1 + \frac{\Delta v}{v_{\text{ац}}} C_{\text{ац}} \right)} = 0,905.$$

Здесь $C_{\text{ац0}} = 1$ молярная доля, $C_{\text{ац}} = 0,05$ молярной доли, $\Delta v = 1$. Из формулы (2.8):

$$C_{\text{кет}} = \frac{C_{\text{ац0}} x_A}{1 + \frac{\Delta v}{v_{\text{ац}}} C_{\text{ац0}} x_{\text{ац}}} = 0,475 \text{ молярной доли.}$$

Пример 2.2.5 Для реакции гидрирования бензола



проводимой при мольном соотношении реагентов $\text{H}_2:\text{C}_6\text{H}_6 = 10:1$, степень превращения бензола $x_{\text{бенз}} = 0,95$. Рассчитать мольный состав смеси, если исходное количество бензола $N_{\text{О бенз}} = 10$ моль.

Решение. Содержание непрореагировавшего бензола в смеси

$$N_{\text{бенз}} = N_{\text{О бенз}} (1 - x_{\text{бенз}}) = 0,5 \text{ моль}$$

Степень превращения водорода

$$x_{\text{H}_2} = (3/1)(1/10)0,95 = 0,285;$$

Исходное количество водорода

$$N_{\text{H}_2,0} = 10N_{\text{бенз,0}} = 100 \text{ моль}$$

Содержание непрореагировавшего водорода в равновесной смеси

с

$$N_{\text{H}_2} = N_{\text{H}_2,0} (1 - x_{\text{H}_2}) = 71,5 \text{ моль}$$

Содержание циклогексана

$$N_{\text{цг}} = N_{\text{О бенз}} x_{\text{бенз}} = 9,5 \text{ моль}$$

Пример 2.2.6 Для параллельных реакций $2A \rightarrow R$ и $A \rightarrow 4S$, протекающих при постоянном объеме, определить степень превращения реагента А, выход и селективность по целевому продукту R, если по окончании реакции концентрации веществ, кмоль/м³: $C_A = 2$, $C_R = 3$, $C_S = 4$.

Решение. Для расчета показателей процесса необходимо рассчитать начальную концентрацию реагента А. Учитывая стехиометрию реакций, из балансового уравнения найдем, что на образование 3 кмоль продукта R требуется 6 кмоль вещества А, на образование 4 кмоль S – 0,25 кмоль вещества А. Таким образом, начальная концентрация

$$C_{\text{АО}} = 6 + 0,25 + 2 = 8,25 \text{ кмоль/м}^3,$$

степень превращения

$$x_A = (C_{\text{АО}} - C_A) / C_{\text{АО}} = 0,76;$$

выход продукта

$$E_R = v_A C_R / (v_R C_{AO}) = 0,73;$$

селективность

$$S_R = v_A C_R / [v_R (C_{AO} - C_A)] = 0,96.$$

3. Задания для решения

3.1 Аккумуляторную кислоту (концентрация H_2SO_4 92,5 %) нужно разбавить водой до содержания в ней 38 % H_2SO_4 . Сколько нужно взять воды для получения 180 кг разбавленной кислоты?

3.2 Сколько нужно взять купоросного масла (96% H_2SO_4) и серной кислоты с концентрацией H_2SO_4 64%, чтобы получить 2800 кг 83%-ной H_2SO_4 ?

3.3 Сколько нужно взять растворов поваренной соли с концентрациями 310 и 230 г/л, чтобы получить 250 л раствора с концентрацией 280 г/л?

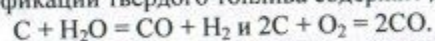
3.4 Азотную кислоту концентрацией 58% нужно разбавить водой до концентрации 46%. Сколько нужно взять воды, чтобы получить 2000 кг разбавленной кислоты?

3.5 Влажность 150 кг каменного угля при хранении на складе изменилась: а) с 8,4 до 3,9%; б) с 0,2 до 4 %. Как изменилась масса угля?

3.6 Влажность 200 кг серного колчедана при хранении на воздухе изменилась с 3 до 6% массовых долей. Как при этом изменилась масса колчедана?

3.7 Влажность 300 кг извести при хранении на воздухе изменилась с 2 до 5% массовых долей. Как при этом изменилась масса извести?

3.8 Определить расход бурого угля (70 % массовых долей C), водяного пара и воздуха для получения 1000 м³ генераторного газа, содержащего в объемных долях, %: CO – 40, H₂ – 18, N₂ – 42. Процесс газификации твердого топлива содержит две основные реакции:



3.9 Определить расходные коэффициенты в производстве технического карбида кальция, содержащего, массовые доли, %: CaC₂ – 85, CaO – 5, C – 3, примеси – остальное. Известь содержит 96,5% CaO, примеси – остальное. Содержание, массовые доли, % в коксе: золы – 4, летучих – 4, влаги – 3, остальное – углерод. Расчет вести на 1 т продукта. Реакция: CaO + 3C = CaC₂ + CO.

3.10 Рассчитать расходные коэффициенты при производстве 1 т фосфора разложением фосфоритного концентрата. Процесс описыва-

ется уравнением



Концентрат содержит 25% массовых долей P₂O₅, кокс – 94,5% массовых долей углерода, степень восстановления фосфора равна 0,85.

3.11 Рассчитать необходимый объем 68 %-ной H_2SO_4 для разложения 100 г апатитового концентрата, содержащего 39 % P₂O₅. Плотность H_2SO_4 (68 %) составляет 1,5874 г/см³. Реакция разложения $2Ca_3F(PO_4)_3 + 7H_2SO_4 = 3Ca(H_2PO_4)_2 + 7CaSO_4 + 2HF$.

3.12 Рассчитать состав шихты в производстве глинозема из боксита, соды и известняка методом спекания. Исходный боксит содержит, массовые доли, %: Al₂O₃ – 50; SiO₂ – 10; Fe₂O₃ – 20. Мольное отношение компонентов (модуль) в спеке:

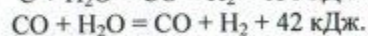
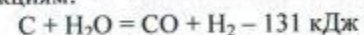
$M_1 = Na_2O/(SiO_2 + Fe_2O_3) = 1$; $M_2 = CaO/SiO_2 = 2$. Известняк содержит 90 % массовых долей CaCO₃, техническая сода – 96% массовых долей Na₂CO₃. Расчет вести на 1000 кг боксита.

3.13 Определить расходный коэффициент по техническому карбиду кальция в производстве ацетилена. В техническом продукте содержится 83 % CaC₂, а степень превращения CaC₂ в производстве равна 0,88.

3.14 Определить расход бурого угля (70 % массовых долей углерода), водяного пара и воздуха для получения 1000 м³ генераторного газа состава, объемные доли, %: CO – 40, H₂ – 18 и N₂ – 42. Процесс газификации протекает по реакциям:



3.15 Составить материальный баланс процесса газификации 1 т кокса, идущей по реакциям:



Практическое занятие №3

Термодинамика и кинетика в расчетах химических процессов

1 Цель занятия:

– освоить методику расчета термодинамических и кинетических показателей в химических процессах

2 Общие теоретические сведения

2.1 Расчетные формулы термодинамических процессов

Вероятность протекания реакции определяется знаком изменения изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса) ΔG при температуре T и давлении P :

при $\Delta G_{T,P} < 0$ протекание реакции возможно;

при $\Delta G_{T,P} > 0$ протекание реакции невозможно;

при $\Delta G_{T,P} = 0$ реакционная система находится в равновесии.

Величина $\Delta G_{T,P}$ связана с изменением стандартной энергии Гиббса ΔG_T^0 при $P = 9,81 \cdot 10^4$ Па) и константой равновесия реакции K_p уравнением

$$\Delta G_{T,P} = \Delta G_T^0 + RT \ln K_p. \quad (2.14)$$

Изменение стандартной энергии Гиббса ΔG_T^0 определяется через изменение стандартных величин энергии Гиббса образования веществ $(\Delta G^0)_{об}$ имеющихся в справочной литературе:

$$\Delta G_T^0 = \sum v_i (\Delta G^0)_{об, i} \quad (2.15)$$

Знак перед v_i берется в соответствии с общим видом стехиометрического уравнения (2.3). При равновесии $G_{T,P} = 0$ и $\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p$, что дает возможность рассчитать константу равновесия реакции в зависимости от температуры:

$$K_p = \exp[-\Delta G_T^0 / (RT)].$$

Учитывая, что $\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0$, можно получить уравнение изобары Вант-Гоффа

$$K_p = \exp[-\Delta H_T^0 / (RT)] \exp(S_T^0 / R),$$

где ΔH_T^0 , ΔS_T^0 – изменение соответственно энтальпии и энтропии реакции, которые рассчитываются через изменение энтальпии и энтропии образования веществ-участников реакции по формуле, ана-

логичной формуле (2.15).

Энергия Гиббса образования компонента $(\Delta G^0)_{об, j}$ определяется для стандартных условий каждого компонента, т. е. при $P = 9,8 \cdot 10^4$ Па. Соответственно ΔG_T^0 для реакции будет определено для смеси, в которой содержание каждого компонента отвечает стандартному условию – $P_i = 9,8 \cdot 10^4$ Па. Для смеси иного состава величины ΔG_T^0 и $G_{T,P}$ связаны соотношением

$$\Delta G_{T,P} = \Delta G_T^0 - \ln \frac{P_R^{v_R} P_S^{v_S}}{P_A^{v_A} P_B^{v_B}} \quad (2.16)$$

Из формул (2.14) и (2.16) для условий равновесия ($G_{T,P} = 0$) получим уравнение для расчета равновесного состава реакционной смеси

$$K_p = \frac{P_R^{v_R} P_S^{v_S}}{P_A^{v_A} P_B^{v_B}} \quad (2.17)$$

В уравнении (2.14) и, следовательно, в (2.17) K_p – величина безразмерная, а содержание компонентов P_i определяется относительно стандартного состояния. На практике используют абсолютные (размерные) величины содержания веществ в смеси и потому применяют следующие зависимости константы равновесия от равновесных концентраций для реакции

$$K_C = \left(\frac{C_R^{v_R} C_S^{v_S}}{C_A^{v_A} C_B^{v_B}} \right)_{равн} \quad (2.18)$$

и равновесных парциальных давлений компонентов

$$K_p = \left(\frac{P_R^{v_R} P_S^{v_S}}{P_A^{v_A} P_B^{v_B}} \right)_{равн} \quad (2.19)$$

Значения K_C и K_p имеют размерность, различаются между собой и связаны соотношением

$$K_C = K_p (RT)^{\Delta v},$$

$$\text{где } \Delta v = \sum v_{\text{prod}} - \sum v_{\text{reag}}$$

Если в реагирующей системе какое-либо вещество находится в твердом состоянии (гетерогенные реакции «газ—твердое»), его концентрацию принимают постоянной и обычно включают в константу равновесия. Например, в реакции сажеобразования $\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_{\text{тв}} + \text{H}_2\text{O}$ углерод (сажа) образуется в твердом состоянии, поэтому

$$K_p = \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}} \right)_{\text{равн}}$$

Зависимость константы равновесия от температуры выражают в виде

$$K_p = K_{p0} \exp[-\Delta H_p^0 / (RT)] = K_{p0} \exp[Q_p / (RT)],$$

где Q_p — тепловой эффект реакции.

Расчет равновесного состава реагирующей смеси рекомендуют проводить следующим образом.

Простая реакция. Заданы: исходный состав смеси P_{i0} (или C_{i0}) и температура T . Требуется определить равновесный состав $P_{i, \text{равн}}$.

Рассчитываем значение константы равновесия по уравнению (2.20). Данные для расчета берем из справочника. Размерность K_p зависит от размерности используемых концентраций.

Выражаем концентрации всех компонентов через степень превращения ключевого вещества [см. п. 2.1, уравнения (2.8) или (2.9)].

Подставляем выражения для концентраций в формулу (2.18) или (2.19) и получаем уравнение $K_p = f(x_A)$.

Решением этого уравнения находим равновесную степень превращения $x_{A, \text{равн}}$ и затем рассчитываем равновесные концентрации всех веществ по уравнению (2.8) или (2.9).

Сложная реакция. Заданы: количество веществ в смеси В, исходный состав смеси P_{i0} (или C_{i0}) и температура T . Требуется определить равновесный состав $K_{p, \text{равн}}$ ($C_{i, \text{равн}}$).

Определяем число стехиометрически независимых уравнений U и рассчитываем для них константы равновесия K_{pj} , где j — номер уравнения.

Выражаем концентрации всех компонентов через степень превращения ключевого вещества — [см. п. 2.1, уравнения (2.8), (2.7)].

Подставляем выражения для концентраций в уравнения равновесия (2.18) для всех реакций, получаем систему уравнений $K_{pj} = f(x_{A, \cdot})$, $j = 1, \dots, U$ и из ее решения рассчитываем $x_{A, j, \text{равн}}$ и равновесный состав смеси.

Обратим внимание на следующее. Системы стехиометрических уравнений для расчета равновесия [уравнения (2.17)] и состава смеси [уравнения (2.8)] могут не совпадать. Покажем это на примере конверсии метана. Ее представляют реакциями (2.10), для которых известны константы равновесия. Для расчета состава смеси используем более удобную систему стехиометрических уравнений (2.11). Из нее получаем зависимости концентраций всех компонентов от степеней превращения метана x_1 и x_2 по первому и второму уравнениям этой системы, как описано в п. 2.1 [формула (2.13)]. Концентрации подставляем в уравнения равновесия реакций (2.18). Рассчитав значения x_1 и x_2 в равновесной смеси, можно определить ее состав, используя опять стехиометрические уравнения (2.11).

Расчетные формулы гетерогенных процессов

В химической технологии различают скорость превращения вещества и скорость реакции.

Скорость превращения вещества W_i — количество i -го вещества, которое превращается в единицу времени в единице реакционного пространства:

$$W_i = \frac{\text{количество превращенного } i\text{-го вещества}}{\text{единица времени} \times \text{единица реакционного пространства}}$$

Реакционное пространство — область протекания реакции (объем или поверхность). Если вещество образуется, то $W_i > 0$, если расходуется, $W_i < 0$.

Так как количества веществ, участвующих в реакции, связаны между собой стехиометрическими соотношениями, то скорости их превращения находятся в зависимости

$$W_A / \nu_A = W_B / \nu_B = W_R / \nu_R = W_S / \nu_S = \text{const} = r.$$

Здесь знак ν , определен в соответствии с алгебраической формой записи химического уравнения (2.3).

Величину r определим как *скорость химической реакции*. Она равна абсолютному значению скорости превращения вещества, у которого стехиометрический коэффициенту $\nu_i = 1$.

Скорость превращения i -го вещества в сложной реакции

$$W_i = \sum \nu_j r_j$$

где r_j – скорость j -й частной реакции.

Кинетическое уравнение – функциональная зависимость скорости реакции или скорости превращения вещества от условий ее протекания (концентрации реагентов, температуры, давления):

$$r = r(T, C) = k(T)f(C),$$

где k – константа скорости реакции, зависящая только от температуры. Зависимость $k(T)$ определяется уравнением Аррениуса

$$k = k_0 \exp[-E/(RT)]$$

Размерность k определяется видом функциональной зависимости $f(C)$ и размерностью r .

Вид зависимости $f(C)$ определяется типом и механизмом реакции. Если $f(C)$ представлена степенной функцией, т. е. $f(C) = C^n$, то величину n называют *порядком реакции*. Его обычно определяют экспериментально, поэтому он может не совпадать со стехиометрическим коэффициентом.

Скорость обратимой реакции



записывается в виде разности скоростей прямой $r_{пр}$ и обратной $r_{об}$ реакций:

$$r = r_{пр} - r_{об} = k_1(T)f_1(C) - k_{-1}(T)f_2(C) = k_1(T)f_1(C)[1 - \Phi(C)/K_p]$$

где $K_p = k_1/k_{-1}$; $\Phi(C) = C_R^{\nu_R} C_S^{\nu_S} / (C_A^{\nu_A} C_B^{\nu_B})$.

Для сложных реакций вводится *дифференциальная селективность по продукту* (S'_R) – отношение скорости превращения исходного вещества в заданный продукт к общей скорости превращения исходного вещества:

$$S'_R = W_{A \rightarrow R} / W_A$$

где $W_{A \rightarrow R}$ – скорость превращения исходного вещества А в продукт R;

W_A – общая скорость превращения исходного вещества А.

Для простой реакции $S_R = S'_R = 1$.

Развитие реакций во времени описывается уравнением

$$dC/dt = W_f(C). \quad (2.21)$$

Простая необратимая реакция первого порядка, т.е. $r(C) = kC$, $dC/dt = -kC$ или $dx/dt = r(1-x)$. После интегрирования получим $x = 1 - e^{-kt}$.

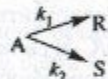
Для обратимой реакции первого порядка $A \rightleftharpoons R$ скорость реакции

$$r = k_1 C_A - k_{-1} C_R \text{ и } dx/dt = k_1(1-x) - k_{-1}x = k_1 - (k_1 + k_{-1})x.$$

Изменение степени превращения во времени

$$x = \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} e^{-(k_1 + k_{-1})t}$$

Параллельная реакция:



Изменение концентраций:

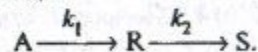
$$dC_A/dt = -(k_1 + k_2)C_A; \quad dC_R/dt = k_1 C_A; \quad dC_S/dt = k_2 C_A.$$

После интегрирования получим:

$$C_A = C_0 e^{-(k_1 + k_2)t}; \quad C_R = \frac{k_1}{k_1 + k_2} C_0 [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}].$$

$$C_S = \frac{k_2}{k_1 + k_2} C_0 [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}].$$

Последовательная реакция:



Изменение концентраций:

$$dC_A/dt = -k_1 C_A; \quad dC_R/dt = k_1 C_A - k_2 C_R; \quad dC_S/dt = k_2 C_R.$$

После интегрирования получим:

$$C_A = C_0 e^{-k_1 t}; \quad (2.22a)$$

$$C_R = \frac{k_1}{k_1 + k_2} C_0 [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}]; \quad (2.22b)$$

$$C_S = C_0 - C_A - C_R \quad (2.22n)$$

Максимальная концентрация целевого продукта R будет достигнута при условии $dC_R/dt = 0$. Используя решение (2.226), получим координаты точки максимума:

$$t_{\max} = \frac{\ln \frac{k_1}{k_2}}{k_1 - k_2}; \quad C_{R, \max} = C_{A0} \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{k_2}{k_1 - k_2}} \quad (2.23)$$

2.2 Примеры расчета термодинамических процессов

Пример 2.2.1. Определить влияние избытка водяного пара в исходной смеси на равновесную степень превращения этилена в обратимой реакции синтеза этанола $C_2H_4 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5OH$. Давление процесса $P = 3$ МПа, константа равновесия $K = 0,068$ МПа⁻¹, молярное соотношение $\lambda = H_2O/C_2H_4$ в исходной смеси составляет 1; 4; 9.

Решение. Уравнение удобно представить в общем виде: $A + B \rightleftharpoons R$, где $A - C_2H_4$, $B - H_2O$ и $R - C_2H_5OH$. Константа равновесия реакции $K_p = P_R/(P_A P_B)$ или $K_p = C_R/(C_A C_B P)$. Здесь $P_B, P_A, P_R, C_R, C_A, C_B$ – парциальные давления и концентрации в молярных долях компонентов реакции, P – общее давление процесса. Поскольку в реакции изменяется общее количество веществ, для расчета концентраций следует использовать уравнение (2.8):

$$C_A = \frac{C_{A0}(1 - x_p)}{1 - C_{A0}x_p}; \quad C_B = \frac{C_{A0}(\lambda - x_{\text{равн}})}{1 - C_{A0}x_{\text{равн}}}; \quad C_R = \frac{C_{A0}x_p}{1 - C_{A0}x_p}$$

Константу равновесия [см. уравнение (2.19)] выражаем через x_p :

$$K_p = \frac{x_p(1 - C_{A0}x_p)}{C_{A0}P(1 - x_p)(\lambda - x_{\text{равн}})}$$

В этих уравнениях C_{A0} – исходная концентрация этилена, равная для вариантов расчета соответственно 0,5; 0,2 и 0,1 молярной доли. После подстановки C_{A0} и λ , в эти уравнения из решения последнего (оно второго порядка относительно x_p) находим: $x_p = 0,08$ для $\lambda = 1$, $x_p = 0,17$ для $\lambda = 4$ и $x_p = 0,35$ для $\lambda = 9$.

Пример 2.2.2 Для окисления хлороводорода $4HCl + O_2 \rightleftharpoons 2Cl_2 + 2H_2O$ используется смесь, содержащая в объемных долях, %: $O_2 - 32,4$; $HCl - 67,6$. Реакция протекает при $P = 0,1$ МПа. К моменту равновесия в газе содержится 31,4 % объемной доли хлора. Рассчитать равновесную степень превращения кислорода, состав равновесной смеси и значение константы равновесия.

Решение. Реакция сопровождается изменением объема или количества вещества, поэтому для расчета равновесных концентраций веществ следует воспользоваться уравнением (2.8). При известной концентрации хлора $C_{Cl_2} = 0,314$ молярной доли найдем равновесную степень превращения кислорода x_p :

$$C_{Cl_2} = \frac{\nu_{Cl_2} C_{O_2,0} x_p}{1 + \frac{\Delta \nu}{\nu_{O_2}} C_{O_2,0} x_p}$$

откуда $x_p = 0,42$.

Равновесные концентрации остальных компонентов определим аналогично: $C_{O_2} = 0,22$, $C_{HCl} = 0,152$ и $C_{H_2O} = 0,314$. Константу равновесия найдем по уравнению (2.19):

$$K_p = \left(\frac{P_{Cl_2}^2 P_{H_2O}^2}{P_{HCl}^4 P_{O_2}} \right)_{\text{равн}} = 832 \text{ МПа}^{-1}$$

Примеры расчетов кинетических процессов

Пример 2.2.1 Протекает газофазная обратимая реакция $A \rightleftharpoons R$. В исходном состоянии компонент R отсутствует, а парциальное давление компонента A равно $1,275 \cdot 10^4$ Па. Через 10 мин парциальное давление компонента A стало $5,2 \cdot 10^3$ Па, а компонента R – $7,55 \cdot 10^3$ Па. Рассчитать значение парциального давления компонента A через 20 и 40 мин, если отношение $k_1/k_{-1} = 3$.

Решение. Скорость газофазной обратимой реакции или скорость превращения компонента A можно представить в виде

$$r = -W_A = -dP_A/dt = k_1 P_A - k_{-1} P_R$$

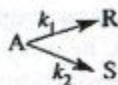
Выразив текущие парциальные давления P_A и P_R через степень превращения и P_{A0} , получим $dx/dt = K_1(1 - x_A - x_A/K_p)$. Интегрированное дифференциального уравнения дает выражение, позволяющее рассчитать K_1 :

$$[K_p/(K_p + 1)] \ln(1 - x_A - x_A/K_p) = -k_1 t.$$

Откуда $K_1 = 0,115 \text{ с}^{-1}$.

Используя полученное выражение, найдем $P_{A(20)} = 3,63 \cdot 10^3 \text{ Па}$ и $P_{A(40)} = 3,24 \cdot 10^3 \text{ Па}$.

Пример 2.2.2 При постоянной температуре протекает параллельная реакция



с константами скоростей $k_1 = 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и $k_2 = 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Перед началом реакции $C_{A0} = 3 \text{ кмоль/м}^3$, $C_{R0} = C_{S0} = 0$.

Определить скорость и степень превращения реагента А, а также селективность по продукту R в момент времени, равный 30 с.

Решение. Для решения задачи воспользуемся формулой (2.21).

Скорость превращения вещества А

$$-W_A = -dC_A/dt = (k_1 + k_2)C_A = (k_1 + k_2)C_{A0}e^{-(k_1 + k_2)t}$$

$$= 0,024 \text{ кмоль/(м}^3 \cdot \text{с)}.$$

Селективность по R

$$S_R = \frac{k_1 [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}]}{(k_1 + k_2)x_A}$$

Степень превращения вещества А

$$x_A = (C_{A0} - C_A)/C_{A0} = 1 - e^{-(k_1 + k_2)t} = 0,28.$$

Пример 2.2.3 Для последовательной реакции первого порядка $A \Rightarrow R \Rightarrow S$ с константами скоростей реакции $k_1 = 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и $k_2 = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ рассчитать максимальную производительность по продукту R, если перерабатывается $4,4 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{с}$ реакционной смеси, поступающей с концентрацией $C_{A0} = 1,5 \text{ кмоль/м}^3$. Какая при этом будет селективность по промежуточному продукту?

Решение. Максимальная производительность по продукту R будет достигнута при продолжительности реакции, соответствующей получению максимальной концентрации промежуточного продукта C_{Rmax} . Из формулы (2.23) находим $t_{max} = 523 \text{ с}$ и $C_{Rmax} = 0,27 \text{ кмоль/м}^3$. Максимальная производительность $G_{Rmax} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль/с}$, селективность $S_{Rmax} = C_{Rmax}/(C_{A0} - C_A) = 0,186$

3. Задания для решения

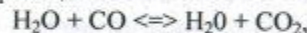
3.1 Вывести уравнение для расчета равновесной степени превращения реагента А по известной величине K_c для реакции $2A \Leftrightarrow R$.

3.2 Вывести уравнение для расчета равновесной степени превращения реагента А в газофазной реакции по известным значениям константы равновесия K и давления P в системе для реакции $A + B \Leftrightarrow R$.

3.3 Вывести уравнение для расчета равновесного состава компонентов реакции синтеза аммиака по известным значениям константы равновесия K_p и давления P в системе.

3.4 Рассчитать константу равновесия для реакции $CO_2 + C \Leftrightarrow CO$, если известно, что для углекислого газа величина $\Delta G^0 = -394572 \text{ Дж/моль}$ и для монооксида углерода $\Delta G^0 = -137334 \text{ Дж/моль}$.

3.5 Найти константы равновесия при температурах 500 и 2000 К для реакции



если $\Delta G_{500}^0 = -20,2$ и $\Delta G_{2000}^0 = 25,3 \text{ кДж/моль}$.

3.6 Рассчитать константу равновесия синтеза аммиака, если выход аммиака равен 0,15. Синтез проводится под давлением $3 \cdot 10^7 \text{ Па}$. Азотоводородная смесь поступает на синтез в соотношении 1:3.

3.7 Рассчитать константу равновесия синтеза хлористого водорода из водорода и хлора, если равновесная степень превращения по хлору равна 0,65. Синтез проводится под давлением $3 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Реакционная смесь взята в стехиометрическом соотношении.

3.8 Рассчитать константу равновесия и равновесные концентрации окисления диоксида серы на ванадиевом катализаторе, если кислорода в смеси находится в 2 раза больше, чем требуется по стехиометрии. Степень превращения диоксида серы равна 0,99. Процесс проводится под атмосферным давлением. Исходная концентрация SO_2 составляет 10% объемных долей.

3.9 Рассчитать константу равновесия и равновесные концентрации реакции восстановления диоксида углерода на графите, если степень превращения диоксида углерода равна 0,96. Процесс проводится под атмосферным давлением.

3.10 Константа равновесия реакции



равна четырем. Рассчитать равновесный состав реакционной смеси, если для реакции взяты 1 моль кислоты и 1,5 моль спирта.

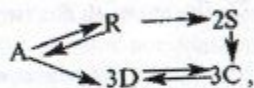
3.11 При проведении жидкофазной реакции в реакторе были получены следующие опытные данные:

t, мин	10	30	60	80	100
x	0,31	0,674	0,874	0,95	0,977

Определить порядок реакции.

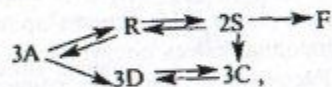
3.12 Дана реакция $2A + 3B = S + 4R + 2F$. Определить скорость расходования компонента B и скорость образования продуктов реакции, если скорость исчезновения компонента A составляет 5 моль в единицу времени на единицу объема.

3.13 Составить кинетическую модель сложной реакции



в которой все реакции протекают по механизму первого порядка.

3.14 Составить кинетическую модель сложной реакции



в которой все реакции протекают по механизму первого порядка.

3.15 Константа скорости реакции равна $0,025 \text{ с}^{-1}$. Исходная концентрация реагента составляет 1 кмоль/м^3 . Определить скорости реакции, протекающей в замкнутом объеме через 10, 20, 30, 40, 50 с.

3.16 Определить энергию активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса для константы скорости реакции, значения которой при температурах 273 и 293 К равны соответственно $2,46$ и $47,5 \text{ с}^{-1}$.

3.17 Определить энергию активации реакции, если при изменении температуры с 723 до 773 К ее скорость возрастает в 2,73 раза.

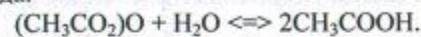
3.18 При температуре 748 К константа скорости реакции составляет $3,2 \cdot 10^5 \text{ ч}^{-1}$. Определить константу скорости при 793 К, если энергия активации реакции равна $87,9 \text{ кДж/моль}$.

3.19 Для реакции n-го порядка экспериментально получена зависимость концентрации реагента от времени проведения реакции:

t, мин	0	1	2	3	4	5
C, кмоль/м ³	2,00	0,96	0,63	0,47	0,39	0,31

Определить порядок реакции и вычислить константу скорости.

3.20 Выразить скорость реакции гидролиза уксусного ангидрида при его взаимодействии с водой как функцию степени превращения уксусного ангидрида:



Реакция проводится в большом избытке воды.

3.21 Для реакции второго порядка $2A \rightarrow R + S$ определить степень превращения и скорость реакции через 10, 30 и 50 с. Константа скорости равна $0,02 \text{ м}^3(\text{кмоль}\cdot\text{с})^{-1}$, начальная концентрация вещества A – 2 кмоль/м^3 .

3.22 Для обратимой реакции $2A \rightleftharpoons R$, протекающей в газовой фазе при постоянном давлении, выразить изменение степени превращения вещества dx_A/dt как функцию от степени превращения X_A . Прямая реакция второго порядка, обратная – первого.

3.23 Выразить скорость обратимой реакции $A \rightleftharpoons 2R$ как функцию степени превращения. Реакция протекает в газовой фазе при постоянном давлении.

3.24 Выразить скорость необратимой реакции как функцию степени превращения исходных веществ для гомогенной реакции взаимодействия гидроксида натрия с этилацетатом



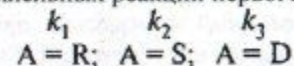
3.25 Для реакции «реагент A —» продукты реакции» проводят два эксперимента и получают следующие данные:

Эксперимент 1: $C_{A0} = 2000 \text{ моль/м}^3$, при $t_{0,5} = 1/8 \text{ ч}$ $C_A = C_{A0}/2$.

Эксперимент 2: $C_{A0} = 1000 \text{ моль/м}^3$, при $t_{0,5} = 1/2 \text{ ч}$ $C_A = C_{A0}/2$.

Здесь $t_{0,5}$ время, за которое концентрации компонента A уменьшаются наполовину. На основании этих данных определить порядок реакции.

3.26 Для трех параллельных реакций первого порядка



определить зависимости $C_i(t)$.

3.27 Дана обратимая реакция $\text{H}_2 + \text{J}_2 \rightleftharpoons 2\text{HJ}$. Определить время, необходимое для образования 1 моль HJ в реакторе вместимостью 1 л при температуре $550 \text{ }^\circ\text{C}$, если исходная смесь состоит из 2 моль водорода и 1 моль йода. При данной температуре константа скорости

прямой реакции равна $1,25 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с), а константа скорости обратной реакции $-0,25 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с).

Практическое занятие №4

Расчеты гетерогенных химических процессов

1 Цель занятия:

– освоить методику расчета гетерогенных химических процессов

2 Общие теоретические сведения

2.1 Расчетные формулы

В гетерогенных химических процессах исходные вещества и, в общем случае, продукты находятся в разных фазах. Химическая реакция протекает на границе раздела фаз, куда транспортируются реагенты из разных фаз, или в одной из фаз, куда переходят реагенты из другой фазы. В гетерогенном процессе проявляется взаимодействие химической реакции и процессов переноса. Концентрации реагентов известны в соответствующих фазах (измеряемые, наблюдаемые концентрации). В зоне протекания реакции концентрации реагентов, в общем случае, отличаются от измеряемых, т. е. имеет место некое распределение концентраций в объеме рассматриваемого гетерогенного химического процесса. Соответственно, скорость превращения веществ определяется составом реакционной смеси в зоне протекания. Поэтому при изучении гетерогенных химических процессов вводится понятие *наблюдаемая скорость превращения* W_K , которая зависит от наблюдаемых концентраций и параметров процесса переноса веществ между фазами и скорость которой выражается через наблюдаемые параметры.

Гетерогенный химический процесс является многостадийным, поэтому вводится понятие лимитирующей стадии.

Лимитирующая стадия – стадия, имеющая максимальную движущую силу или минимальную интенсивность процесса, определяемую коэффициентами (k – для химической реакции, β – для процесса массопереноса). В соответствии с определением, если лимитирующая стадия – химическая реакция, то режим кинетический, если массоперенос, то диффузионный.

В системе «газ(жидкость)–твердое вещество» уравнения баланса записываются для газообразного и твердого реагентов, для вещества А газовой фазы – как равенство скоростей этапов переноса и химической реакции, считая этот процесс установившимся во времени, для твердой фазы – как нестационарный процесс.

Выгорание твердой частицы – модель процесса «сжимающаяся сфера» (рис. 2.1):

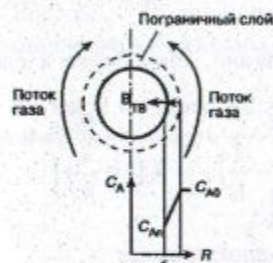
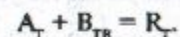


Рис. 2.1 – Схема процесса «сжимающаяся сфера» и распределение концентрации компонента газовой фазы

Если реакция первого порядка, то для вещества А в газовой фазе имеем

$$\begin{array}{l} \text{Этап I} \\ \beta(C_{A0} - C_{An}) = kC_{An} \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{Этап II} \\ \end{array} \quad (2.24)$$

Для вещества В в твердой фазе

$$\frac{dN_{ТВ}}{dt} = -kC_{An}S \quad \text{или} \quad C_{B0} \frac{dR}{dt} = -kC_{A0} \quad (2.25)$$

Начальные условия: $t = 0, R = R_0$.

Из уравнения (2.24) получаем концентрацию на поверхности частицы

$$C_{An} = \frac{\beta C_{A0}}{\beta + k} = \frac{C_{A0}}{1 + \beta/k}$$

Решение уравнения (2.25) определяет изменение размера частицы во времени:

$$R = R_0 - \frac{kC_{A0}t_p}{(1 + \beta/k)C_{B0}} \quad (2.26)$$

Время полного выгорания частицы t_n определяется из уравнения (2.26) при достижении $R = 0$:

$$t_n = \frac{(1 + k/\beta) C_{B0} R_0}{k C_{A0}}$$

Изменение относительного размера частицы и степени превращения во времени выражаются уравнениями:

$$\frac{R}{R_0} = 1 - \frac{t}{t_n}; \quad x_B = \left(1 - \frac{R}{R_0}\right)^3 = 1 - \left(1 - \frac{t}{t_n}\right)^3.$$

Наблюдаемая скорость реакции, отнесённая к единице объема твердого реагента,

$$W'_n(C) = \frac{3kC_{A0}}{R_0 \left(1 + \frac{k}{\beta}\right) \left(1 - \frac{t}{t_n}\right)} = \frac{3kC_{A0}}{R_0 \left(1 + \frac{k}{\beta}\right) \left(1 - x_B\right)^{1/3}}$$

Наблюдаемая скорость на одной частице

$$W_{n1} = \frac{4}{3} \pi R^3 W'_n(C) = \frac{4\pi R_0^3 k C_{A0}}{\left(1 + \frac{k}{\beta}\right)} (1 - x_B)^{2/3}.$$

Выгорание твердой частицы с образованием «золе» в виде твердого продукта – модель процесса «сжимающееся ядро» (рис. 2.2):



Для компонента А в газовой фазе при протекании реакции первого порядка имеем

$$\begin{array}{ccc} \text{Этап I} & \text{Этап II} & \text{Этап III} \\ \beta(C_0 - C_n) 4\pi R_0^2 & = & 4\pi R_n k C_{A0} \end{array} \quad (2.27)$$

Для твердого компонента В

$$\frac{dN_{TB}}{dt} = -kC_{An} \quad \text{или} \quad C_B \frac{dR}{dt} = -kC_{An}.$$

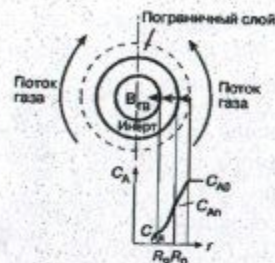


Рис. 2.2 – Схема процесса «сжимающееся ядро» и распределение концентрации газового компонента

Перенос компонента А в слое «золе» (этап II) характеризуется постоянством потока, т. е.

$$\frac{d}{dR} \left(D_A 4\pi R^2 \frac{dC_A}{dR} \right) = 0. \quad (2.28)$$

Граничные условия: при $R = R_0$ $C_A = C_{A0}$, при $R = R_n$ $C_A = C_{An}$. Решение уравнения (2.28) с указанными граничными условиями имеет вид

$$C_A = C_{An} + \frac{R_1}{R_0 - R_n} \left(1 - \frac{R_0}{R_n}\right) (C_{A0} - C_{An}).$$

Определив поток компонента А при $R = R_0$, получим

$$D_A 4\pi R_0^2 \frac{dC_A}{dR} \Big|_{R=R_0} = 4\pi R_0 D_A \frac{R_n}{R_0 - R_n} (C_{A0} - C_{An}).$$

Систему уравнений (2.27) можно записать в виде

$$\beta(C_0 - C_n) 4\pi R_0^2 = \frac{R_n D_A}{R_0 (R_0 - R_n)} (C_{An} - C_{A0}) = k C_{An} \left(\frac{R_n}{R_0} \right)^2 = \omega.$$

Здесь ω – скорость процесса, отнесенная к единице наружной поверхности.

Наблюдаемая скорость процесса превращения, отнесенная к единице объема твердого вещества,

$$W_H = 3\omega/R_0.$$

Из системы уравнений (2.27) можно получить зависимости:

- времени полного превращения t_n , при котором $R_n = 0$;
- изменения во времени размера частиц $R(t)$ или $R(t/t_n)$ и степени превращения твердого вещества $x_B(t)$ или $x_R(t/t_n)$;
- наблюдаемой скорости превращения от параметров процесса.

В общем виде решением системы (2.29) необходимо получить зависимость $C_{Aя} = C_{Aя}(\beta, D_A, k, R_0, C_{A0})$.

Частные случаи лимитирующих стадий:
кинетическая

$$C_{Aя} \approx C_{Aл} \approx C_{A0};$$

Таблица 2.2 – Расчетные формулы процесса «невзаимодействующее ядро»

Характеристика	Кинетический режим	Внутридиффузионный режим	Внешнедиффузионный режим
ω	$kC_0 \left(\frac{R_0}{R_0}\right)^2$	$\frac{R_0 D_A C_0}{R_0(R_0 - R_n)}$	βC_{A0}
t_n	$\frac{R_0 C_{B0}}{k C_{A0}}$	$\frac{R_0^2 C_{B0}}{6 D_A C_{A0}}$	$\frac{R_0 C_{B0}}{3 \beta C_{A0}}$
$\lambda(x_A)$	$t_n [1 - (1 - x_B)^{1/3}]$	$t_n [1 - 3(1 - x_B)^{2/3} + 2(1 - x_B)]$	$t_n x_A$
$\lambda(R)$	$t_n \left(1 - \frac{R}{R_0}\right)$	$t_n \left[1 - 3\left(\frac{R}{R_0}\right)^2 + 2\left(\frac{R}{R_0}\right)^3\right]$	$t_n \left[1 - \left(\frac{R}{R_0}\right)^3\right]$

внутридиффузионная

$$C_{Aя} \ll C_{Aл}, \quad C_{Aл} = C_{A0}, \quad C_{Aя} = 0;$$

внешнедиффузионная

$$C_{Aя} \ll C_{Aл}, \quad C_{Aл} \ll C_{A0}, \quad C_{Aя} = 0, \quad C_{Aл} = 0.$$

Расчетные формулы приведены в табл. 2.2.

2.2 Примеры расчета

Пример 2.2.1 Обжиг FeS_2 осуществляется в наклонном трубчатом реакторе. Частицы твердого вещества движутся в реакторе со

скоростью 8 см/с. Известно, что при данных условиях за 1 мин степень превращения FeS_2 составляет 75%.

Определить длину реактора, обеспечивающую 95 %-ную степень превращения исходного сырья, если обжиг проводится во внешней диффузионной области.

Решение. Длина реактора определится как произведение скорости движения частиц на время их пребывания, при котором степень превращения удовлетворяет заданной величине: $L = Ut$.

Используя зависимость $T = F(x_{TB})$ для внешнедиффузионной области проведения гетерогенных процессов при $t = t_n x_{TB}$ определяем t_n для экспериментальных данных и t для реактора:

$$t_n = \frac{t}{x_{TB}} = \frac{60}{0,75} = 80 \text{ с}; \quad t = t_n x_{TB} = 80 \cdot 0,95 = 76 \text{ с}.$$

Длина реактора $L = 8 \cdot 76 = 608 \text{ см} = 6,08 \text{ м}$.

Пример 2.2.2 Гранулированный колчедан подается в печь обжига с движущимся слоем колчедана. Фракционный состав колчедана следующий: 7 % массовых долей частицы с $R_0 = 3 \text{ мм}$; 10 % – частицы с $R_0 = 4 \text{ мм}$; 83% – частицы с $R_0 = 6 \text{ мм}$. Среднее время пребывания частиц в зоне реакции равно 6 мин, время полного сгорания частиц – соответственно 4 мин, 6 и 10 мин.

Определить среднюю степень превращения колчедана, если процесс лимитируется кинетической областью.

Решение. Степень превращения колчедана – величина аддитивная и определяется согласно уравнению

$$x_{TB} = \beta_1 x_{TB1} + \beta_2 x_{TB2} + \beta_3 x_{TB3}.$$

Находим степень превращения частиц различного размера из уравнения (см. табл. 2.2):

$$t = t_n [1 - (1 - x_{TB})^{1/3}].$$

Среднее время пребывания колчедана в зоне реакции больше времени полного превращения для частиц размером 3 мм и, следовательно, частицы данного размера полностью прореагируют и их степень превращения равна единице: $x_{TB1} = 1$.

Для частиц размером 4 мм время полного превращения равно среднему времени пребывания колчедана в зоне реакции и, следовательно, эти частицы тоже полностью прореагируют: $x_{TB2} = 1$.

Определяем степень превращения частиц размером 6 мм:

$$x_{тв3} = 1 - (1 - t/t_{п3})^3 = 1 - (1 - 6/10)^3 = 0,936.$$

Следовательно, средняя степень превращения колчедана

$$x_{тв} = 0,07 \cdot 1 + 0,10 \cdot 1 + 0,83 \cdot 0,936 = 0,94.$$

Пример 2.2.3 Твердые частицы размером 6 мм реагируют в потоке газа за 460 с на 70 %. Процесс протекает в кинетической области.

Какое должно быть время пребывания вещества в аналогичных условиях для достижения 95 %-ой степени превращения, если гранулометрический состав твердой смеси следующий: 20 % – частицы размером 2 мм, 70 % – частицы размером 4 мм и 10 % – частицы размером 6 мм?

Решение. Время полного превращения частиц размером 6 мм определяем из уравнения

$$t = t_n [1 - (1 - x_{тв})^{1/3}]:$$

$$t_n = \frac{t}{1 - (1 - x_{тв})^{1/3}} = \frac{460}{1 - (1 - 0,7)^{1/3}} = 1393 \text{ с.}$$

Время полного превращения частиц колчедана различного размера можно определить из соотношения $t_{п1}/t_{п2} = R_1/R_2$.

Таким образом, время полного превращения для частиц:

$$\text{размером 3 мм } t_{п1} = t_{п0} R_1 / R_0 = 1393 \cdot 2 / 6 = 464 \text{ с;}$$

$$\text{размером 4 мм } t_{п2} = t_{п0} R_2 / R_0 = 1393 \cdot 4 / 6 = 929 \text{ с;}$$

$$\text{размером 6 мм } t_{п3} = t_{п0} R_3 / R_0 = 1393 \cdot 6 / 6 = 1393 \text{ с.}$$

Исходя из условия задачи, степень превращения должна быть 95 %. Следовательно, частицы размером 2 и 4 мм должны прореагировать полностью. Вклад частиц размером 6 мм в общую степень превращения будет составлять:

$$\beta_3 x_{тв3} = x_{тв} - \beta_1 \cdot 1 - \beta_2 \cdot 1 = 0,95 - 0,2 - 0,7 = 0,05.$$

Степень превращения частиц $x_{тв3} = 0,05/0,1 = 0,5$ и время пребывания твердого вещества в реакторе

$$t = t_n [1 - (1 - x_{тв3})^{1/3}] = 1393 [1 - (1 - 0,5)^{1/3}] = 1218 \text{ с.}$$

3 Задачи для решения

3.1 Горение жидкого топлива протекает во внешнедиффузионной области. Топливо впрыскивается в камеру сгорания, образуя капли диаметром 0,1 мм, летящие со скоростью 1,5 м/с. Известно, что капля топлива диаметром 0,3 мм полностью сгорает в потоке такой же скорости за 2 с.

Какова длина участка пламени, в котором полностью сгорает топливо?

3.2 Гранулированный колчедан подается в печь обжига с движущимся слоем колчедана. Фракционный состав колчедана следующий: 10 % массовых долей частиц с $R_0 = 3$ мм; 20% массовых долей частиц с $R_0 = 4$ мм; 70% массовых долей частиц с $R_0 = 6$ мм. Среднее время пребывания частиц в зоне реакции равно 6 мин. Время полного сгорания частиц равно соответственно 3,5 мин, 5 и 8 мин.

Определить среднюю степень превращения колчедана, если процесс лимитируется:

- 1) химической реакцией;
- 2) внешней диффузией;
- 3) внутренней диффузией.

3.3 Обжиг ZnS проводится в наклонном вращающемся трубчатом реакторе. Частицы твердого вещества движутся в реакторе со скоростью 10 см/с. Известно, что при данных условиях за 1 мин степень превращения ZnS составляет 70 %.

Определить длину реактора, обеспечивающую 95 %-ную степень превращения исходного сырья, если обжиг проводится в кинетической области.

3.4 Твердые частицы размером 10 мм реагируют по реакции $A_r + B_r = R_r + S_r$ в потоке газа за 600 с на 80 %. Процесс протекает во внешнедиффузионной области.

Какое должно быть время пребывания вещества для достижения 95 %-ной степени превращения по твердому веществу, если гранулометрический состав твердой смеси следующий: 10 % – частицы размером 5 мм, 15 % – частицы размером 6 мм и 75 % – частицы размером 8 мм?

3.5 Гетерогенный процесс описывается реакцией $A_r + B_{тв} \rightarrow R_r + S_{тв}$, в котором твердые частицы размером 6 мм за 10 мин реагируют на 95 %. Процесс лимитируется внутренней диффузией.

Определить время для достижения той же степени превращения для частиц размером 10 мм.

3.6 Твердые частицы размером 6 мм реагируют по реакции $A_T + B_T = R_{Tb} + S_T$ в потоке газа за 400 с на 90 %. Процесс протекает в кинетической области.

Определить среднюю степень превращения твердого вещества за 360 с, если гранулометрический состав смеси следующий: 15 % – частицы размером 2 мм, 60 % – частицы размером 3 мм, 25 % – частицы размером 4 мм.

3.7 Гетерогенный процесс описывается реакцией $A_T + B_{Tb} \rightarrow R_T + S_{Tb}$ и лимитируется внешнедиффузионной областью. Твердые частицы размером 10 мм полностью реагируют за 15 мин. За время пребывания твердая часть реагирует на 80 %. При переводе процесса в кинетическую область время полного превращения частиц твердого вещества становится равным 12 мин, а при переводе его во внешнедиффузионную область – 10 мин.

Определить степень превращения твердого вещества в кинетической и внешнедиффузионной областях за аналогичное время пребывания.

3.8 Обжиг ZnS проводится в наклонном вращающемся трубчатом реакторе. Частицы твердого вещества движутся в реакторе со скоростью 10 см/с. Известно, что при данных условиях за 1 мин степень превращения ZnS составляет 70 %.

Определить длину реактора, обеспечивающую 95%-ную степень превращения исходного сырья, если обжиг проводится во внешнедиффузионной области.

3.9 Обжиг ZnS проводится в наклонном вращающемся трубчатом реакторе. Частицы твердого вещества движутся в реакторе со скоростью 10 см/с. Известно, что при данных условиях за 1 мин степень превращения ZnS составляет 70%.

Определить длину реактора, обеспечивающую 95 %-ную степень превращения исходного сырья, если обжиг проводится в внутридиффузионной области.

3.10 В реакторе с кипящим слоем осуществляется восстановление CO_2 на углероде. В реактор непрерывно подается свежий углерод, так чтобы объем твердого вещества оставался постоянным и равным $0,1 \text{ м}^3$. За 10 мин реакции размер частиц уменьшается в 2 раза.

Определить степень превращения по углероду на данный момент времени, время полного превращения углерода и среднюю массовую скорость подачи углерода в реактор, если насыпная плотность углерода 480 кг/м^3 .

3.11 Гетерогенный процесс описывается реакцией $A_T + B_{Tb} \rightarrow R_T + S_{Tb}$, в котором твердые частицы размером 12 мм за 20 мин реагируют на 75 % при лимитирующей стадии внутренней диффузии.

На сколько сократится время пребывания в зоне реакции той же степени превращения, если размер частиц уменьшить в 2 раза?

3.12 Твердые частицы размером 6 мм реагируют по реакции $A_T + B_T = R_{Tb} + S_T$ в потоке газа за 400 с на 80%. Процесс протекает во внешнедиффузионной области.

Какое должно быть время пребывания вещества в аналогичных условиях для достижения 90 %-ной степени превращения, если гранулометрический состав твердой смеси следующий: 40 % - частицы размером 2 мм, 50% — частицы размером 4 мм и 10% – частицы размером 6 мм?

3.13 Гетерогенный процесс описывается реакцией $A_T + B_{Tb} \rightarrow R_T$, в котором твердые частицы размером 6 мм имеют степень превращения 95%. Константа скорости реакции - 0,8 см/с, а коэффициент массоотдачи - 0,3 см/с. Концентрация реагента А в газовом потоке - 0,02 моль/л.

Рассчитать скорость превращения газового реагента, отнесенную к единице объема твердой фазы при заданной x_{max} .

3.14 В реакторе происходит процесс восстановления диоксида углерода на гранулах углерода размером 8 мм. Константа скорости реакции - 0,2 см/с, а коэффициент массоотдачи - 0,03 см/мин. При этом достигается степень превращения углерода равная 0,9.

Определить скорость превращения диоксида углерода, отнесенную к единице объема твердой фазы.

3.15 В реакторе осуществляется гетерогенный процесс, описываемый реакцией $A_x + B_{Tb} \rightarrow R_T$, в котором твердые частицы размером 10 мм имеют степень превращения 90 %. Константа скорости реакции - 0,6 см/с, коэффициент массоотдачи - 0,4 см/с. В качестве жидкой фазы используется серная кислота 80 %-ной концентрации, а в качестве твердой фазы - железо, плотность которого равна 7 г/см^3 . Концентрация $C_{A0} = 0,015 \text{ моль/л}$, $C_{B0} = 0,125 \text{ моль/л}$.

Рассчитать наблюдаемую скорость процесса, отнесенную к единице объема твердой фазы, если время пребывания частиц в зоне реакции равно 20 мин.

Практическое занятие №5

Изотермические процессы в химических реакторах идеального смешения и вытеснения, непрерывного и периодического действия

1 Цель занятия:

– освоить методику расчетов изотермических процессов в химических реакторах идеального смешения и вытеснения, непрерывного и периодического действия

2 Общие теоретические сведения

2.1 Расчетные формулы

Процессы, протекающие при постоянной температуре, называются изотермическими. При расчете изотермического процесса в химическом реакторе используются балансовые уравнения массы.

Проточный реактор идеального смешения (РИС-н). В проточном реакторе исходные вещества постоянно подаются в реактор, а продукты отводятся из него. Процесс протекает в стационарном состоянии. В режиме идеального смешения химический состав, температура, давление и другие параметры, характеризующие свойства реакционной массы, имеют одинаковые значения во всех точках реактора. Уравнение материального баланса для компонента А смеси имеет вид

$$V_0 C_{A0} - V_0 C_A = W_A(C) v_p$$

или

$$\frac{V_0 C_A - V_0 C_{A0}}{v_p} = W_A(C) \quad (3.1)$$

Если объем реакционной смеси не меняется в результате протекающей реакции, то уравнение (3.1) преобразуется к виду

$$\frac{C_A - C_{A0}}{\tau} = W_A(C)$$

или

$$C_{A0} \frac{x_A}{\tau} = -W_A(C) \quad (3.2)$$

где C_A – концентрация компонента А в смеси; τ – условное время пребывания в зоне реакции.

Условное время пребывания в зоне реакции

$$\tau = v_p / V_0 \quad (3.3)$$

Здесь используется объем смеси V_0 при нормальных условиях, потому условное время реакции не совпадает со средним временем пребывания, которое определяется уравнением, подобным (3.3), но объем потока берется при рабочих условиях.

В табл. 3.1 сведены расчетные уравнения для реактора непрерывного действия, работающего в режиме идеального смешения при проведении в нем простых обратимых и необратимых, а также сложных химических реакций (различные виды зависимостей $W_A(C)$, когда массовая плотность смеси остается постоянной).

Таблица 3.1 – Расчетные уравнения для реактора идеального смешения непрерывного действия

Реакция	Кинетическая модель $r(C)$	Расчетные уравнения
$A \rightarrow R$	kC_A	$\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{kC_A} = \frac{x_A}{k(1-x_A)}$ $C_A = \frac{C_{A0}}{1+k\tau}; x_A = \frac{k\tau}{1+k\tau}$
$A \rightarrow R$	kC_A^n ($n \neq 1$)	$\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{kC_A^n} = \frac{x_A}{kC_{A0}^{n-1}(1-x_A)^n}$
$A + B \rightarrow R$	$kC_A C_B$ ($C_{B0}/C_{A0} = b, C_{A0} \neq C_{B0}$)	$\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{kC_A(C_{B0} - C_{A0} + C_A)}$ $\tau = \frac{x_A}{kC_{A0}(1-x_A)(b-x_A)}$
$A \rightleftharpoons R$	$kC_A - k'C_R$ ($C_{R0} = 0$)	$\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{kC_A - k'(C_{A0} - C_A)}$ $\tau = \frac{x_A}{k - (k+k')x_A}$ $x_A = \frac{k\tau}{1+(k+k')\tau}$

При других кинетических зависимостях решение уравнения (3.2) возможно графически или с использованием ЭВМ.

Реактор идеального вытеснения (РИВ). Реакционная смесь

движется в режиме идеального вытеснения, если скорости всех элементов смеси в произвольном сечении реактора равны между собой (поршневой режим), т. е. отсутствует осевое перемешивание, а радиальное перемешивание считается идеальным.

Уравнение материального баланса для модели идеального вытеснения имеет вид

$$\frac{dN_A}{dv_p} = W_A, \quad \text{при } v_p = 0 \quad N_A = N_{A0}$$

Если объемный расход реакционной смеси V_0 – величина постоянная, тогда уравнение (3.3) можно преобразовать в следующее выражение:

$$\frac{dC_A}{d\tau} = W_A, \quad (3.4)$$

$$\text{при } \tau = 0 \quad C_A = C_{A0}. \quad (3.5)$$

Дифференциальное уравнение (3.4) с начальным условием (3.5) для некоторых видов простых химических реакций имеет аналитическое решение. В табл. 3.2 приведены решения уравнения (3.4) как расчетные формулы для реактора, работающего в режиме идеального вытеснения при проведении в нем необратимых химических реакций, когда реакционный объем остается в процессе реакции постоянным

Реактор идеального смешения периодического действия (РИС-п). Реакторы этого типа состоят из резервуара и смесительного устройства, где компоненты смеси могут хорошо перемешиваться и реагировать между собой в течение определенного периода времени. Очевидно, что протекающий в нем процесс – нестационарный, и уравнение материального баланса имеет вид

$$\frac{1}{v_p} \frac{dN_A}{d\tau} = W_A, \quad \text{при } \tau = 0 \quad N_A = N_{A0}. \quad (3.6)$$

Если объем реакционной смеси в процессе реакции остается постоянным, тогда уравнение (3.6) преобразовывается к следующему виду:

$$\frac{dC_A}{d\tau} = W_A, \quad \text{при } \tau = 0 \quad C_A = C_{A0}.$$

При замене условного времени пребывания реагентов τ в табл. 3.2 на время t можно использовать эту таблицу и при расчетах реакторов периодического действия.

Таблица 3.2 – Расчетные уравнения для реактора идеального вытеснения

Реакция	Кинетическая модель $r(C)$	Расчетные уравнения
$A \rightarrow R$	kC_A	$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{C_{A0}}{C_A} = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1-x_A}$ $C_A = C_{A0} \exp(-k\tau); x_A = 1 - \exp(-k\tau)$
$A \rightarrow R$ ($n \neq 1$)	kC_A^n	$\tau = \frac{C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n}}{k(n-1)}$ $\tau = \frac{C_{A0}^{1-n}}{k(n-1)} [(1-x_A)^{1-n} - 1]$
$A + B \rightarrow R$	$kC_A C_B$ ($C_{B0}/C_{A0} = b, C_{A0} \neq C_{B0}$)	$\tau = \frac{1}{k(C_{B0} - C_{A0})} \ln \frac{C_B C_{A0}}{C_{B0} C_A}$ $\tau = \frac{1}{kC_{A0}(b-1)} \ln \frac{b-x_A}{b(1-x_A)}$
$A \rightleftharpoons R$	$kC_A - k'C_R$ ($C_{R0} = 0$)	$C_A = \frac{k_1}{k_1 + k'} C_{A0} \left[\frac{k_1}{k'} + e^{-(k_1 + k'\tau)} \right]$ $x_A = \frac{k_1}{k_1 + k'} [1 - e^{-(k_1 + k'\tau)}]$
Реакция	Кинетическая модель $r(C)$	Расчетные уравнения
$A \rightarrow R \rightarrow S$	$k_1 C_A$ $k_1 C_A - k_2 C_R$ $k_2 C_R$	$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{C_{A0}}{C_A} = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1-x_A}$ $C_A = C_{A0} \exp(-k\tau); x_A = 1 - \exp(-k\tau)$ $C_R = \frac{k_1}{k_2 - k_1} C_{A0} (e^{-k_1 \tau} - e^{-k_2 \tau})$ $\tau_{R_{max}} = \frac{\ln \frac{k_1}{k_2}}{k_2 - k_1}$
$A \rightarrow R$ $A \rightarrow S$	$(k_1 + k_2) C_A$	$\tau = \frac{1}{k_1 + k_2} \ln \frac{C_{A0}}{C_A} = \frac{1}{k_1 + k_2} \ln \frac{1}{1-x_A}$ $C_A = C_{A0} \exp[-(k_1 + k_2)\tau]$ $x_A = 1 - \exp[-(k_1 + k_2)\tau]$ $C_R = \frac{k_1}{k_1 + k_2} C_{A0} (1 - e^{-(k_1 + k_2)\tau})$ $C_S = \frac{k_2}{k_1 + k_2} C_{A0} (1 - e^{-(k_1 + k_2)\tau})$

2.2 Примеры расчета

Пример 2.2.1 Проводится жидкофазная реакция первого порядка $A \rightarrow R$ с константой скорости равной $0,45 \text{ мин}^{-1}$. Объемный расход реагента составляет 30 л/мин .

Сравнить степень превращения вещества А, достигаемую в реакторе смешения и вытеснения объемом 150 л каждый.

Решение. Степень превращения исходного вещества для реакции первого порядка в реакторе смешения непрерывного действия определяется формулой $x_A = kt/(1 + kt)$ (см. табл. 3.1), а в реакторе вытеснения $-x_A = 1 - \exp(-kt)$ (см. табл. 3.2).

Рассчитываем время пребывания как отношение объема реактора к объемному расходу реагента. Поскольку объемы реактора смешения и вытеснения равны, время пребывания в обоих реакторах будет одинаковым:

$$\tau = v_p/V_0 = 150/30 = 5 \text{ мин.}$$

Определяем степень превращения в реакторе смешения:

$$x_A = \frac{kt}{1 + kt} = \frac{0,45 \cdot 5}{1 + 0,45 \cdot 5} = 0,69$$

Находим степень превращения в реакторе вытеснения:

$$x = 1 - \exp(-0,45 \cdot 5) = 0,89.$$

Следовательно, при проведении простой реакции в реакторе смешения и в реакторе вытеснения равных объемов степень превращения в реакторе вытеснения больше, чем в реакторе смешения. Реактор вытеснения более предпочтителен.

Пример 2.2.2 Жидкофазный процесс описывается простой реакцией первого порядка $A \rightarrow R$ с константой скорости равной $0,12 \text{ мин}^{-1}$. Концентрация вещества А в исходном потоке равна 3 кмоль/м^3 , требуемая степень превращения вещества А — $0,85$.

Определить, какое количество вещества А можно переработать за 1 ч в реакторе идеального смешения объемом $0,8 \text{ м}^3$.

Решение. Аналогичные задачи целесообразнее всего решать по предлагаемому алгоритму.

1. Записывается формула, по которой можно найти ответ на поставленный в задаче вопрос,

$$N_{A0} = V_0 C_{A0}$$

и выясняется, что известно, а что необходимо найти. В данной задаче C_{A0} известно, V_0 нужно найти.

2. Записывается формула, по которой можно рассчитать V_0 (из уравнения (3.3)),

$$V_0 = v_p/\tau$$

и вновь выясняется, что известно, а что необходимо найти. По условию задачи v_p известно, τ нужно найти.

3. Записывается базовое уравнение для реактора смешения, которое связывает изменение концентрации в реакторе, время пребывания и кинетическое уравнение реакции,

$$\frac{C_A - C_{A0}}{\tau} = W_A(C, T).$$

4. Записывается кинетическое уравнение реакции

$$W_A(C, T) = -kC_A.$$

5. Записывается значение C_A , выраженное через C_{A0} и степень превращения: $C_A = C_{A0}(1 - x_A)$.

После записи алгоритма расчета проводится численное вычисление всех значений, начиная с п. 5 и заканчивая п. 1:

$C_A = 3(1 - 0,85) = 0,45 \text{ кмоль/м}^3$. Решаем уравнение п. 3 относительно τ :

$$\tau = \frac{x_A}{k(1 - x_A)} = \frac{0,85}{0,12(1 - 0,85)} = 47,22 \text{ мин;}$$

$$V_0 = v_p/\tau = 0,8/47,22 = 0,0169 \text{ м}^3/\text{мин} = 1,014 \text{ м}^3/\text{ч};$$

$$N_{A0} = V_0 C_{A0} = 1,016 \cdot 3 = 3,048 \text{ кмоль/ч.}$$

Пример 2.2.3 Жидкофазная обратимая реакция второго порядка $2A \rightleftharpoons R + S$ имеет константу скорости прямой реакции $2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ и константу равновесия $K = 9$. Объемный расход вещества А с концентрацией $C_{A0} = 1,5 \text{ кмоль/м}^3$ равен $4,8 \text{ м}^3/\text{ч}$. Требуемая степень превращения вещества А составляет 80% равновесной.

Определить необходимый объем реактора идеального смешения для проведения данного процесса

Решение. Запишем алгоритм решения

Объем реактора определяем по уравнению (3.3)

$$v_p = V_0 \tau$$

Условное время пребывания τ находим из базового уравнения для реактора смешения

$$\frac{C_A - C_{A0}}{\tau} = W_A(C, T)$$

Кинетическое уравнение скорости превращения записываем согласно стехиометрическому уравнению

$$W_A(C, T) = -k_1 C_{A0}^2 (1 - x_A)^2 + k_{-1} C_R C_S$$

Концентрации продуктов R и S определяем согласно уравнению

$$C_R = C_S = \frac{1}{2} C_{A0} x_A$$

С учетом вышеизложенного выражаем τ из базового расчетного уравнения для РИС-н

$$\tau = \frac{x_A}{k_1 C_{A0} (1 - x_A)^2 - \frac{1}{4} k_{-1} C_{A0} x_A^2}$$

Константу скорости обратной реакции выражаем из K_p и константы скорости превращения вещества А по прямой реакции $k_{-1} = k_1 / K_p$, $k_1 = 0,22 \cdot 10^{-3}$

Степень превращения вещества А определяем согласно условию задачи $x_A = 0,8 x_{A \text{ равн}}$

Выражаем константу равновесия согласно уравнению (2.18)

$$K_p = \frac{C_{R \text{ равн}} C_{S \text{ равн}}}{(C_{A \text{ равн}})^2} = \frac{\left(\frac{1}{2} C_{A0} x_{A \text{ равн}}\right)^2}{(C_{A0} (1 - x_A))^2} = \frac{(x_{A \text{ равн}})^2}{4(1 - x_{A \text{ равн}})^2}$$

Решаем последнее уравнение относительно $x_{A \text{ равн}}$ $x_{A \text{ равн}} = 0,85$,

$$x_A = 0,8 x_{A \text{ равн}} = 0,68,$$

$$\tau = \frac{0,68}{2 \cdot 10^{-3} \cdot 1,5(1 - 0,68)^2 - 0,22 \cdot 10^{-3} \cdot 1,5 \cdot 0,68^2 \cdot \frac{1}{4}} = 0,7 \text{ ч};$$

$$V_p = V_0 \tau = 4,8 \cdot 0,7 = 3,36 \text{ м}^3.$$

Пример 2.2.4 Жидкофазный процесс, описываемый реакцией второго порядка типа $2A \rightarrow R$ с константой скорости равной $2,3 \text{ л/(моль·мин)}$, протекает в реакторе идеального смешения объемом $0,4 \text{ м}^3$. Объемный расход исходной смеси с концентрацией реагента $C_{A0} = 0,5 \text{ кмоль/м}^3$ равен $3,6 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Определить производительность реактора по продукту R и рассчитать объем реактора идеального вытеснения для полученной производительности.

Решение. Определим время пребывания в реакторе смешения:

$$\tau_{\text{pc}} = V_p / V_0 = (0,4/3,6) \cdot 60 = 6,7 \text{ мин.}$$

Из базового уравнения для реактора смешения

$$\frac{C_A - C_{A0}}{\tau} = W_A(C, T),$$

где $W_A(C, T) = -kC_A^2$, находим значение $C_A = 0,15 \text{ кмоль/м}^3$.

Рассчитываем степень превращения вещества А:

$$x_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = \frac{0,5 - 0,15}{0,5} = 0,7.$$

Находим производительность реактора смешения по продукту R:

$$N_R = V_0 C_{A0} x_A / \nu_A = 3,6 \cdot 0,5 \cdot 0,7 / 2 = 0,63 \text{ кмоль/ч.}$$

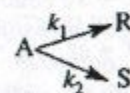
Рассчитываем время пребывания в реакторе идеального вытеснения (см. табл. 3.2) для достижения степени превращения такой же как в реакторе идеального смешения по формуле (см. табл. 3.1)

$$\tau_{\text{РИВ}} = \frac{x_A}{k C_{A0} (1 - x_A)} = \frac{0,7}{2,3 \cdot 0,5 \cdot (1 - 0,7)} = 2,03 \text{ мин.}$$

Определяем объем реактора вытеснения по формуле

$$V_{\text{РИВ}} = V_0 \tau_{\text{РИВ}} = (3,6 \cdot 2,03) \cdot 1000 / 60 = 121,8 \text{ л.}$$

Пример 2.2.5 Процесс описывается параллельной реакцией типа



с константами скоростей $k_1 = 0,28 \text{ л/(моль·мин)}$ и $k_2 = 0,12 \text{ л/(моль·мин)}$. Объемный поток с концентрацией вещества А $1,6 \text{ моль/м}^3$ равен 100 л/мин .

Определить объем реактора смешения и достигаемую степень превращения вещества А при условии, что производительность по продукту R составляет $4,8 \text{ кмоль/ч}$.

Решение. Производительность по продукту R составляет 4,8 кмоль/ч или 80 моль/мин. Следовательно, концентрация вещества R в выходном потоке будет равна производительности по веществу R, деленной на объемный поток реакционной смеси: $C_R = 80/100 = 0,8$ моль/л.

Скорость изменения концентрации вещества R в реакторе смешения

$$C_R/\tau = k_1 C_A^2 \text{ или } C_A^2 = C_R/(k_1 \tau).$$

Из базового уравнения для реактора смешения

$$\frac{C_A - C_{A0}}{\tau} = W_A(C, T),$$

где $W_A(C, T) = -(k_1 + k_2)C_A^2$, и с учетом полученного выражения для C_A^2 запишем:

$$C_A - C_{A0} = -(k_1 + k_2)\tau C_R/(\tau k_1) \text{ или } C_A - C_{A0} = -(k_1 + k_2)C_R/k_1.$$

Следовательно,

$$C_A = C_{A0} - (k_1 + k_2)C_R/k_1 = 1,6 - (0,28 + 0,12) \cdot 0,8/0,28 = 0,46 \text{ моль/л};$$

$$x_A = (C_{A0} - C_A)/C_{A0} = (1,6 - 0,46)/1,6 = 0,7.$$

Базовое уравнение для реактора смешения решаем относительно τ :

$$\tau = \frac{C_A - C_{A0}}{-(k_1 + k_2)C_A^2} = \frac{0,46 - 1,6}{-(0,28 + 0,12) \cdot 0,46^2} = 13,5 \text{ мин.}$$

Определяем объем реактора:

$$V_p = V_0 \tau = 100 \cdot 13,5 = 1350 \text{ л.}$$

Пример 2.2.6 Жидкофазный процесс описывается сложной реакцией типа $A \rightarrow R \rightarrow S$ с константами скоростей $k_1 = 5 \text{ мин}^{-1}$ и $k_2 = 1,8 \text{ мин}^{-1}$. Исходная концентрация вещества A равна 4,8 моль/л. Объемный расход смеси составляет $18 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Рассчитать объем реактора смешения для получения максимального количества продукта R, селективность и производительность по продукту R.

Решение. График изменения концентрации промежуточного продукта R от времени проведения указанной реакции имеет максимум. Для получения максимального количества продукта R необходимо выводить реакционную массу из реакционной зоны в момент, когда концентрация вещества R максимальна, что соответствует оптимальному времени пребывания в реакционной зоне.

Для определения оптимального времени пребывания необходимо найти функцию $C_R = f(\tau)$, взять производную по τ , приравнять ее нулю: $f'(\tau) = 0$ и решить относительно τ .

Из базового уравнения для реактора смешения для продукта R

$$\frac{C_R + C_{R0}}{\tau} = W_R(C, T),$$

где $W_R(C, T) = k_1 C_A - k_2 C_R$, и при условии, что $C_{R0} = 0$, получаем

$$C_R = \frac{k_1 \tau C_{A0}}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)}.$$

Оптимальное время пребывания реакционной массы в зоне реакции определяется формулой (см. табл. 3.1)

$$\tau_{\text{опт}} = \frac{1}{\sqrt{k_1 k_2}} = \frac{1}{\sqrt{5 \cdot 1,8}} = 0,33 \text{ мин.}$$

Рассчитываем степень превращения вещества A по формуле (см. табл. 3.1)

$$x_A = \frac{k_1 \tau}{1 + k_1 \tau} = \frac{5 \cdot 0,33}{1 + 5 \cdot 0,33} = 0,62.$$

$$C_R = \frac{k_1 \tau_{\text{опт}} C_{A0}}{(1 + k_1 \tau_{\text{опт}})(1 + k_2 \tau_{\text{опт}})} = \frac{5 \cdot 0,33 \cdot 4,8}{(1 + 5 \cdot 0,33)(1 + 1,8 \cdot 0,33)} = 1,86 \text{ моль/л.}$$

Находим производительность по продукту R:

$$N_R = V_0 C_R = 18 \cdot 1,86 = 33,48 \text{ кмоль/ч.}$$

Рассчитываем объем реактора смешения:

$$V_{\text{РИС}} = V_0 \tau_{\text{опт}} = 18 \cdot 0,33 \cdot 1000/60 = 99 \text{ л.}$$

Определяем селективность по продукту R:

$$S_R = \frac{N_R}{N_{A0} x_A} = \frac{33,48}{18 \cdot 4,8 \cdot 0,62} = 0,625.$$

3 Задачи для решения

3.1 Проводится жидкофазная реакция первого порядка $A \rightarrow R$. Константа скорости реакции равна $0,45 \text{ мин}^{-1}$. Объемный расход реагента составляет 30 л/мин.

Определить степень превращения вещества A в реакторах РИС-н и РИВ объемом 150 л каждый.

3.2 Жидкофазная обратимая реакция $2A \rightleftharpoons R$ проводится в РИС-н объемом $2,6 \text{ м}^3$. Константа скорости прямой реакции $k_1 = 31,4 \text{ м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{мин})$, обратной - $k_2 = 2 \text{ мин}^{-1}$. Концентрация исходного вещества $0,6 \text{ моль/л}$. Требуемая степень превращения $x_A = 0,8$. Определить производительность реактора по продукту R .

3.3 В реакторе протекает реакция второго порядка $2A \rightarrow R$ с константой скорости реакции равной $2,8 \cdot 10^{-1} \text{ л}/(\text{моль}\cdot\text{с})$. Начальная концентрация вещества A на входе в реактор равна $0,85 \text{ моль/л}$, степень превращения вещества $A - 0,9$.

Определить, какое количество вещества A можно переработать в РИС-н объемом 2 м^3 и в РИВ объемом $0,6 \text{ м}^3$.

3.4 Жидкофазная обратимая реакция второго порядка $A + B = R + S$ проводится в реакторе идеального смешения объемом 40 л. Константа скорости прямой реакции $k_1 = 1,8 \text{ л}/(\text{моль}\cdot\text{мин})$, обратной - $k_2 = 0,8 \text{ л}/(\text{моль}\cdot\text{мин})$. Вещества A и B подаются отдельно в стехиометрическом соотношении. Концентрации веществ в индивидуальных потоках равны $0,5 \text{ моль/л}$.

Определить, какое количество веществ A и B перерабатывается за 1 ч, если степень превращения вещества A составляет $0,85$ от равновесной.

3.5 В жидкофазном процессе протекает реакция второго порядка $2A \rightarrow R$ с константой скорости реакции равной $2,3 \text{ л}/(\text{моль}\cdot\text{мин})$. Объемный расход смеси с концентрацией исходного реагента $C_{A0} = 0,5 \text{ кмоль/м}^3$ равен $3,6 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Определить производительность РИС-н объемом $0,4 \text{ м}^3$ по продукту R . Рассчитать объем РИВ для полученной производительности.

3.6 В реакторе периодического действия при проведении реакции получены следующие результаты:

Время, с	20	40	80	120	180
x_A	0,1	0,2	0,4	0,6	0,9

Используя данные результаты, сравнить эффективность РИВ и РИС-н для степени превращения $0,8$.

3.7 Жидкофазный процесс, описываемый реакцией первого по-

рядка $A \rightarrow R$, проводится в реакторе идеального смешения, время пребывания в котором составляет 360 с. Объемный расход исходного вещества равен $4 \text{ м}^3/\text{ч}$. Концентрация вещества A $C_{A0} = 2 \text{ кмоль/м}^3$.

Рассчитать производительность по продукту R , если известно, что за 120 с в реакторе периодического действия в продукт превращается 40 % исходного вещества.

3.8 Жидкофазный процесс описывается простой реакцией первого порядка $A \rightarrow R$ с константой скорости реакции $k = 0,45 \text{ мин}^{-1}$. Объемный расход вещества A составляет 30 л/мин.

Определить степени превращения вещества A в РИС-н и РИВ объемом по 145 л.

Практическое занятие №6

Сравнение и выбор химических реакторов и их схем

1 Цель занятия:

– освоить методику сравнения и выбора химических реакторов и их схем (параллельных и последовательных)

2 Общие теоретические сведения

2.1 Расчетные формулы

Каскад реакторов идеального смешения (РИС-к). Каскад реакторов - ряд n проточных реакторов, соединенных последовательно и работающих в режиме идеального смешения. Состав реакционной смеси будет изменяться по мере перехода от одного реактора к другому, причем в каждом реакторе параметры процесса не будут меняться во времени и будут постоянными по всему реакционному объему. Технологические параметры реакционной смеси (концентрация, температура, давление и др.) на выходе одного реактора равны соответственно параметрам на входе последующего реактора. Каскад реакторов можно рассчитать аналитическим и графическим методами.

Аналитический метод возможен только в случае, когда протекает необратимая реакция первого или второго порядка.

Предположим, что в каскаде реакторов протекает изотермическая реакция первого порядка при постоянной массовой плотности. Тогда концентрация реагента A на выходе из первого реактора

$$C_{A1} = \frac{C_{A0}}{1 + k\tau_1}$$

Концентрация на выходе из второго реактора

$$C_{A2} = \frac{C_{A1}}{1 + k\tau_2} = \frac{C_{A0}}{(1 + k\tau_1)(1 + k\tau_2)}$$

Таким образом, для концентрации на выходе из последнего реактора каскада C_{Am} будем иметь следующее рекуррентное выражение:

$$C_{Am} = \frac{C_{A(m-1)}}{1 + k\tau_m} = \frac{C_{A0}}{\prod_{i=1}^m (1 + k\tau_i)} \quad (4.1)$$

Когда реакционные объемы равны, уравнение принимает следующий вид:

$$C_{Am} = C_{A0} / (1 + k\tau / m)^m \quad (4.2)$$

Здесь величина τ определяется по полному объему всех m реакторов.

Если в каскаде реакторов одинакового объема протекает изотермическая реакция второго порядка, то воспользовавшись теми же соотношениями, что и для реакции первого порядка, можно получить следующее рекуррентное соотношение:

$$C_{Am} = \frac{1}{2k\tau_m} \left(-1 + \sqrt{-1 + 2\sqrt{-1 + 2\sqrt{1 + 4k\tau_m C_{A0}}}} \right)^m, \quad \tau_m = \tau / m \quad (4.3)$$

Уравнения (4.1)-(4.3) позволяют определить объем каскада реакторов или их число, если известны остальные параметры процесса.

В основе *графического метода* лежит графическое решение уравнения:

$$W_A(C_i) = -\frac{C_{A_i}}{\tau_i} + \frac{C_{A_{i-1}}}{\tau_i} \quad (4.4)$$

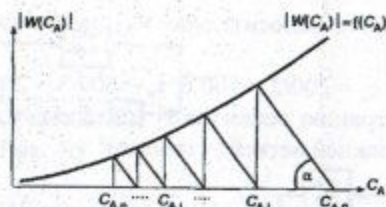


Рис. 4.1 – Зависимость скорости превращения W_A от концентрации C_A в каскаде реакторов идеального смешения, $\text{tg} \alpha = -1/\tau$

получаемого из описания процесса в проточном реакторе идеального смешения (см. п. 3.1.1), где $W_A(C)$ – кинетическое уравнение скорости превращения вещества.

Зависимость $W_A(C)$ – возрастающая функция, а правая часть уравнения (4.4) дает линейную зависимость с тангенсом угла наклона $\alpha_1 = -1/\tau_1$ (рис. 4.1). Пересечение этих зависимостей дает значение концентрации на выходе из реактора. Задавая C_{A0} , определяют C_{A1} . Затем, задаваясь полученным значением C_{A1} находят концентрацию C_{A2} в следующем реакторе. Расчет повторяется столько раз, сколько реакторов в каскаде.

2.2 Примеры расчета

Пример 2.2.1 Процесс описывается реакцией типа $A \rightarrow 2R$ и осуществляется в установке из трех реакторов смешения (рис. 4.2).

Объемы реакторов $v_1 = 0,2 \text{ м}^3$, $v_2 = 0,2 \text{ м}^3$, $v_3 = 0,6 \text{ м}^3$. Константа скорости реакции равна $0,02 \text{ с}^{-1}$. Объемный расход составляет $18 \text{ м}^3/\text{ч}$, концентрация исходного вещества A – $2,6 \text{ кмоль}/\text{м}^3$. Время пребывания в обеих ветвях установки одинаковое.

Определить производительность установки по продукту R .

Решение. Производительность установки по продукту R складывается из производительностей верхней и нижней ветвей:

$$N_R = N_{R,1} + N_{R,2} = 2V_{01}C_{A0}x_{A,1} + 2V_{02}C_{A0}x_{A,2}$$

По условию задачи $\tau_b = \tau_1 + \tau_2$ или $v_1/V_{01} + v_2/V_{01} = 2v_1/V_{01}$, но $\tau_b = \tau_n$ и можно записать

$$\frac{2v_1}{V_{01}} = \frac{v_2}{V_{02}} \quad \text{или} \quad \frac{2v_1}{V_{01}} = \frac{v_2}{V_0 - V_{01}} \quad \text{или} \quad \frac{2 \cdot 200}{V_{01}} = \frac{600}{V_0 - V_{01}}$$

Решая это уравнение относительно V_{01} , получаем: $V_{01} = 2$ л/с, $V_{02} = 3$ л/с.

Определяем: $\tau_1 = \tau_2 = 200/2 = 100$ с; $\tau_n = 600/3 = 200$ с.

Находим концентрацию вещества А и степень превращения на выходе из верхней и нижней ветвей установки:

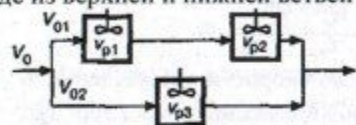


Рис 4.2 – К примеру 2.2.1

$$C_{A,1} = \frac{C_{A0}}{(1+k\tau)^2} = \frac{2,6}{(1+0,02 \cdot 100)^2} = 0,288 \text{ кмоль/м}^3;$$

$$x_{A,1} = \frac{C_{A0} - C_{A1}}{C_{A0}} = \frac{2,6 - 0,288}{2,6} = 0,89;$$

$$C_{A,2} = \frac{C_{A0}}{(1-k\tau_n)} = \frac{2,6}{1+0,02 \cdot 200} = 0,52 \text{ кмоль/м}^3;$$

$$x_{A,2} = \frac{C_{A0} - C_{A2}}{C_{A0}} = \frac{2,6 - 0,52}{2,6} = 0,8.$$

Определяем производительность по продукту R:

$$N_R = 2V_{01}C_{A0}x_{A,1} + 2V_{02}C_{A0}x_{A,2} = 2 \cdot 2 \cdot 2,6 \cdot 0,89 + 2 \cdot 10 \cdot 8 \cdot 2,6 \cdot 0,8 = 78,25 \text{ кмоль/ч.}$$

Пример 2.2.2 Процесс описывается реакцией типа $A \rightarrow R$ с константой скорости равной $0,25 \text{ с}^{-1}$. Он проводится в установке (рис. 4.3), состоящей из двух реакторов: $v_{p1} = 0,08 \text{ м}^3$ и $v_{p2} = 0,05 \text{ м}^3$. Объемный расход составляет 720 л/мин. Концентрация вещества А в потоке равна 3 моль/л. Исходный поток по реакторам разделяется поровну.

Определить объемные расходы, подаваемые в каждый реактор и производительность по продукту R.

Решение. По условию задачи $V_{01} = V_{02} = 720/2 = 360$ л/мин = 6 л/с. Определяем время пребывания в реакторе смешения и реакторе вытеснения: $\tau_1 = 80/6 = 13,3$ с; $\tau_2 = 50/6 = 8,33$ с.

Находим степени превращения вещества А в реакторах:

$$x_1 = \frac{k\tau_1}{1+k\tau_1} = \frac{0,25 \cdot 13,33}{1+0,25 \cdot 13,33} = 0,76;$$

$$x_2 = 1 - \exp(-k\tau_2) = 1 - \exp(-0,25 \cdot 8,33) = 0,875.$$

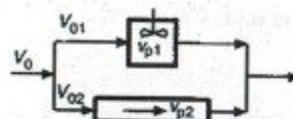


Рис. 4.3

Рассчитываем производительность установки по продукту R:

$$N_R = V_{01}C_{A0}x_{A1} + V_{02}C_{A0}x_{A2} = (6 \cdot 3 \cdot 0,76 + 6 \cdot 3 \cdot 0,875) \cdot \frac{3600}{1000} = 105,94 \text{ кмоль/ч.}$$

Пример 2.2.3 Процесс, описываемый реакцией первого порядка типа $A \rightarrow 2R$ с константой скорости $k = 2,05 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, проводится в системе реакторов (см. рис. 4.3). Объемный расход исходной смеси равен 100 л/мин, объем реактора вытеснения – 50 л. Объемы реакторов смешения и вытеснения равны. Концентрация вещества А в исходном потоке составляет $2,6$ моль/л.

Определить распределение объемного потока по реакторам и производительность установки по продукту R при условии, что степени превращения в реакторах равны.

Решение. Приравниваем уравнения для расчета степеней превращения в реакторе смешения и реакторе вытеснения:

$$\frac{k\tau_1}{1+k\tau_1} = 1 - \exp(-k\tau_2).$$

Выражаем τ_1 и τ_2 через объемы соответствующих реакторов и объемные расходы, поступающие в них, и получаем:

$$\frac{k \frac{V_{РИС}}{V_{01}}}{1 + k \frac{V_{РИС}}{V_{01}}} = 1 - \exp\left(-k \frac{V_{РИВ}}{V_0 - V_{01}}\right)$$

или

$$\frac{0,0205 \frac{50}{V_{01}}}{1 + 0,025 \frac{50}{V_{01}}} = 1 - \exp\left(-0,025 \frac{50}{1,66 - V_{01}}\right),$$

где $V_0 = 1,66$ - общий расход реакционной смеси, л/с.

Получили нелинейное уравнение, как функцию V_{01} , которое можно решить только графически. Зависимости левой а и правой b

частей уравнения от V_{01} приведены на рис. 4.4.

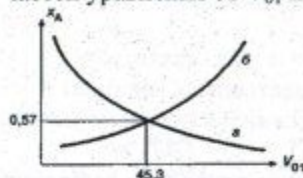


Рис. 4.4.

В точке пересечения получаем значения V_{01} и степени превращения вещества x_A в реакторах: $x_A = 0,57$; $V_{01} = 45,3$ л/мин; $V_{02} = V_0 - V_{01} = 54,7$ л/мин.

Рассчитываем производительность установки по продукту R:

$$N_R = (2 \cdot V_{01} C_{A0} x_A + 2 V_{02} C_{A0} x_A) \frac{60}{1000} = (2 \cdot 45,3 \cdot 2,6 \cdot 0,57 + 2 \cdot 54,7 \cdot 2,6 \cdot 0,57) \frac{60}{1000} = 17,78 \text{ кмоль/ч.}$$

Пример 2.2.4 Процесс, описываемый реакцией первого порядка типа $A \rightarrow R$ с константой скорости $k = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, проводится в системе реакторов (рис. 4.5). Объемный расход исходной смеси равен 100 л/мин, объем реактора вытеснения – 50 л. Объемы реакторов смешения равны. Каков должен быть их объем, если входящий поток делится поровну, а степень превращения в реакторе вытеснения равна степени превращения в каскаде реакторов смешения?

Решение. Определяем степень превращения в реакторе идеального вытеснения:

$$x_{\text{РИВ}} = 1 - \exp(-k\tau) = 1 - \exp(-0,025 \cdot 60) = 0,78,$$

где $\tau = V_{\text{РИВ}} / V_{0, \text{РИВ}} = 50 / 50 = 1 \text{ мин} = 60 \text{ с.}$

Для каскада реакторов воспользуемся формулой (4.2) для расчета конечной концентрации в каскаде:

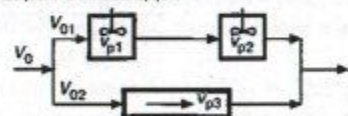


Рис. 4.5.

$$C_k = \frac{C_0}{(1 + k\tau)^2} \text{ или } 1 - x = \frac{1}{(1 + k\tau)^2},$$

откуда находим время пребывания в одном реакторе смешения каскада

$$\tau_{\text{РИС}} = \frac{1}{k} \frac{1}{\sqrt{1-x}} - 1,$$

но $\tau_{\text{РИС}} = V_{\text{РИС}} / V_{0, \text{РИС}}$, следовательно,

$$V_{\text{РИС}} = V_{0, \text{РИС}} \left(\frac{1}{\sqrt{1-x}} - 1 \right) = \frac{50}{60} \left(\frac{1}{\sqrt{1-0,78}} - 1 \right) = 37,74 \text{ л.}$$

3 Задачи для решения

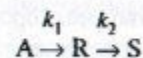
3.1 В каскаде из трех реакторов идеального смешения, соединенных последовательно (рис. 4.6), проводится жидкофазный процесс, описываемый простой необратимой реакцией первого порядка $A \rightarrow 2R$ с константой скорости $k = 0,4 \text{ мин}^{-1}$. Время пребывания реакционной смеси в каждом реакторе равно 5 мин.

Определить степень превращения исходного вещества на выходе из каскада.

3.2 Жидкофазный процесс описывается простой необратимой реакцией первого порядка с константой скорости $k = 0,6 \text{ мин}^{-1}$. Объемный расход реагирующего вещества с концентрацией $C_{A0} = 2,4$ моль/л равен $4 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Сколько реакторов смешения объемом $0,2 \text{ м}^3$ (см. рис. 4.6) надо соединить последовательно, чтобы добиться степени превращения равной 0,95?

3.3 В каскаде из трех реакторов смешения (см. рис. 4.6) проводится жидкофазный процесс, описываемый реакцией



с константами скоростей реакций $k_1 = 0,4 \text{ мин}^{-1}$, $k_2 = 0,3 \text{ мин}^{-1}$.

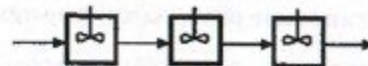


Рис. 4.6

Время пребывания в реакторах соответственно: $\tau_1 = 5 \text{ мин}$, $\tau_2 = 7 \text{ мин}$, $\tau_3 = 10 \text{ мин}$.

Определить концентрации всех веществ на выходе из каждого реактора и каскада в целом. Продукты реакции в исходном потоке отсутствуют, а концентрация реагента А равна 1,8 моль/л.

3.4 При условиях задачи 3.3 рассчитать концентрацию веществ в каждом реакторе (см. рис. 4.6), если $\tau_1 = 10$ мин, $\tau_2 = 7$ мин, $\tau_3 = 5$ мин.

3.5 В жидкофазном процессе протекает реакция $A \rightarrow R$ первого порядка с константой скорости $k = 0,5 \text{ мин}^{-1}$. Концентрация вещества $C_{A0} = 2,4$ моль/л. Требуемая степень превращения вещества А составляет 80 %.

Определить допустимый расход вещества А в 1 ч для одного, двух и трех реакторов, соединенных последовательно, если объем единичного реактора равен $0,3 \text{ м}^3$.

3.6 В проточном реакторе идеального смешения проводится жидко-фазная реакция первого порядка с константой скорости $k = 0,25 \text{ мин}^{-1}$ и достигается степень превращения равная 0,6.

Определить степень превращения, если вместо одного реактора взять три последовательно работающих реактора идеального смешения при том же реакционном объеме.

3.7 Жидкофазный процесс описывается простой обратимой реакцией второго порядка $A + B = R + S$ с константами скоростей

$k_1 = 0,12 \text{ м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{с})$ и $k_2 = 0,05 \text{ м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{с})$. Потоки веществ А и В подаются в реактор раздельно с равными объемными скоростями и концентрациями $C_{A0} = C_{B0} = 1,4$ моль/л. Процесс проводится в реакторе идеального смешения объемом $0,1 \text{ м}^3$. Требуемая степень превращения вещества А равна $0,75x_{\text{равн}}$.

Определить объемные потоки веществ А и В. Рассчитать необходимое количество реакторов объемом $0,02 \text{ м}^3$, соединенных последовательно, для проведения данного процесса.

Практическое занятие №7

Балансовые расчеты химико-технологических систем

1 Цель занятия:

– освоить методику балансовых расчётов химико-технологических систем

2 Общие теоретические сведения

2.1 Расчетные формулы

Химико-технологический процесс рассматривается здесь как совокупность превращений и воздействий на вещества и потоки, происходящих в химическом производстве в целом, а также в его отдельных частях и аппаратах. Основой расчета химико-технологического процесса являются его материальный и тепловой балансы.

Материальный баланс отражает закон сохранения массы вещества. Для всех участвующих веществ он может быть представлен уравнением, левую часть которого образует масса исходных веществ $\sum G_{i,\text{вх}}$, а правую - масса получаемых продуктов $\sum G_{i,\text{вых}}$:

$$\sum_j^B G_{j,\text{вх}} = \sum_k^B G_{k,\text{вых}}$$

где Π - количества входных и выходных потоков; j, k - их нумерация. Кроме баланса по всем веществам, используют баланс по отдельным компонентам. Для i -го вещества

$$G_{i,\text{вх}} = G_{i,\text{вых}} + \Delta G_{i,\text{ист}}$$

где $G_{i,\text{вх}}$ - масса i -го вещества, поступившего в процесс; $G_{i,\text{вых}}$ - масса i -го вещества, оставшегося по окончании процесса; $\Delta G_{i,\text{ист}}$ - масса i -го вещества, превращенного в системе.

Масса выходящих веществ учитывает $\sum G_{k,\text{вых}}$ и $G_{i,\text{вых}}$, а также производственные потери сырья и готового продукта.

Источником является химическая реакция. Если вещество образуется, $\Delta G_{i,\text{ист}} > 0$. Если $\Delta G_{i,\text{ист}} < 0$, вещество превращается в другое.

Если в элементе происходит ряд превращений вещества, то

$$\Delta G_{i,\text{ист}} = \sum_r^R \Delta G_{ir}$$

где ΔG_{ir} - изменения количества i -го вещества в r -м превращении; R - общее число превращений.

Несколько превращений вещества может происходить при протекании сложной реакции (тогда r относится к этапу сложной реакции), или в результате последовательности превращений (тогда r

относится к очередному превращению), или в результате и того и другого.

На основе материального баланса составляют *тепловой баланс*, который отражает закон сохранения энергии:

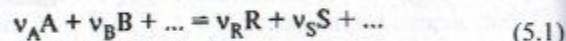
$$\sum q^{\text{вх}} + \sum q^{\text{ист}} = \sum q^{\text{вых}},$$

где $\sum q^{\text{вх}}$ и $\sum q^{\text{вых}}$ - теплота или энергия, соответственно вносимая с реагентами и выносимая с продуктами, остатками сырья, включая потери; $\sum q^{\text{ист}}$ - энергия источников - теплота протекающих химических реакций и физических процессов (испарение и конденсация, растворение и десорбция, сжатие и расширение и др.).

2.1.1. Материальный баланс при химическом превращении

Изменение химического состава реагирующей смеси описывается стехиометрическими уравнениями, которые показывают в каких соотношениях вещества вступают в реакцию и определяют количественные изменения состава реакционной смеси.

Простая реакция будет представлена одним стехиометрическим уравнением



Как принято, стехиометрические коэффициенты v_A, v_B и другие показывают количество соответствующих веществ, вступивших в реакцию. Соотношение между количествами превращенных веществ ΔN , также выраженных в молях,

$$\frac{\Delta N_A}{v_A} = \frac{\Delta N_B}{v_B} = \dots = \frac{\Delta N_R}{v_R} = \frac{\Delta N_S}{v_S} = \dots$$

Здесь $\Delta N_A, \Delta N_B$ - количества израсходованных исходных веществ А и В; $\Delta N_R, \Delta N_S$ - количества образовавшихся веществ R и S.

Используют также изменение концентраций реагирующих веществ

$$\frac{\Delta C_A}{v_A} = \frac{\Delta C_B}{v_B} = \dots = \frac{\Delta C_R}{v_R} = \frac{\Delta C_S}{v_S} = \dots$$

В таких случаях:

- газофазная реакция протекает без изменения объема, концентрация выражена в молярных или объемных долях;

- реакция протекает в жидкой фазе, используется молярная концентрация, например моль на литр.

Зная количество одного из веществ после химического превращения, можно определить количества всех компонентов смеси. Например, если N_A - количество оставшегося исходного вещества А, то

$$N_i = N_{i0} \pm (v_i/v_A)(N_{A0} - N_A); \quad (5.2a)$$

если N_R - количество продукта R после превращения, то

$$N_i = N_{i0} \pm (v_i/v_R)(N_R - N_{R0}). \quad (5.2b)$$

Здесь знак «+» - для продукта реакции, знак «-» - для исходного вещества.

Используя степень превращения вещества А

$$x_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}},$$

можно определить количество любого компонента:

$$N_i = N_{i0} \pm \frac{v_i}{v_A} N_{A0} x_A. \quad (5.3)$$

Здесь знак «+» - для продукта реакции, знак «-» - для исходного вещества.

Молярная доля компонента в реакционной смеси

$$C_i = \frac{N_i}{\sum N_i} = \frac{C_{i0} \pm \frac{v_i}{v_A} C_{A0} x_A}{1 + \frac{\Delta v}{v_A} C_{A0} x_A}, \quad (5.4a)$$

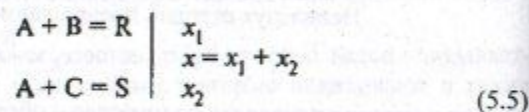
где Δv - изменение числа молей в реакции ($\Delta v > 0$ для реакции, в которой образуется больше молей продуктов, чем у исходных веществ). Для реакции, протекающей без изменения объема реакционной смеси, как определено выше,

$$C_i = C_{i0} \pm \frac{v_i}{v_A} C_{A0} x_A. \quad (5.4b)$$

Зная количество хотя бы одного компонента на выходе из реактора или степень превращения исходного компонента, можно определить по уравнениям (5.2), (5.3), (5.4) состояние выходного потока - количества и концентрации всех веществ.

Сложная реакция будет представлена несколькими стехиометрическими уравнениями, подобными (5.1). Их называют *частными реакциями*. Определение числа и вида стехиометрических уравнений для описания сложной реакции подробно представлено в учебнике [2].

В сложной реакции какая-то из них приводит к образованию полезного продукта, например R. Другие реакции — побочные, без образования нужного продукта. Для более простого изложения характеристик сложной реакции представим ее системой стехиометрических уравнений, в которых: 1) левая часть содержит одно и то же исходное вещество; 2) правая часть только одного уравнения содержит полезный продукт. Например,



Вводится степень превращения исходного вещества в каждом стехиометрическом уравнении. В примере показаны x_1 и x_2 — степени превращения вещества A в каждой реакции и общая степень его превращения.

Задав степень превращения x_{A_j} исходного вещества A в каждом стехиометрическом уравнении, определим количества всех компонентов:

$$N_i = N_{i0} \pm \sum_j^R \frac{v_{ij}}{v_{A_j}} N_{A0} x_{A_j}$$

где v_{ij} — стехиометрический коэффициент i -го вещества в j -й реакции. Зная количества компонентов N_k , рассчитывают их молярные доли:

$$C_i = \frac{N_i}{\sum_{k=0}^B N_{k0}} \quad (5.6a)$$

Для реакции, протекающей без изменения объема реакционной смеси,

$$C_i = C_{i0} \pm \sum_j^R \frac{v_{ij}}{v_{A_j}} C_{A0} x_{A_j} \quad (5.6b)$$

Для сложных реакций вводятся следующие показатели.

Выход продукта — доля *всего* количества исходного вещества, превратившаяся в данный продукт. Полагая, что A — исходное вещество, эффективность процесса по продукту R

$$E_R = \frac{(N_R - N_{R0}) v_A}{N_{A0} v_R}$$

В примере (5.5) $E_R = x_1$ — выход продукта R и степень превращения вещества A в первой частной реакции совпадают.

Избирательность по продукту — доля превратившегося количества исходного вещества в данный продукт. Полагая, что A — исходное вещество, избирательность по продукту R

$$S_R = \frac{(N_R - N_{R0}) v_A}{N_{A0} - N_A v_R}$$

В примере (5.5) $E_R = x_1/x$.

Для простой реакции $S_R = 1$ и для любого i -го продукта $E_i = x$. Для сложной реакции $E_R = S_R x$.

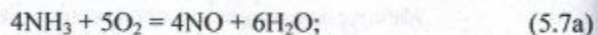
Таким образом, задавая степени превращения x_{A_j} исходного вещества A во всех стехиометрических уравнениях сложной реакции, можно определить количества N_i всех компонентов в прореагировавшей смеси, их концентрации C_i (молярные доли), парциальные давления p_i (в газе), выход продуктов E_i и селективность процесса по продуктам S_i :

$$\begin{aligned} N_i &= N_{i0} \pm \sum_j^R v_{ij} N_{A0} x_{A_j} \\ C_i &= \frac{N_i}{\sum_{k=1}^B N_k}; \quad p_i = PC_i; \\ E_i &= \frac{N_i/v_{Ri}}{N_{A0}}; \quad S_i = \frac{N_i/v_{Ri}}{N_{A0} - N_A} \end{aligned}$$

В этих формулах для простоты представления принято, что исходное вещество А входит во все стехиометрические уравнения со стехиометрическим коэффициентом $\nu_A = 1$. Продукты, для которого определяют селективность и выход, образуются только в i -м стехиометрическом уравнении и отсутствуют в исходной смеси (для них $N_{i0} = 0$).

Многостадийные превращения. В ряде случаев необходимо получить материальный баланс подсистемы и даже ХТС в целом, где протекает последовательно ряд превращений. Рассмотрим пример производства азотной кислоты, для которого надо составить материальный баланс. В химико-технологическом процессе протекают следующие реакции:

окисления аммиака (полагаем, что NH_3 полностью окисляется до NO)



окисление оксида азота

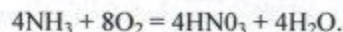


хемосорбция оксида азота



В абсорбционную колонну подается кислород, и образующийся оксид азота повторно окисляется до NO_2 по реакции (5.7б).

Таким образом, образование азотной кислоты представлено стехиометрическими уравнениями (5.7а—в). Умножим первое из них на 1, второе - на 3, третье — на 2 и сложим их. Получим *суммарное стехиометрическое уравнение (брутто-уравнение)* образования азотной кислоты



Конечно, такая реакция неизвестна, но это стехиометрическое уравнение позволит получить материальный баланс по всему производству азотной кислоты без детализации превращений по стадиям процесса.

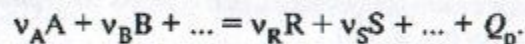
Равновесные химические превращения. Для балансовых расчетов может быть принято, что реакция протекает до равновесия. Тогда задается температура для такой равновесной смеси. Следовательно, известна константа равновесия x_p , связанная с равновесными концентрациями веществ уравнением равновесия

$$K_p = \left(\frac{C_R^{\nu_R} C_S^{\nu_S}}{C_A^{\nu_A} C_B^{\nu_B}} \right)_{\text{равн}} \quad (5.8)$$

Концентрации компонентов можно записать в виде их зависимости от степени превращения, используя уравнения (5.6а) или (5.6б). Подставив их в формулу (5.8), находим значения равновесной степени превращения x_p и затем из тех же уравнений (5.6а) или (5.6б) — равновесные концентрации всех компонентов.

2.1.2. Тепловой баланс при химическом превращении

Количество теплоты, выделившейся при поглощенной при протекании реакции, определяется *тепловым эффектом реакции* Q_p или *изменением энтальпии реакции* ΔH_p , причем $Q_p = -\Delta H_p$. Теплоту химической реакции рассчитывают исходя из термохимического уравнения, в котором Q_p является тепловым эффектом реакции:



В литературе тепловой эффект Q_p обычно отнесен к стехиометрии реакции. Тогда выделившееся общее количество теплоты в простой реакции

$$q_{\text{ист}} = Q_p \frac{N_{A0} - N_A}{\nu_A} = Q_p \frac{N_{B0} - N_B}{\nu_B} = Q_p \frac{N_R - N_{R0}}{\nu_R} = \dots = Q_p \frac{\Delta N_i}{\nu_i},$$

где ΔN_i - количество прореагировавшего исходного вещества или образовавшегося продукта.

Если задана степень превращения вещества А, общее количество теплоты от химической реакции:

для простой реакции

$$q_{\text{ист}} = (Q_p / \nu_A) N_{A0} x_A; \quad (5.9)$$

для сложной реакции

$$\Sigma q_{\text{ист}} = \Sigma [(Q_{pi} / \nu_{Ai}) N_{A0} x_{Ai}].$$

При протекании в системе физических процессов, связанных с тепловыми явлениями (испарение, конденсация, плавление, сублимация, растворение):

$$q_{\text{ист}} = \Delta G_i Q_{\text{фп}},$$

где ΔG_i - масса i -го компонента, изменившего свое фазовое состояние; $Q_{\text{фп}}$ - удельная теплота фазового превращения.

Изменение температуры потока вследствие протекания химического превращения

$$\Delta T = q_{\text{ист}} / (G c_p),$$

где G - масса потока; c_p - его теплоемкость.

2.1.3 Форма представления материального и теплового балансов

Результаты расчета материального баланса записывают в виде таблицы (табл. 5.1).

Исходя из условия сохранения массы, цифры в местах, отмеченных знаком \surd , должны совпадать. Однако из-за ошибки вычислений и округления полученных результатов эти данные могут немного отличаться (см. п. 1.3)

Таблица теплового баланса имеет вид, аналогичный таблице материального баланса.

2.2 Примеры расчета

Пример 2.2.1 Составить материальный баланс сжигания серы в печи производительностью $G_S = 2500$ кг/ч. Степень окисления серы $x_S = 0,95$. Коэффициент избытка воздуха $\alpha = 1,5$. Расчет вести в кг/ч и м³/ч.

Решение. Процесс описывается уравнением $S + O_2 = SO_2$. Масса серы:

окисленной до SO_2

$$G_S^{OK} = G_S x_S = 2375 \text{ кг/ч};$$

не окисленной

$$G_S(1 - x_S) = 125 \text{ кг/ч}.$$

Израсходовано кислорода: на окисление

$$G_S^{OK} \cdot 22,4 / M_S = 1663 \text{ м}^3/\text{ч};$$

Таблица 5.1 Материальный баланс

Вещество	Приход (вход)			Вещество	Расход (выход)		
	Количество				Количество		
	кг	м ³	%		кг	м ³	%
А				А (остаток)			
В				В (остаток)			
С				Р			
Итого	\surd			С			
				Итого	\surd		

с учетом избытка

$$1663\alpha = 2495 \text{ м}^3 \text{ или } 2495 M_{O_2} / 22,4 = 3564 \text{ кг/ч}.$$

Поступило азота с кислородом:

$$2495 \cdot 79 / 21 = 9386 \text{ м}^3/\text{ч} \text{ или } 9380 M_{N_2} / 22,4 = 11700 \text{ кг/ч}.$$

Образовалось SO_2 по реакции:

$$2375 M_{SO_2} / M_S = 4750 \text{ кг/ч} \text{ или } 4750 \cdot 22,4 / M_{SO_2} = 1663 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

Осталось неизрасходованного кислорода:

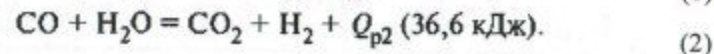
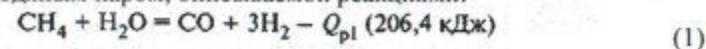
$$1663(\alpha - 1) = 832 \text{ м}^3/\text{ч} \text{ или } 831 M_{O_2} / 22,4 = 1189 \text{ кг/ч}.$$

Результаты сведены в табл. 5.2.

Таблица 5.2 - Материальный баланс процесса сжигания серы

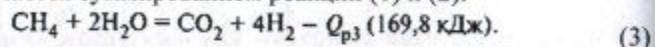
Вещество	Приход		Вещество	Расход	
	Количество			Количество	
	кг/ч	м ³ /ч		кг/ч	м ³ /ч
S	2500	—	S	125	—
Воздух, в том числе:			Воздух, в том числе:		
O ₂	3564	2495	SO ₂	4750	1663
N ₂	11700	9380	O ₂	1189	832
			N ₂	11700	9380
Итого	17764	11875	Итого	17764	11875

Пример 2.2.2 Составить материальный баланс и найти количество подведенного тепла в процессе получения водорода конверсией метана водяным паром, описываемой реакциями:



Количество паров воды в киломолях поступает в 6 раз больше, чем метана, степень превращения метана $x = 0,98$, выход оксида углерода $E_{co} = 0,96$. Расчет ввести на $1000 \text{ м}^3/\text{ч}$ водорода.

Решение. В данной системе стехиометрических уравнений оба уравнения являются независимыми ($Y = 5 - 3 = 2$). Однако для облегчения расчетов полезно реакцию (2) заменить брутто-реакцией (3), которая получается суммированием реакций (1) и (2):



Реакции (1) и (3) также представляют собой систему независимых уравнений, в которой превращение метана протекает по двум направлениям с частными степенями превращения x_1 и x_2 . Степень превращения x_1 соответствует выходу оксида углерода, степень превращения x_2 может быть определена как разность между общим превращением метана x и x_1 . Находим $x_2 = 0,02$. Зная частные степени превращения, можно приступить к расчету количеств реагирующих веществ по формуле (2.2) или (2.16а).

Исходное количество метана

$$V_{0\text{CH}_4} = V_{\text{H}_2}/(3x_1 + 4x_2) = 1000/(2,88 + 0,08) = 337,8 \text{ м}^3/\text{ч} \text{ или } 241,3 \text{ кг/ч}.$$

Исходное количество водяных паров

$$V_{0\text{H}_2\text{O}} = 6V_{0\text{CH}_4} = 2026,8 \text{ м}^3/\text{ч} \text{ или } 1628,7 \text{ кг/ч}.$$

Количество полученного монооксида углерода

$$V_{\text{CO}} = V_{0\text{CH}_4} x_1 = 324,3 \text{ м}^3/\text{ч} \text{ или } 405,4 \text{ кг/ч}.$$

Количество полученного диоксида углерода

$$V_{\text{CO}_2} = V_{0\text{CH}_4} x_2 = 6,8 \text{ м}^3/\text{ч} \text{ или } 13,3 \text{ кг/ч}.$$

Количество оставшихся водяных паров

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = V_{0\text{H}_2\text{O}} - V_{0\text{CH}_4} (x_1 + 2x_2) = 2026,8 - 337,8(0,96 + 0,04) = 1689 \text{ м}^3/\text{ч} \text{ или } 1869,8 \text{ кг/ч}.$$

Данные расчета материального баланса сведем в табл. 5.3.

Таблица 5.3 - Материальный баланс паровой конверсии метана

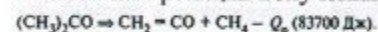
Вещество	Приход		Расход		
	кг/ч	м ³ /ч	Вещество	кг/ч	м ³ /ч
CH ₄	241,3	337,8	H ₂	89,3	1000
H ₂ O	1628,7	2026,8	CO	405,4	324,3
			CO ₂	13,3	6,8
			CH ₄	4,8	6,8
			H ₂ O	1357	1689
Итого	1870	2364,6	Итого	1869,8	3026,9

Количество подведенной теплоты в процессе найдем по формуле (5.9):

$$\Sigma q^{\text{вст}} = Q_{p1} V_{0\text{CH}_4} x_1 \cdot 10^3 / (22,4 \cdot 3600) + Q_{p2} V_{0\text{CH}_4} x_2 \cdot 10^3 / (3600 \cdot 22,4) = -826,96 \text{ кВт}.$$

Пример 2.2.3 Составить тепловой баланс производства кетена пиролизом ацетона и рассчитать количество топлива — природного газа (98 объемных долей метана, %, + 2 объемные доли азота, %), необходимого для поддержания теплового режима процесса. Производительность по кетену 1000 кг/ч , температура пиролиза $800 \text{ }^\circ\text{C}$, степень превращения ацетона в кетен $x = 0,25$. Потери теплоты не учитывать.

Химическая реакция получения кетена



Ацетон поступает в процесс в жидком виде при температуре $T_{\text{ак}} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$. Теплота испарения ацетона $Q_{\text{исп}} = 553,5 \text{ кДж/кг}$, удельная теплоемкость ацетона при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ $c_{p,\text{ац}} = 2,26 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{град)}$, теплоемкость реакционной смеси $c_p^{\text{см}} = 2,26 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{град)}$ при $t_p = 800 \text{ }^\circ\text{C}$, теплотворная способность метана $Q_t = 890 \text{ МДж/кмоль}$. Молекулярные массы: ацетона $M_{\text{ац}} = 58$, кетена $M_{\text{кет}} = 42$.

Решение. С учетом степени превращения количество поступившего в процесс ацетона $G_{\text{ац}} = M_{\text{ац}} \cdot 1000 / (M_{\text{кет}} x) = 5523,8 \text{ кг/ч}$.

Приход теплоты с потоком жидкого ацетона $q^{\text{вх}} = G_{\text{ац}} c_p^{\text{жл}} t_{\text{вх}} = 231 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/ч}$.

Расход теплоты:

на испарение ацетона

$$q^{\text{исп}} = G_{\text{ац}} Q_{\text{исп}} = 3057 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/ч};$$

с отходящими газами

$$q^{\text{вых}} = G_{\text{ац}} c_p^{\text{см}} t_p = 9987 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/ч};$$

в эндотермической реакции

$$q^{\text{вст}} = G_{\text{ац}} Q_p \cdot 10^3 / M_{\text{ац}} = 20 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/ч}.$$

Таблица 5.4 - Тепловой баланс процесса пиролиза

Приход, кДж/ч		Расход, кДж/ч	
С жидким ацетоном	$231 \cdot 10^{-3}$	На испарение ацетона	$3057 \cdot 10^{-3}$
Теплота горения природного газа	$12433 \cdot 10^{-3}$	С отходящими газами	$9987 \cdot 10^{-3}$
		На химическую реакцию	$20 \cdot 10^{-3}$
Итого	$13064 \cdot 10^{-3}$	Итого	$13064 \cdot 10^{-3}$

Данные расчета теплового баланса сведем в табл. 5.4.

Суммарный расход теплоты $q_{\text{расх}} = 13064 \cdot 10^3$ кДж/ч, дефицит теплоты $q_{\text{деф}} = 12833 \cdot 10^3$ кДж/ч. Количество природного газа, необходимое для сжигания в зоне реакции, $N_{\text{CH}_4} = q_{\text{деф}}/Q_T = 14,4$ кмоль/ч или в пересчете на природный газ $N_{\text{CH}} \cdot 22,4/0,98 = 329$ м³/ч. Расчеты сведены в табл. 5.4.

3 Задачи для решения

3.1 В абсорбционную установку (рис. 5.1) подается 10 000 м³/ч газа с 7,5% объемных долей SO₂. В результате абсорбции получают 2000 кг/ч олеума с содержанием 15% свободного SO₃ и 93% массовых долей серной кислоты. Общая степень абсорбции равна 0,995%. Рассчитать материальный баланс установки и степень абсорбции в первом абсорбере.

3.2 В абсорбционную установку (см. рис. 5.1) подается 20 000 м³/ч газа с 7,8% объемных долей SO₂. В результате абсорбции получают олеум с содержанием 10% свободного SO₃ и 93% массовых долей серной кислоты. Степень поглощения триоксида серы в первом абсорбере составляет 40%. Общая степень абсорбции равна 0,995%. Рассчитать материальный баланс установки.

3.3 Составить уравнения материального баланса по газовой и жидкой фазам для расчета материальных потоков ХТС (см. рис. 5.1), если объем входящего газа V_j концентрация серного ангидрида C_{SO_2} , степень абсорбции в олеумном абсорбере β_1 , общая степень абсорбции β .

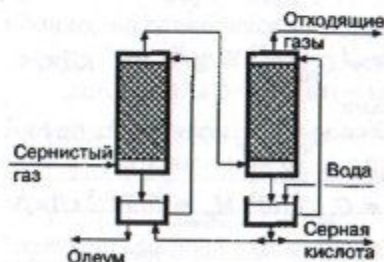


Рис. 5.1 - Схема материальных потоков абсорбционного отделения в производстве серной кислоты

3.4 Составить уравнения материального баланса для ХТС конверсии метана водяным паром с целью получения стехиометрической

азотно-водородной смеси для синтеза аммиака (рис. 5.2). Объем метана, подаваемого на конверсию V_p , мольное соотношения метана и водяного пара 1:3.

3.5 В установку конверсии метана водяным паром (см. рис. 5.2) подается 20 000 м³/ч метана. Степень конверсии метана равна 0,98. Оксид углерода, образующийся в результате конверсии метана, подвергается конверсии водяным паром в следующем реакторе и степень его конверсии составляет 0,96.

Рассчитать материальный баланс установки производства азотно-водородной смеси с соотношением азота к водороду как 1:3,1.

3.6 Составить материальный баланс ХТС (рис. 5.3) производства 1500 кг/ч 36%-ной ортофосфорной кислоты разложением апатита, содержащего 52% CaO, 34% P₂O₅, 4% массовых долей E, остальное балласт, серной кислотой концентрацией 63%. Степень разложения фосфорита составляет 96%, степень отмывки кислоты на фильтре - 0,99. Соотношение твердой и жидкой фаз на выходе из реактора должно быть 1:3. Влажность твердой фазы на выходе равна 35% массовых долей.

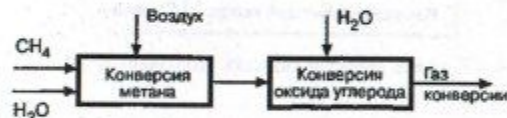


Рис. 5.2 - Схема материальных потоков в процессе конверсии метана водяным паром

3.7 Составить материальный баланс реактора окисления аммиака, в который поступает аммиачно-воздушная смесь с расходом 10 000 м³/ч, содержащая 9 объемных долей аммиака, %. Степень превращения аммиака 0,98, а селективность по оксиду азота 0,95. Побочным продуктом считать только азот.

3.8 Составить уравнения материального баланса для расчета материальных потоков ХТС синтеза аммиака (рис. 5.4), если объем входящего газа K_0 , концентрация метана в аммиачно-воздушной смеси (ABC) C_{CH_4} , степень превращения ABC в реакторе X, рециркуляционный газ имеет состав: CH₄, NH₃ и ABC.

3.9 Рассчитать материальный баланс ХТС (см. рис. 5.4) синтеза аммиака производительностью 10 000 кг/ч аммиака из аммиачно-

воздушной смеси (АВС), содержащей 0,5 объемных долей CH_4 , %. Степень превращения АВС в реакторе равна 0,18. Состав рециркуляционного газа: CH_4 - 6,0%, NH_3 - 3%, остальное АВС.

3.10 Рассчитать состав и количество нитрозных газов, получаемых при окислении $850 \text{ м}^3/\text{ч}$ аммиачно-воздушной смеси, содержащей 9% аммиака. Степень окисления аммиака равна 0,97, а выход оксида азота составляет 0,95.

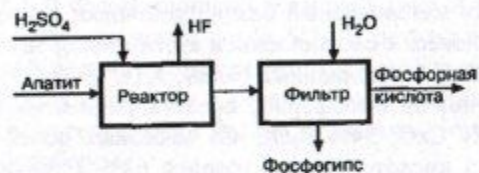


Рис. 5.3 - Схема получения фосфорной кислоты

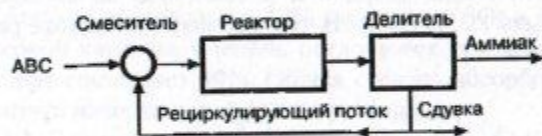


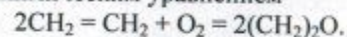
Рис. 5.4 - Схема материальных потоков в установке синтеза аммиака

3.11 В абсорбционную установку (см. рис. 5.1) подается $15\,000 \text{ м}^3/\text{ч}$ газа с содержанием 8,3% объемных долей SO_2 . В результате абсорбции получают олеум с содержанием 20% свободного SO_2 и 98%-ную серную кислоту. Степень абсорбции в олеумном абсорбере равна 0,2, а общая степень абсорбции — 0,99%. Рассчитать материальный баланс установки.

3.12 Составить химическую и структурную схемы получения ацетилена из негашеной извести и уравнения материального баланса, если известны расход негашеной извести, ее состав и степени превращения.

3.13 Составить материальный баланс печи сжигания серы производительностью 60 т/сут . Степень окисления серы 0,95 (остальная сера возгоняется и сгорает вне печи). Коэффициент избытка воздуха 1,5. Расчет вести на производительность печи по сжигаемой сере в килограммах в час.

3.14 Составить материальный баланс производства оксида этилена прямым каталитическим окислением этилена воздухом. Состав исходной газовой смеси - 3% объемных долей этилена в воздухе. Степень окисления этилена 0,5. Расчет вести на 1 т оксида этилена. Процесс описывается химическим уравнением



Литература

1. Беляева И.И., Трофимов М.Ю., Тихвинская А. С. Сборник задач по химической технологии. М.: Просвещение, 1982. 143 с.
2. Бесков В.С., Сафронов В.С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии. М.: Химия, 1999. 466 с.
3. Введение в теорию химико-технологических систем. Ч. 2 / В.Г. Иванов, И.М. Кузнецова, Х.Э. Харлампиди и др. Казань, 1997. 335 с.
4. Игнатенков В.И., Бесков В.С. Примеры и задачи по общей химической технологии: Учеб. пособие для вузов. - М.: ИКЦ «Академкнига», 2005. 198 с.
5. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1981. 605 с.
6. Расчеты по технологии неорганических веществ. / М.Е. Позим, Б.А. Копылев, Г.В. Бельченко и др. Л.: Химия, 1977. 495 с.
7. Смирнов Н.Н., Волжинский А.И. Химические реакторы в примерах и задачах. Л.: Химия, 1986. 226 с.
8. Краткий справочник физико-химических величин / Н.М. Барон, А.М. Пономарева, А.А. Равдель и др. Л.: Химия, 1983. 232 с.