

ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

В. И. Игнатенков

2-е издание



УМО СПО рекомендует

 **Юрайт**
ИЗДАТЕЛЬСТВО
biblio-online.ru

В. И. Игнатенков

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ СПО

2-е издание

Рекомендовано Учебно-методическим отделом среднего профессионального образования в качестве учебного пособия для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования

**Книга доступна в электронной библиотеке biblio-online.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Москва ■ Юрайт ■ 2019

УДК 66.01(075.32)
ББК 35.10я723
И26

Автор:

Игнатенков Владимир Иванович — доцент, кандидат технических наук, доцент кафедры общей химической технологии факультета инженерной химии Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева.

Рецензенты:

Харлампиди Х. Э. — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей химической технологии факультета нефти и нефтехимии института нефти, химии и нанотехнологий Казанского национального исследовательского технологического университета;

Беренгартен М. Г. — профессор Московского политехнического университета, лауреат Премии Правительства Российской Федерации.

Игнатенков, В. И.

И26 Теоретические основы химической технологии : учеб. пособие для СПО / В. И. Игнатенков. — 2-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2019. — 195 с. — (Серия : Профессиональное образование).

ISBN 978-5-534-10570-4

В учебном пособии представлены примеры и задачи, предназначенные для закрепления материала основных разделов курсов «Химические процессы и реакторы» и «Общая химическая технология» и практического освоения разнообразных расчетов, встречающихся в практике работ инженера-технолога. В соответствии с программой курсов «Химические процессы и реакторы» и «Общая химическая технология» данное пособие включает расчеты по разделам «Химические процессы», «Химические реакторы» и «Химико-технологические системы». Для удобства пользования данным учебным пособием в каждой главе приведены краткие сведения о процессе, расчетные уравнения и формулы, примеры расчетов.

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта среднего профессионального образования и профессиональным требованиям.

Учебное пособие предназначено для студентов химических и химико-технологических факультетов средних профессиональных учебных заведений, а также при изучении других курсов по химической технологии.

УДК 66.01(075.32)
ББК 35.10я723



Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав. Правовую поддержку издательства обеспечивает юридическая компания «Дельфи».

ISBN 978-5-534-10570-4

© Игнатенков В. И., 2005
© ООО «Издательство Юрайт», 2019

Оглавление

От автора	4
Условные обозначения	6
Глава 1. Химическая технология и основные технологические показатели химического производства	8
Глава 2. Физико-химические закономерности химических процессов	17
2.1. Стехиометрические закономерности в расчетах химических процессов	17
2.2. Термодинамические закономерности в расчетах химических процессов	33
2.3. Кинетика в расчетах химических процессов.....	40
2.4. Гетерогенные химические процессы	51
2.5. Гетерогенно-каталитический процесс.....	60
Глава 3. Химические реакторы	68
3.1. Расчет химического реактора и процесса, осуществляемого в изотермических условиях	68
3.2. Неизотермический процесс в химическом реакторе.....	94
Глава 4. Сравнение и выбор химических реакторов и их схем	105
4.1. Последовательные и параллельные схемы реакторов	105
4.2. Схемы реакторов с рециклом	121
4.3. Задачи на оптимальную себестоимость продукта	134
Глава 5. Материальный и тепловой балансы элементов химико-технологической системы и ХТС в целом	145
Глава 6. Примеры расчета материального и теплового балансов химического производства	162
Ответы	183
Использованная литература.....	193
Новые издания по дисциплине «Общая химическая технология» и смежным дисциплинам.....	194

От автора

Цель курса «Теоретические основы химической технологии» — общее ознакомление с химическим производством, его структурой и компонентами и привитие знаний и навыков анализа и синтеза процессов в химическом производстве, в организации химико-технологических процессов в отдельных элементах химико-технологической системы ХТС в целом.

После изучения курса «Общая химическая технология» студент должен освоить:

трудовые действия

— владения методами анализа эффективности работы химических производств;

— методами расчета и анализа процессов в химических реакторах, определения технологических показателей, методами выбора химических реакторов;

необходимые умения

— рассчитывать основные характеристики химического процесса, оценивать технологическую эффективность производства;

— произвести выбор реактора и произвести расчет технологических параметров для заданного процесса.

необходимые знания

— основных принципов организации химического производства и его иерархической структуры, методов оценки эффективности производства;

— общих закономерностей химических процессов;

— основ теории расчета процесса в химическом реакторе.

Учебное пособие «Теоретические основы химической технологии» предназначено для освоения теоретического материала, получения практических навыков решения задач по расчету химико-технологических процессов, расчету реакторов и их схем, расчету отдельных элементов химических производств и в целом химико-технологических систем. Пособие охватывает основные разделы учебных дисциплин «Химические процессы и реакторы» и «Общая химическая технология»: физико-химические основы химических процессов, химические процессы и реакторы, химико-технологические системы. Теория в данном учебном пособии изложена кратко и в основном касается только решения предложенного большого пакета задач, ответы на которые приведены в конце пособия.. В соответствии с общей направленностью

курса основное внимание уделено расчетам процессов с химическими превращениями. Предлагается расчет основных технологических показателей производства с использованием данных по протекающим в нем химическим превращениям. Расчетный материал представлен последовательно «от частного к общему»: физико-химические закономерности химических процессов, расчет химического реактора и системы реакторов, материальный и тепловой балансы отдельных элементов ХТС и химического производства в целом. Исключение составляет раздел «Материальный и тепловой балансы химических производств» — в нем приведены только примеры технологического расчета конкретного производства, чтобы показать логику разных расчетов и форму их представления.

В основу пособия положен многолетний опыт преподавания в Российском химико-технологическом университете им. Д. И. Менделеева курсов «Химические процессы и реакторы» и «Общая химическая технология». Также использован опыт других высших учебных заведений и материалы отечественных и зарубежных изданий для подготовки контрольных заданий.

Автор благодарит сотрудников кафедры ОХТ РХТУ им. Д. И. Менделеева за оказанную помощь в подготовке материала пособия.

Условные обозначения

Ниже приведены обозначения основных и переменных параметров, которые используются в научной и технической литературе и, естественно в настоящем пособии, а также некоторые принятые обозначения.


A, B, \dots, R, S — обозначения исходных веществ и продуктов реакции;
 $^{\circ}\text{C}$ — градус Цельсия;
 C_i — текущая концентрация i -го вещества, моль/л;
 $C_{i,0}$ — начальная концентрация i -го вещества, моль/л;
 C_p — удельная теплоемкость: мольная Дж/(моль \cdot К); массовая Дж/(кг \cdot К); объемная Дж/(м³ \cdot К).
 D — коэффициент диффузии, м²/с; диаметр, м;
 E_i — выход i -го продукта;
 E — энергия активации, Дж/моль;
 F — сечение реактора; общая поверхность теплообмена, м²;
 H — энтальпия, Дж/моль; высота аппарата, м;
 k — константа скорости реакции, константа скорости превращения;
 K — градус Кельвина;
 K_p, K_c — константа равновесия;
 K_m — константа массопередачи, м/с;
 K_t — константа теплопередачи, Дж/(м² \cdot с \cdot К);
 n — порядок реакции;
 N_i — количество i -го вещества, моль; мольный поток, моль/с;
 P — общее давление, Па;
 p_i — парциальное давление i -го компонента в газе, Па;
 Q, q — тепловой поток, Дж/с;
 Q_p — тепловой эффект реакции, КДж/моль;
 R — газовая постоянная Дж/(моль \cdot К), радиус твердой частицы, м;
 r — скорость реакции по маршруту;
 S_i — селективность процесса по продукту, поверхность контакта фаз, м²;
 S'_i — дифференциальная селективность по i -му продукту;
 T — температура, К;
 v_p — объем реактора, катализатора, л;
 V_0 — начальный объемный поток, л/с;
 $W_i(C)$ — скорость превращения i -го вещества, моль / | (л \cdot с);
 $W_H(C)$ — наблюдаемая скорость превращения;
 x — степень превращения;

β — коэффициент массоотдачи, м/с; степень абсорбции;

ν_i — стехиометрический коэффициент i -го компонента;

τ — условное время пребывания;

η — степень использования внутренней поверхности пористого катализатора;

→  → — реактор идеального смешения;

→  → — реактор идеального вытеснения.

Глава 1

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Химическая технология — прикладная наука о способах и процессах переработки сырья в продукты с участием различных физико-химических превращений.

Химическая технология как наука изучает химическое производство, то есть способы и процессы переработки исходных веществ в необходимые продукты и ее цель создание целесообразных способов производства.

Техническое совершенство процесса или производства определяется его техническими показателями.

Производительность или мощность производства Π определяет количество продукта, вырабатываемого в единицу времени, и обычно имеет размерность «тонн/сутки» или «тыс. тонн/год» или «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,

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

При расчете часовой производительности принимают, что производство работает 8000 часов в году, т. е.

$$\Pi \text{ [т/час]} = \Pi \text{ [тыс.т/год]} / 8000.$$

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

$$K = G_{\text{исх}} / G_{\text{продукта}} \quad (1.1)$$

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

Расходные коэффициенты могут иметь размерность «тонн сырья на тонну продукта», «м³ газа на тонну продукта», «кВт электроэнергии на тонну продукта» и т. д. Расходный коэффициент отражает эффективность данной технологии по ресурсо- и энергосбережению и по сырью. 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 брутто-реакцию стехиометрических уравнений химического превращения исходного сырья в конечный продукт



которые показывают в каких соотношениях вещества вступают в химическое взаимодействие друг с другом и какое количество продукта образуется. Если превратилось N_A молей вещества A , то расходуется $N_A \cdot (\nu_B / \nu_A)$ молей вещества B и образуется $N_A \cdot (\nu_R / \nu_A)$ молей продукта R и $N_A \cdot (\nu_S / \nu_A)$ молей продукта S .

Практический расходный коэффициент учитывает производственные потери на всех стадиях процесса, а также побочные реакции, если они имеют место.

Эффективностью производства может служить отношение теоретического расходного коэффициента по сырью к практическому расходному коэффициенту.

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

$$E = G / G_{\text{теор}} \text{ или } E_R = N_A \rightarrow R / N_{A0}. \quad (1.3)$$

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

В определение выхода продукта и в определении практического расходного коэффициента учитывается неполнота превращения исходного вещества, образование побочных продуктов и производственные потери исходного вещества.

О размерностях величин в расчетах ХТС

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 кг, т, м³, молях. Для материального баланса удобно использовать размерность потоков в массовых величинах (кг/ч, г/мин, т/ч и т. д.). Показатели химической реакции традиционно используют измерения в молях. Задаваемые концентрации могут иметь, например,

размерности [%] или [доля], но «доля» бывает весовая, 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], молекулярная масса M [г/моль], молярный объем 22,4 [л/(г · моль)], стехиометрический коэффициент ν [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 фазовое состояние: [моль/л_г · град] или [кг/л_ж · град] (индексы г, ж относятся к газовой и жидкой фазам).

Обозначать в размерностях наименование компонента: ν [моль R], M_A [г/моль A] и т. д.

Вероятность ошибок значительно уменьшится, а несоответствие размерностей — распространенная ошибка в вычислениях.

Точность вычислений

Расчеты всегда сопровождаются ошибками вычислений. Причин здесь несколько. Во-первых, любая арифметическая операция ограничена разрядностью чисел, с которыми проводятся вычисления. Вычислительная машина (компьютер или калькулятор) оперируют с числами ограниченной (хотя и большой) разрядности. Обозначим Δ_i — точность представления i -го числа и $\Delta_{\text{арифм}}$ — суммарная точность арифметических операций. Тогда

$$\Delta_{\text{арифм}} = \Sigma \Delta_i$$

(отметим, что при сложении и вычитании суммируются значения абсолютных погрешностей, а при умножении и делении — относительных погрешностей).

Во-вторых, некоторые вычисления связаны с решением уравнений численным методом (например, нахождение корней нелинейных и трансцендентных уравнений). Алгоритм таких решений всегда связан с точностью решения — $\Delta_{\text{алг}}$. В третьих, результаты вычислений обычно округляют, т. е. фиксируются с некоторой точностью (например, четыре значащих цифры или два знака после запятой). Далее полученные результаты служат для дальнейших вычислений (например, суммирование количества всех веществ при расчете материального баланса). Возникает ошибка округления — $\Delta_{\text{окр}}$ (по сути она аналогична $\Delta_{\text{арифм}}$). Ошибка округления проявляется наиболее часто как человеческий фактор.

Приведем простой пример

Имеется 100 кг вещества А. Две трети его превратилось в вещество В. Округляя до трех значащих цифр, получим $100 \cdot (2 / 3) \approx 66,7$ кг В. Затем две трети В превратилось в вещество С. Опять фиксируя три значащих цифры, получим $66,7 \cdot (2/3) \approx 44,5$ кг С. Прямой расчет с конечным округлением: $100 \cdot (2 / 3) \cdot (2 / 3) \approx 44,4$ кг С — дал иную цифру. Из-за округления промежуточного результата образовалась относительная ошибка расчета 0,2%, хотя точность представления первого результата вследствие его округления составила всего 0,05% (66,7 — округленный результат и 66,6666... — точный).

Суммарная ошибка конечного расчета

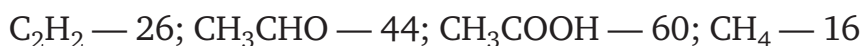
$$\Delta = \Delta_{\text{арифм}} + \Delta_{\text{алг}} + \Delta_{\text{окр}}.$$

Расчет материального баланса предполагает равенство масс входящих и выходящих потоков. Из-за ошибки вычислений и округлений промежуточных результатов расчетный баланс может не выполняться. Это будет отмечено в некоторых дальнейших примерах.

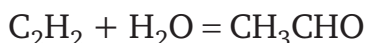
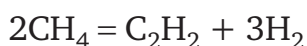
Примеры расчета

Пример 1.1

Рассчитать расходный коэффициент по природному газу, содержащему 97% (об.) метана, в производстве уксусной кислоты из ацетальдегида. Выход ацетилена $E_{\text{ац}}$ из метана составляет 15%, выход ацетальдегида из ацетилена $E_{\text{ацд}} = 60\%$, а выход уксусной кислоты из ацетальдегида $E_{\text{ук}} = 90\%$. Молекулярные массы веществ



Уксусную кислоту получают многостадийным методом при последовательном протекании следующих реакций:



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



составит

$$K_{\text{CH}_4, \text{ теор}} = \frac{G_{\text{ук}} \cdot v_{\text{CH}_4} \cdot M_{\text{CH}_4}}{v_{\text{ук}} \cdot M_{\text{ук}}} = \frac{1 \cdot 2 \cdot 16}{1 \cdot 60} = 0,534 \text{ т метана/т укс. кислоты.}$$

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

$$K_{\text{CH}_4, \text{прак}} = \frac{K_{\text{CH}_4, \text{твор}}}{E_{\text{ац}} \cdot E_{\text{альд}} \cdot E_{\text{ук}}} = \frac{0,534}{0,15 \cdot 0,6 \cdot 0,90} = 6,59 \text{ т метана/т укс. кислоты}$$

или

$$\frac{6,59 \cdot 1000 \cdot 22,4}{M_{\text{CH}_4}} = 9226 \text{ м}^3 \text{ метана/т укс. кислоты.}$$

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

$$K_{\text{пр. газа}} = \frac{K_{\text{CH}_4, \text{прак}}}{C_{\text{CH}_4}} = \frac{6,59}{0,97} = 6,79 \text{ т пр. газа / т укс. кислоты}$$

или 9511 м³ пр.газа / т. укс. кислоты.

Пример 1.2

Рассчитать расходные коэффициенты по сере и воде в производстве 1000 кг/ч 92,5% серной кислоты. Содержание диоксида серы в обжиговом газе равно 8,0% (об.). Степень окисления диоксида серы составляет 0,99. Степень абсорбции триоксида серы равна 99,9%.

Цепочка превращений серы в серную кислоту



Считается, что сера сгорает полностью, потери серы на стадии ее окисления до диоксида серы и на стадии абсорбции триоксида серы.

Необходимое количество серы рассчитываем по формуле

$$G_{\text{S}} = \frac{\Pi \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot M_{\text{M}_{\text{SO}_2}}}{M_{\text{M}_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \cdot x_{\text{SO}_2} \cdot \beta_{\text{SO}_3}} = \frac{1000 \cdot 0,925 \cdot 32}{98 \cdot 0,99 \cdot 0,999} = 305,4 \text{ кг.}$$

Рассчитываем расходный коэффициент по сере:

$$K_{\text{S}} = 305,4 / 925 = 0,33 \text{ кг S/кг H}_2\text{SO}_4.$$

Рассчитываем расходный коэффициент по воде.

Вода расходуется на образование моногидрата серной кислоты и на ее разбавление. На образование одного моля моногидрата серной кислоты требуется один моль воды:

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = 925 \cdot 18 / 98 + 1000 \cdot 0,075 = 244,9 \text{ кг;}$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = 244,9 / 1000 = 0,2449 \text{ кг H}_2\text{O} / \text{кг разб. H}_2\text{SO}_4.$$

Задачи

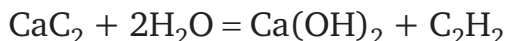
1-1. Рассчитать необходимое количество 68% H_2SO_4 для разложения 100 кг апатитового концентрата, содержащего 39% P_2O_5 .

Реакция разложения

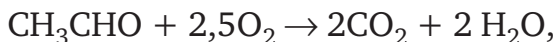


1-2. Рассчитать расходные коэффициенты по аммиаку и воде в производстве 1400 кг/ч 63% азотной кислоты. Концентрация аммиака в аммиачно-воздушной среде равна 8,6% (об.), концентрация паров воды 3,5% (об.). Выход оксида азота при окислении аммиака равен 95%, степень окисления аммиака равна 100%, а степень абсорбции диоксида азота равна 99,9%. Аммиак окисляется полностью.

1-3. Определить расходный коэффициент по техническому карбиду кальция в производстве 1000 м³ ацетилен. Содержание CaC_2 в техническом продукте 83%, а степень превращения CaC_2 в производстве равна 0,88.



1-4. Рассчитать теоретический и практический расходные коэффициенты технического ацетальдегида, содержащего 98% ацетальдегида для получения 1 тонны уксусной кислоты в процессе окисления ацетальдегида по реакции



если выход кислоты по альдегиду составляет 80,0%.

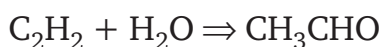
1-5. Рассчитать теоретический и практический расходные коэффициенты по сере и расходный коэффициент по воде в производстве 2500 кг/ч 98% серной кислоты, если степень окисления диоксида серы равна 99%, а степень абсорбции триоксида серы равна 99,5%.

1-6. Рассчитать теоретический и практический расходные коэффициенты по аммиаку и воде в производстве 2000 кг/ч 61% азотной кислоты, если выход диоксида азота при полном окислении аммиака равен 0,97, а степень абсорбции диоксида азота равна 99,5%. Концентрация аммиака в аммиачно-воздушной среде равна 8% (об.). Парциальное давление паров воды в воздухе равно $4,2 \cdot 10^3$ Па.

1-7. Рассчитать расход аммиака и воздуха на 1 т моногидрата HNO_3 , если степень окисления NH_3 в NO равна 0,96, общая степень превращения аммиака равна 1, а степень абсорбции оксидов азота равна 0,98. Содержание аммиака в аммиачно-воздушном потоке равно 8,5% объемных.

Брутто-реакция синтеза аммиака $\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 = \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

1-8. При проведении двух последовательных реакций первого порядка гидратации ацетилена и дегидратации ацетальдегида



из 1,5 моль ацетилена и 3 моля водяного пара получено 0,6 моль ацетальдегида и 0,045 моль кротонового альдегида. Рассчитать степень превращения ацетилена и селективность ацетальдегида.

1-9. Рассчитать расходный коэффициент природного газа, содержащего 97% (об.) метана, в производстве 1000 кг уксусной кислоты из ацетальдегида. Выход ацетилена из метана составляет 15%, выход ацетальдегида из ацетилена 68%, а выход уксусной кислоты из ацетальдегида равен 86%.

1-10. Рассчитать теоретический и фактический расходные коэффициенты производства бензола методом паро-фазовой дегидрогенизации циклогексана.

Химическая схема процесса



В реактор подается 100 кг/ч циклогексана. Степень превращения циклогексана равна 90%. Выход бензола равен 55%.

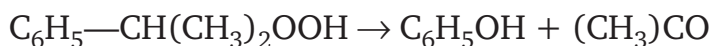
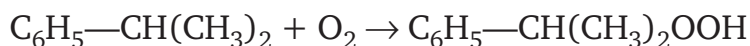
1-11. Рассчитать расходные коэффициенты по сере и воде в производстве 3000 кг/ч 92,5% серной кислоты. Содержание диоксида серы в обжиговом газе равно 8,0% (об.). Степень окисления диоксида серы составляет 0,995. Степень абсорбции триоксида серы равна 99,9%. Рассчитать также концентрацию диоксида серы и триоксида серы в выходящем газовом потоке.

1-12. Рассчитать количество серы, воды для получения 1500 кг/ч 98,2% серной кислоты. Сера окисляется полностью. Содержание сернистого ангидрида в обжиговом газе равно 8% (об.). Степень окисления сернистого ангидрида равна 0,98, а степень абсорбции сернистого ангидрида равна 99,9%.

1-13. Рассчитать количество аммиака, воды и воздуха в производстве 2000 кг/ч 61% азотной кислоты. Содержание аммиака в аммиачно-воздушном потоке равно 7,5% объемных. Степень окисления аммиака равна 100%. Выход диоксида азота при окислении аммиака равен 0,97. Степень абсорбции диоксида азота равна 0,99. Концентрация паров воды в воздухе равна 3,8% (об.).

1-14. Рассчитать расходные коэффициенты по бензолу и пропан-пропиленовой фракции газов крекинга, содержащих 30% (об.) пропилена и 70% (об.) пропана для производства 1000 кг фенола. Получение фенола из бензола и пропилена состоит из трех стадий:





Выход изопропилбензола из бензола составляет 90%, а выход фенола из изопропилбензола — 93%.

Молекулярные массы: бензола — 78, пропилена — 42, фенола — 94.

1-15. Рассчитать расходные коэффициенты по сере и воде в производстве 1000 кг/ч 98,5% серной кислоты. Содержание диоксида серы в обжиговом газе равно 7,6% (об.). Степень окисления диоксида серы составляет 0,98. Степень абсорбции триоксида серы равна 99,9%.

1-16. Рассчитать расходные коэффициенты по сырью в производстве 1 тонны фосфата аммония $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$. Фосфорная кислота имеет концентрацию 58% , а аммиак содержит 2% влаги.

1-17. Рассчитать теоретический и практический коэффициенты 97% изопентана в производстве 1 т изопрена. Процесс каталитического дегидрирования изопентана осуществляется по реакциям



Выход изоамилена составляет 73%, а изопрена — 65% от теоретического.

1-18. Взаимодействие ацетилен с формальдегидом дает промежуточный продукт — пропаргиловый спирт, а затем бутиндиол-1,4 по схеме



Степень превращения по ацетилену составляет 0,98. Селективность по пропаргиловому спирту 0,4. Рассчитать необходимое количество ацетилена и формальдегида для получения 360 кг пропаргилового спирта в час.

1-19. Протекает обратимая реакция $A + 2B \rightleftharpoons 2R + S$. Начальные количества веществ, кмоль: $N_{A0} = 10$, $N_{B0} = 25$. Конечное значение $N_R = 12$ кмоль. В равновесной смеси $N_A = 2,5$ кмоль. Определить степень превращения вещества A и выход продукта R по компоненту A.

1-20. Определить производительность и мощность колонны синтеза аммиака объемом 4 м³, если объемный расход азотно-водородной смеси составляет 30 000 м³/ч. Равновесная степень превращения реагентов, взятых в стехиометрическом соотношении 0,26, а выход аммиака 0,8.

1-21. При дегидратации этилового спирта



степень превращения спирта составила 0,8. Найти состав полученной смеси и выход продукта, если исходное количество спирта 10 молей.

1-22. Рассчитать расход аммиака и воздуха на 1 т моногидрата HNO_3 , если степень окисления NH_3 в NO равна 0,96, общая степень превращения аммиака равна 1, а степень абсорбции оксидов азота равна 0,98. Содержание аммиака в аммиачно-воздушном потоке равно 8,5% (об.).

Брутто-реакция синтеза аммиака $\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 = \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Глава 2

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

2.1. Стехиометрические закономерности в расчетах химических процессов

Стехиометрическое уравнение показывает, в каком соотношении реагенты вступают в реакцию друг с другом, и имеет вид

$$\nu_A A + \nu_B B = \nu_R R + \nu_S S. \quad (2.1)$$

Продукты реакции R , S образуются также в соответствии с их стехиометрическими коэффициентами.

Отметим, что стехиометрическое уравнение — балансовое, и может не отражать механизм химических превращений.

В соответствии со стехиометрическим уравнением соотношение между реагентами и продуктами реакции имеет вид

$$\frac{N_{A0} - N_A}{\nu_A} = \frac{N_{B0} - N_B}{\nu_B} = \frac{N_R - N_{R0}}{\nu_R} = \frac{N_S - N_{S0}}{\nu_S}, \quad (2.2)$$

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

Уравнение (2.1.) удобно представить в форме алгебраической суммы

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

где A_i — обозначения веществ, вступивших или образовавшихся в реакции; ν_i — стехиометрические коэффициенты, причем $\nu_i < 0$ для исходных веществ и $\nu_i > 0$ для продуктов.

Тогда

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

где N_i и N_{i0} — количество i -го вещества до и после превращения.

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

Если превращение описывается несколькими стехиометрическими уравнениями и происходит образование целевого и побочных продуктов, то такая реакция называется *сложной*.

Наличие стехиометрической количественной связи между компонентами реакции позволяет рассчитать состав реакционной смеси в процессе химического превращения. 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 *стехиометрически 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 число стехиометрически независимых уравнений, равное

для окислительно-восстановительных реакций:

$$Y = B - \Xi, \quad (2.5)$$

для обменных реакций:

$$Y = B - \Xi + 1, \quad (2.6)$$

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. Одним из основных показателей химического процесса является степень превращения ключевого элемента.

Степень превращения вещества — это отношение количества превращенного вещества к его первоначальному количеству:

$$x_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}}. \quad (2.7)$$

Используя определение степени превращения (2.7) и соотношение (2.2) между количествами превращенных компонентов, получим уравнение для расчета степени превращения и количества другого вещества в реакционной смеси при протекании простой реакции:

$$\frac{N_{i0} \cdot x_i}{\nu_i} = \frac{N_{A0} \cdot x_A}{\nu_A} \quad (2.8)$$

или

$$x_i = \frac{N_{A0}}{N_{i0}} \cdot \frac{\nu_i}{\nu_A} x_A.$$

Концентрация вещества C_i в мольных долях определяется уравнением

$$C_i = N_i / \Sigma N_i, \quad (2.9)$$

где ΣN_i — суммарное количество молей всех веществ, включая инерты (не участвующие в реакции).

Для простой газовой реакции типа $\nu_A A + \nu_B B = \nu_R R + \nu_S S$

$$N_i = \Sigma N_{i0} - \Delta \nu / \nu_A \cdot N_{A0} x_A; \quad (2.10)$$

$$C_i = \frac{C_{i0} - \frac{\nu_i}{\nu_A} C_{A0} x_A}{1 - \frac{\Delta \nu}{\nu_A} C_{A0} x_A}, \quad (2.11)$$

где $\Delta \nu = \Sigma \nu_i = \nu_R + \nu_S - \nu_A - \nu_B$ — изменение числа молей веществ в реакции.

Степень превращения из уравнения (2.11)

$$x_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}(1 + \frac{\Delta \nu}{\nu_A} C_A)}. \quad (2.12)$$

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

$$x_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}}, \quad (2.13)$$

откуда

$$C_A = C_{A0}(1 - x_A); \quad (2.14)$$

$$C_i = C_{i0} - \Delta \nu / \nu_A \cdot C_{A0} x_A, \quad (2.15)$$

где C_{A0} , C_A — начальная и текущая концентрации вещества A; C_{i0} , C_i — начальная и текущая концентрации i -го вещества.

Для количественной характеристики реакционной смеси используют различные способы выражения концентраций (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Способы выражения концентраций

	N	C_i	n_i	C	γ_i	g_i	γ	P_i
N	1	$C_i V$	$C_i n_i V$	$C_i n_i V$	$\gamma V / M_i$	$\gamma g_i V / M_i$	$\gamma g_i V / M_i$	$P_i V / RT$
C_i	N / 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	C_i	n_i	C	γ_i	g_i	γ	P_i
n_i	N_i / N	C_i / C	1	C_i / C	γ_i / M_i $\Sigma \gamma_i / M_i$	γ_i / M_i $\Sigma g_i / M_i$	—	P_i / P
$N_i / n_i V$	ΣC_i	—	1	$\Sigma \gamma_i / M_i$	$\gamma / \Sigma g_i /$ $/ M_i$	$\gamma / \Sigma g_i /$ $/ m_i$	$P_i /$ $/ n_i RT$	—
$M_i /$ $/ (N_i / V)$	$M_i C_i$	$M_i C n_i$	$M_i C n_i$	1	γg_i	γg_i	$P_i M_i /$ $/ RT$	—
g_i	$M_i N_i /$ γV	$M_i C_i$ $\Sigma M_i C_i$	$M_i n_i$ $\Sigma M_i n_i$	—	γ_i / γ	1	γ_i / γ	$P_i M_i /$ $/ \gamma RT$
γ	$M_i N_i /$ $/ g_i V$	$\Sigma M_i C_i$	$C \Sigma M_i n_i$	$C \Sigma M_i n_i$	$\Sigma \gamma_i$	—	1	$P_i M_i /$ $/ g_i RT$
P_i	$N_i P / N$	$C_i RT$	$n_i P$	$C n_i RT$	$\gamma_i RT /$ $/ M_i$	$\gamma g_i RT /$ $/ M_i$	$\gamma g_i RT /$ $/ M_i$	1

В этой таблице N_i — число молей i -го компонента смеси, моль; n_i — мольная доля i -го компонента; M_i — молекулярная 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 — мольная концентрация i -го компонента, моль/м³; $C = \Sigma C_i$ — общая мольная концентрация, моль/м³; P_i — парциальное давление; V — объем реакционной смеси, м³.

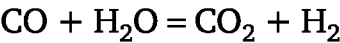
Пример использования таблицы

Дано: P_i . Определить g_i .

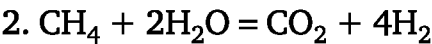
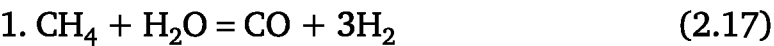
Решение: данное P_i находим в верхней строчке таблицы. Коэффициент пересчета находится на пересечении вертикали под P_i и горизонтали напротив g_i . Ответ: $g_i = P_i M_i / \gamma RT$.

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 два стехиометрических уравнения $У = В - Э = 5 - 3 = 2$. Ключевым компонентом является CH_4 , входящее только в первое стехиометрическое уравнение. Для балансовых расчетов удобней использовать 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} .

Для данного уравнения 2.17 имеем x_1 и x_2 . Общая степень превращения будет равна сумме степеней превращения частных реакций $x_A = x_1 + x_2$.

Количество i -го вещества в реакционной смеси N_i при протекании сложной реакции рассчитывается по уравнению

$$N_i = N_{i0} + \sum (v_{ij} / v_{Aj}) N_{A0} x_{Aj} \quad (2.18)$$

и далее можно рассчитать концентрации, используя уравнение (2.9).

Другими показателями химического процесса являются выход продукта и интегральная селективность.

Выход продукта — это количество исходного вещества в молях, например A , превратившегося в этот продукт, отнесенное к сходному количеству вещества в молях.

Для продукта R

$$E_R = (v_A / v_R) (N_R - N_{R0}) / N_{A0}. \quad (2.19)$$

Для простой реакции

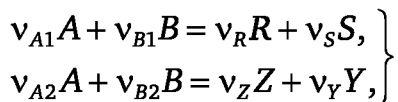
$$E_R = x_A.$$

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 мольное отношение количества исходного вещества, превращенного в этот продукт, ко всему количеству превращенного реагента:

$$S_R = \frac{N_{A \rightarrow R}}{N_{A0} - N_A}.$$

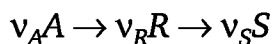
Так, для двух параллельных реакций



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

$$S_R = (v_{A1} / v_R) N_R / (N_{A0} - N_A). \quad (2.20)$$

Для двух последовательных реакций



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

$$S_R = (v_A / v_R) (N_R) / (N_{A0} - N_A), \quad (2.21)$$

где N_R — конечное значение продукта определяемое как разница между образовавшимся количеством продукта по 1-й реакции и количеством продукта R прореагировавшем по 2-й реакции.

Уравнение, связывающее степень превращения исходного вещества, выход продукта и его интегральную селективность, следующее:

$$E_R = S_R x_A. \quad (2.22)$$

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:

$$v_A A + v_B B = v_R R + v_S S - \Delta H. \quad (2.23)$$

Уравнение (2.23) называют также *термохимическим уравнением*, которое показывает не только соотношение количеств веществ, вступивших во взаимодействие, но и количество выделившегося (или поглощенного) при этом тепла. Если энтальпия реакционной смеси уменьшается, то тепло выделяется. В технике часто используют понятие *теплота реакции* Q_p , причем $Q_p = -\Delta H$, так что

$$v_A A + v_B B = v_R R + v_S S + Q_p. \quad (2.24)$$

Если $Q_p > 0$ ($\Delta H < 0$) — реакция экзотермическая, $Q_p < 0$ ($\Delta H > 0$) — реакция эндотермическая. В справочниках величина теплового эффекта может быть представлена в двух видах:

— в термохимическом уравнении вида (2.24) размерность (кДж) показывает сколько тепла выделится (поглотится), когда среагируют v_A молей вещества A , или v_B молей вещества B , или образуется v_R молей вещества R);

— размерность [кДж/моль A] показывает количество тепла при превращении 1 моля вещества A (обозначим его Q_{pA}). Очевидно, $Q_p = v_A Q_{pA}$.

Количество выделившегося тепла Q определяется количеством превращенного вещества ΔN_A :

$$Q = Q_{pA} \Delta N_A \quad (2.25)$$

или

$$Q = Q_{pA} N_{A0} x_A. \quad (2.26)$$

При протекании сложной реакции надо суммировать тепловыделение всех частных реакций:

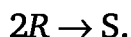
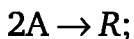
$$Q = \sum Q_{pAj} N_{A0} x_{Aj}. \quad (2.27)$$

Изменение температуры ΔT реагирующей смеси определяется из уравнения $Q = Vc_p\Delta T$.

Примеры расчета

Пример 2.1

В реакторе протекает жидкофазная последовательная реакция типа



Конечные концентрации компонентов следующие: $C_A = 0,2$ моль/л, $C_R = 0,5$ моль/л, $C_S = 0,2$ моль/л. Определить степень превращения вещества A и выход продукта R .

Решение

По второй реакции изменение концентрации вещества R (согласно 2.2) равно $2C_S$ и равно $0,4$ моль/л.

По первой реакции полученная концентрация вещества R равна сумме конечной концентрации и израсходованной концентрации по второй реакции. Используя балансовое соотношение 2.2, рассчитываем количество продукта R образованного по первой реакции и количество R , израсходованного по второй реакции и их разность равна $0,9$ моль/л. Изменение концентрации вещества A в R (согласно 2.2) равно $1,8$ моль/л.

Исходная концентрация вещества A , согласно балансовому уравнению $C_{A0} = \Delta C_{A1} + C_A$, равна 2 моль/л. Степень превращения вещества A составит

$$x_a = \frac{2 - 0,2}{2} = 0,9;$$
$$E_R = \frac{N_{A \rightarrow R}}{N_{A0}} = \frac{C_R \cdot \frac{v_A}{v_R}}{C_{A0}} = \frac{0,5 \cdot \frac{2}{1}}{2} = 0,5.$$

Пример 2.2

Определить степень превращения x_B и состав реакционной смеси для реакции $A + 2B = 2R + S$, если $x_A = 0,6$; $C_{A0} = 1$ моль/м³; $C_{B0} = 1,5$ кмоль/м³.

Решение

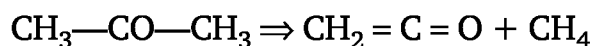
Степень превращения компонента B найдем из формулы (2.8):

$$x_B = \frac{C_{A0}}{C_{B0}} \cdot \frac{v_B}{v_A} \cdot x_A = \frac{1}{1,5} \cdot \frac{2}{1} \cdot 0,6 = 0,8.$$

Состав реакционной смеси: $C_A = C_{A0}(1 - x_A) = 0,4$ кмоль/м³, $C_B = C_{B0}(1 - x_B) = 0,3$ кмоль/м³, $C_R = 2C_{A0}x_A = 1,2$ кмоль/м³, $C_S = C_{A0}x_A = 0,6$ кмоль/м³.

Пример 2.3

Кетен получают путем пиролиза ацетона согласно реакции



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

Решение

Реакция является газофазной, протекает с изменением числа молей, поэтому для получения корректного результата следует воспользоваться соответствующими формулами. В соответствии с формулой (2.12)

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

здесь $n_{\text{ац}0} = 1$ м.д.; $n_{\text{ац}} = 0,05$ м.д.; $\Delta v = 1$.

Из (2.11)

$$n_{\text{кет}} = \frac{n_{\text{ац}0} x_{\text{ац}}}{1 + \frac{\Delta v}{v_{\text{ац}}} n_{\text{ац}0} x_{\text{ац}}} = 0,475.$$

Пример 2.4

Для реакции гидрирования бензола $\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_{12}$, 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 $N_{\text{бенз}}^0 = 10$ моль.

Решение

Содержание не прореагировавшего бензола в смеси

$$N_{\text{бенз}} = N_{\text{бенз}}^0 (1 - x_{\text{бенз}}) = 0,05 \text{ моль.}$$

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

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

Содержание циклогексана

$$N_{\text{ц.г.}} = N_{\text{бенз}}^0 x_{\text{бенз}} = 9,5 \text{ моль.}$$

Пример 2.5

Для двух параллельных жидкофазных реакций $2A \rightarrow R$ и $A \rightarrow 4S$ определить степень превращения реагента A , 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 первоначальную концентрацию реагента A . Учитывая стехиометрию реакций, из балансового соотношения (2.2) найдем, что на образование 3 кмоль продукта R требуется 6 кмоль вещества A , на образование 4 кмоль S потребуется 0,25 кмоль A . Таким образом,

$$C_{A0} = 6 + 0,25 + 2 = 8,25 \text{ кмоль/м}^3;$$

степень превращения

$$x_A = (C_{A0} - C_A) / C_{A0} = 0,76;$$

выход продукта

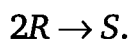
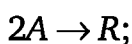
$$E_R = v_A C_R / v_R C_{A0} = 0,73;$$

селективность

$$S_R = v_A C_R / v_R (C_{A0} - C_A) = 0,96.$$

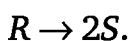
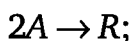
Задачи

2.1-1. В реакторе протекает жидкофазная последовательная реакция типа



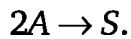
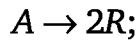
Исходная концентрация вещества A равна 1,4 моль/л. Конечные концентрации компонентов следующие: $C_A = 0,21$ моль/л, $C_S = 0,2$ моль/л. Определить степень превращения вещества A и выход продукта R .

2.1-2. В реакторе протекает жидкофазная последовательная реакция типа



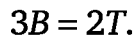
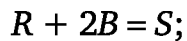
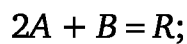
Исходная концентрация вещества A равна 1,4 моль/л. Конечные концентрации компонентов следующие: $C_R = 0,4$ моль/л, $C_S = 0,11$ моль/л. Определить степень превращения вещества A и селективность по R .

2.1-3. В реакторе протекает жидкофазная параллельная реакция типа



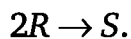
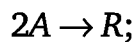
Исходная концентрация вещества A равна 1,25 моль/л. Конечные концентрации компонентов следующие: $C_R = 1,6$ моль/л, $C_S = 0,1$ моль/л. Определить степень превращения вещества A и селективность по R .

2.1-4. В реакторе в адиабатических условиях в жидкой фазе протекают реакции



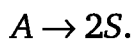
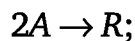
Начальные концентрации, кмоль/м³: $C_{A0} = 0,3$; $C_{B0} = 0,2$; $C_{R0} = C_{S0} = C_{T0} = 0$. Выходные концентрации, кмоль/м³: $C_B = 0,016$; $C_S = 0,011$; $C_T = 0,03$. Определить концентрацию вещества R и степень превращения вещества A .

2.1-5. В реакторе протекает жидкофазная последовательная реакция типа



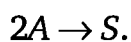
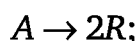
Исходная концентрация вещества A равна 2 моль/л. Конечные концентрации компонентов следующие: $C_R = 0,5$ моль/л; $C_S = 0,1$ моль/л. Определить степень превращения вещества A и селективность по R .

2.1-6. В реакторе протекает жидкофазная параллельная реакция типа



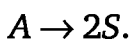
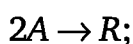
Исходная концентрация вещества A равна 1,5 моль/л. Конечные концентрации компонентов следующие: $C_R = 0,4$ моль/л; $C_S = 0,2$ моль/л. Определить степень превращения вещества A и селективность по R .

2.1-7. В реакторе протекает жидкофазная параллельная реакция типа



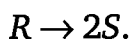
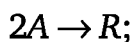
Исходная концентрация вещества A равна 1,4 моль/л. Конечные концентрации компонентов следующие: $C_A = 0,28$ моль/л; $C_S = 0,2$ моль/л. Определить степень превращения вещества A , концентрацию вещества R и выход продукта R .

2.1-8. В реакторе протекает жидкофазная параллельная реакция типа



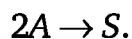
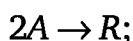
Исходная концентрация вещества A равна 1,2 моль/л. Конечные концентрации компонентов следующие: $C_A = 0,2$ моль/л; $C_S = 0,2$ моль/л. Определить степень превращения вещества A , концентрацию вещества R и выход продукта R .

2.1-9. В реакторе протекает жидкофазная последовательная реакция типа



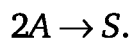
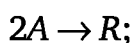
Исходная концентрация вещества A равна 1,6 моль/л. Конечные концентрации компонентов следующие: $C_A = 0,2$ моль/л; $C_S = 0,2$ моль/л. Определить степень превращения вещества A , концентрацию вещества R и выход продукта R .

2.1-10. В реакторе протекают жидкофазные последовательные реакции типа



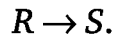
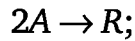
Конечные концентрации компонентов следующие: $C_A = 0,2$ моль/л; $C_R = 0,5$ моль/л; $C_S = 0,2$ моль/л. Определить степень превращения вещества A и селективность продукта R .

2.1-11. В реакторе протекает жидкофазная последовательная реакция типа



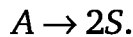
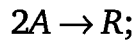
Исходная концентрация вещества A равна 1,4 моль/л. Конечные концентрации компонентов следующие: $C_A = 0,2$ моль/л; $C_S = 0,2$ моль/л. Определить степень превращения вещества A , концентрацию вещества R и выход продукта R .

2.1-12. В реакторе протекает жидкофазная последовательная реакция типа



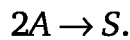
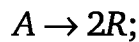
Исходная концентрация вещества A равна 1,4 моль/л. Конечные концентрации компонентов следующие; $C_R = 0,4$ моль/л; $C_S = 0,1$ моль/л. Определить степень превращения вещества A и селективность по R .

2.1-13. В реакторе протекает жидкофазная параллельная реакция типа



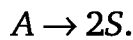
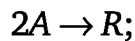
Исходная концентрация вещества A равна 1,4 моль/л. Конечные концентрации компонентов следующие: $C_R = 0,4$ моль/л; $C_S = 0,1$ моль/л. Определить степень превращения вещества A и селективность по R .

2.1-14. В реакторе протекает жидкофазная параллельная реакция типа



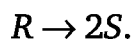
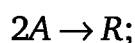
Исходная концентрация вещества A равна 1,4 моль/л. Конечные концентрации компонентов следующие: $C_A = 0,2$ моль/л; $C_S = 0,2$ моль/л. Определить степень превращения вещества A , концентрацию вещества R и выход продукта R .

2.1-15. В реакторе протекает жидкофазная параллельная реакция типа



Исходная концентрация вещества A равна 1,2 моль/л. Конечные концентрации компонентов следующие: $C_A = 0,2$ моль/л; $C_S = 0,2$ моль/л. Определить степень превращения вещества A , концентрацию вещества R и выход продукта R .

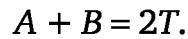
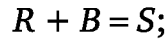
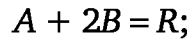
2.1-16. В реакторе протекает жидкофазная последовательная реакция типа



Исходная концентрация вещества A равна 1,2 моль/л. Конечные концентрации компонентов следующие: $C_A = 0,12$ моль/л; $C_S = 0,2$ моль/л.

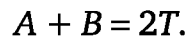
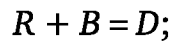
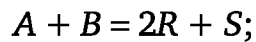
Определить степень превращения вещества A , концентрацию вещества R и выход продукта R .

2.1-17. В реакторе в жидкой фазе протекают реакции



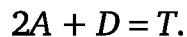
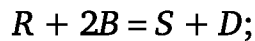
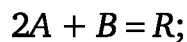
Начальные концентрации (кмоль/м³): $C_{A0} = 2$; $C_{B0} = 4,0$; $C_{R0} = C_{S0} = C_{T0} = 0$. Выходные концентрации (кмоль/м³): $C_T = 0,2$; $C_S = 0,4$; $C_A = 0,4$. Определить степени превращения вещества B и выход продукта R по A .

2.1-18. В реакторе протекают жидкофазные реакции



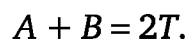
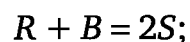
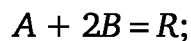
Начальные концентрации (кмоль/м³): $C_{A0} = 2$; $C_{B0} = 3,2$; $C_{R0} = C_{S0} = C_{T0} = 0$. Выходные концентрации (кмоль/м³): $C_R = 0,2$; $C_S = 0,4$; $C_A = 0,2$. Определить степени превращения вещества A и B , концентрацию вещества T .

2.1-19. В реакторе в жидкой фазе протекают реакции



Начальные концентрации (кмоль/м³): $C_{A0} = 2,4$; $C_{B0} = 2,0$; $C_{R0} = C_{S0} = C_{T0} = 0$. Выходные концентрации (кмоль/м³): $C_R = 0,4$; $C_S = 0,4$; $C_A = 0,6$. Определить степень превращения вещества B и концентрацию вещества T .

2.1-20. В реакторе в жидкой фазе протекают реакции



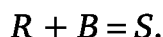
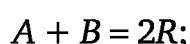
Начальные концентрации (кмоль/м³): $C_{A0} = 1,2$; $C_{B0} = 2,2$; $C_{R0} = C_{S0} = C_{T0} = 0$. Выходные концентрации (кмоль/м³): $C_T = 0,2$; $C_S = 0,4$; $C_A = 0,4$. Определить степени превращения вещества B по отдельным реакциям, общую степень превращения вещества B и выход продукта R по A .

2.1-21. В реакторе протекает жидкофазная реакция типа $2A + B = R$. Исходная концентрация вещества A равна 1,2 моль/л, а вещества B — 2 моль/л. Степень превращения вещества A составляет 0,9. Рассчитать степень превращения вещества B .

2.1-22. В реакторе протекает жидкофазная реакция типа $A + 2B = R$. Исходная концентрация вещества A равна 1,5 моль/л, а вещества B — 3 моль/л. Степень превращения вещества B составляет 0,4. Рассчитать степень превращения вещества A .

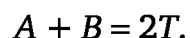
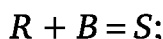
2.1-23. В реакторе протекает жидкофазная реакция типа $A + 2B = R$. Исходная концентрация вещества A равна 0,5 моль/л, а вещества B — 3 моль/л. Степень превращения вещества B составляет 0,3. Рассчитать степень превращения вещества A .

2.1-24. В реакторе протекают жидкофазные реакции



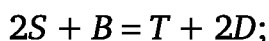
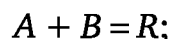
Начальные концентрации (моль/л): $C_{A0} = 0,8$; $C_{B0} = 1,0$; $C_{R0} = C_{S0}$. Выходные концентрации (моль/л): $C_S = 0,2$; $C_A = 0,4$; $C_R = 0,6$. Определить степень превращения вещества A и B , выход продукта R по A и выход продукта S по B .

2.1-25. В реакторе протекают реакции



Начальные концентрации (кмоль/м³): $C_{A0} = 2$; $C_{B0} = 2,3$; $C_{R0} = C_{S0} = C_{T0} = 0$. Конечные концентрации (кмоль/м³): $C_R = 0,2$; $C_S = 0,4$; $C_A = 1,4$. Определить степень превращения вещества B и концентрацию вещества T .

2.1-26. В реакторе протекают реакции



Определить конечные концентрации по веществам R и S при следующих условиях: $C_{A0} = 2$; $C_{B0} = 1,7$; $C_A = 0,1$; $C_B = 0,5$; $C_T = 0,15$; $C_D = 0,05$ кмоль/м³; $C_{R0} = C_{S0} = C_{T0} = C_{D0} = 0$.

2.1-27. Определить соотношение между H_2 и N_2 в азотноводородной смеси на входе в реактор синтеза аммиака, если в газе на выходе из него содержится (об. %) $NH_3 = 18$; $N_2 = 15,39$; $H_2 = 48,61$.

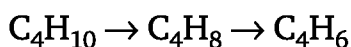
2.1-28. Взаимодействие ацетилена с формальдегидом дает промежуточный продукт — пропаргиловый спирт, а затем бутин-диол-1,4 по схеме



Степень превращения по ацетилену составляет 0,98. Селективность по пропаргиловому спирту — 0,6. Рассчитать необходимое количество ацетилена и формальдегида для получения 350 кг пропаргилового спирта в час.

2.1-29. Протекает обратимая реакция $A + 2B \rightleftharpoons 2R + S$. Начальные количества веществ (кмоль): $N_{A0} = 10$; $N_{B0} = 25$; $N_R = 12$. В равновесной смеси $N_A = 2,5$ кмоль. Определить выход продукта R по компоненту A .

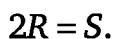
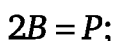
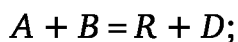
2.1-30. При проведении последовательной реакции дегидрирования



частная степень превращения бутана в бутилен и бутадиев составляет 0,38 и 0,04. Рассчитать состав полученной реакционной смеси, общую степень превращения бутана, интегральную селективность и выход бутилена, если исходное количество бутана 2,1 моль.

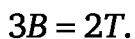
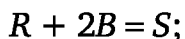
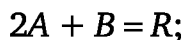
2.1-31. Газофазная реакция $A + 2B \rightarrow 2R$, протекает при постоянном давлении. Исходные концентрации A , B и R равны 0,4; 0,8 и 0,1 м.д. соответственно. После проведения реакции в продуктах содержится 0,7 м.д. R . Определить концентрации веществ A и B и степень превращения вещества B .

2.1-32. В реакторе протекают реакции



Начальные концентрации (кмоль/м³): $C_{A0} = 0,1$; $C_{B0} = 0,3$; $C_{R0} = C_{D0} = C_{P0} = C_{S0} = 0$. Выходные концентрации (кмоль/м³): $C_P = 0,028$; $C_S = 0,012$; $C_D = 0,034$. Определить концентрацию вещества R и степень превращения вещества A .

2.1-33. В реакторе протекают реакции



Начальные концентрации (кмоль/м³): $C_{A0} = 0,1$; $C_{B0} = 0,2$; $C_{R0} = C_{S0} = C_{T0} = 0$. Выходные концентрации (кмоль/м³): $C_B = 0,016$; $C_S = 0,011$; $C_T = 0,03$. Определить концентрацию вещества A .

2.1-34. Для реакции $A + 2B = 2R$, протекающей в жидкой фазе. Определить степень превращения x_B и состав реакционной смеси (C_A , C_B , C_R) при $x_A = 0,45$. Исходные концентрации: $C_{A0} = 1$ моль/л, $C_{B0} = 1$ моль/л.

2.1-35. Определить состав реакционной смеси в конце процесса для реакции $A + 3B = 2R$, протекающей в жидкой фазе, если $x_B = 0,2$; $C_{B0} = 5$ кмоль/м³; $C_{A0} = 1$ кмоль/м³.

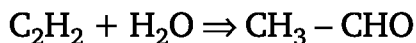
2.1-36. Протекает реакция $A = 3R$. Определить состав реакционной смеси на выходе из реактора, если $C_{A0} = 1$ кмоль/м³; $x_A = 0,5$. Принять, что объем реакционной смеси не меняется.

2.1-37. В газовой фазе протекает реакция $A + B = 3R$. Определить состав реакционной смеси в м.д., если $N_{A0} = N_{B0} = 1$ кмоль; $x_A = 0,9$.

2.1-38. Дана реакция: $2A + 3B = R$. С целью более полного использования вещества A в реактор подается двухкратный избыток B , чем требуется по стехиометрии. Определить x_B , если $x_A = 0,9$.

2.1-39. Газофазная реакция $A + 2B \rightarrow R$ протекает при постоянном давлении. Исходные концентрации A , B и R равны 0,5, 0,6 и 0,2 м.д. соответственно. После проведения реакции в продуктах содержится 0,4 м.д. вещества R . Определить концентрации веществ A и B и степень превращения вещества A .

2.1-40. При проведении двух последовательных реакций первого порядка гидратации ацетилен и дегидратации ацетальдегида



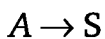
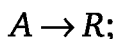
из 1 моль ацетилен и 10 моль водяного пара получено 0,4 моль ацетальдегида и 0,025 моль кротонового альдегида. Необходимо рассчитать общую и частные степени превращения ацетилен (по обеим реакциям) и интегральную селективность ацетальдегида.

2.1-41. При дегидратации этилового спирта $2C_2H_5OH = (C_2H_5)_2O + H_2O$ его степень превращения составила 0,6. Необходимо найти состав полученной реакционной смеси в мольных долях, если исходное количество спирта 2,8 моль.

2.1-42. Протекают две параллельные реакции $2A = R$ и $A = 3S$. Определить выход продукта R , степень превращения реагента A и селективность, если на выходе из реактора известны количества молей веществ $N_A = 2$; $N_R = 3$; $N_S = 3,0$.

2.1-43. Протекают последовательные реакции $A = 2R$ и $R = S$. Определить степень превращения, выход и селективность по продукту R , если известен конечный состав реакционной смеси (кмоль/м³): $C_A = 1$; $C_R = 2$; $C_S = 2$.

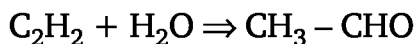
2.1-44. Для двух параллельных жидкофазных реакций 1-го порядка



определить интегральную селективность и выход по продукту R , если начальная концентрация реагента A равна $1,2 \text{ кмоль/м}^3$, общая степень превращения — $0,89$, а концентрация продукта R — $0,438 \text{ кмоль/м}^3$.

2.1-45. Для двух последовательных реакций $A \rightarrow R \rightarrow S$ необходимо определить интегральную и дифференциальную селективность по продукту R , выход этого продукта и общую степень превращения реагента A , если после окончания реакции в смеси концентрации веществ составили, моль/л: $C_A = 0,217$; $C_R = 0,542$; $C_S = 0,241$.

2.1-46. При проведении двух последовательных реакций первого порядка гидратации ацетилен и дегидратации ацетальдегида



из 1 моль ацетилен и 10 моль водяного пара получено $0,4$ моль ацетальдегида и $0,025$ моль кротонового альдегида. Необходимо рассчитать общую и частные степени превращения ацетилен (по обеим реакциям) и интегральную селективность ацетальдегида.

2.2. Термодинамические закономерности в расчетах химических процессов

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

при $\Delta G_{T,P} < 0$ реакции протекает самопроизвольно в прямом направлении;

при $\Delta G_{T,P} > 0$ протекание реакции невозможно; она протекает в обратном направлении;

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

Величина $\Delta G_{T,P}$ связана с изменением стандартной энергии Гиббса ΔG_T^0 (при $P = 1 \text{ атм}$) и константой равновесия реакции K_p уравнением

$$\Delta G_{T,P} = \Delta G_T^0 + RT \ln K_p. \quad (2.28)$$

Изменение стандартной энергии Гиббса ΔG_T^0 определяется через изменение стандартных величин энергии Гиббса образования реагирующих веществ $(\Delta G^0)_{\text{обр}}$, которые приводятся в справочной литературе:

$$\Delta G_T^0 = \sum v_i (\Delta G^0)_{\text{обр},i}. \quad (2.29)$$

Знак перед v_i берется в соответствии с общим видом стехиометрического уравнения (2.3). При равновесии $G_{T,P} = 0$. Тогда из уравнения

(1.29) $\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p$ можно рассчитывать константу равновесия реакции при заданной температуре:

$$K_p = \exp(-\Delta G_T^0 / RT) \quad (2.30)$$

Учитывая, что $\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0$, уравнение (2.31) преобразуется к виду

$$K_p = \exp(-\Delta H_T^0 / RT) \exp(S_T^0 / R), \quad (2.31)$$

где ΔH_T^0 ; ΔS_T^0 — изменение энтальпии и энтропии реакции, которые рассчитываются через изменение энтальпии и энтропии образования веществ-участников реакции по формуле, аналогичной формуле (1.30).

Энергия Гиббса образования реагента $(\Delta G^0)_{\text{обр},i}$ относится к состоянию при $P = 1$ атм и соответствующей температуре. Соответственно ΔG_T^0 для реакции будет определено для реакционной смеси, в которой каждый реагент находится при $P_i = 1$ атм. Для смеси иного состава величины ΔG_T^0 и $\Delta G_{T,P}$ связаны соотношением

$$\Delta G_{T,P} = \Delta G_T^0 - RT \ln \frac{p_R^{\text{vR}} p_S^{\text{vS}}}{p_A^{\text{vA}} p_B^{\text{vB}}}. \quad (2.32)$$

Из (2.28) и (2.32) для условий равновесия ($\Delta G_{T,P} = 0$) получим уравнение для расчета равновесного состава реакционной смеси

$$K_p = \frac{p_R^{\text{vR}} p_S^{\text{vS}}}{p_A^{\text{vA}} p_B^{\text{vB}}}. \quad (2.33)$$

В уравнении (2.34) K_p — величина безразмерная, а парциальное давление компонентов p_i определяется относительно стандартного состояния по уравнению

$$p_i = C_i \cdot P, \quad (2.34)$$

где C_i — мольная доля i -го компонента.

На практике используют размерные величины содержания веществ в смеси, и потому применяют следующие выражения константы равновесия от равновесных концентраций для реакции:

$$K_c = \left(\frac{C_R^{\text{vR}} C_S^{\text{vS}}}{C_A^{\text{vA}} C_B^{\text{vB}}} \right)_{\text{равн}}; \quad (2.35)$$

и равновесных парциальных давлений компонентов:

$$K_p = \left(\frac{p_R^{\text{vR}} p_S^{\text{vS}}}{p_A^{\text{vA}} p_B^{\text{vB}}} \right)_{\text{равн}}. \quad (2.36)$$

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

$$K_c = K_p(RT)^{\Delta v}, \quad (2.37)$$

где $\Delta v = \sum v_{i,\text{прод}} - \sum v_{i,\text{реак}}$.

Если в реакционной системе какое-либо вещество находится в твердом состоянии (гетерогенные реакции «газ-твердое»), его активность остается постоянной и поэтому оно не присутствует в формуле для расчета константы 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

$$K_p = K_{p0} \exp(-\Delta H_T^0 / RT) = K_{p0} \exp(Q_p / RT), \quad (2.38)$$

где Q_p — тепловой эффект реакции.

Расчет равновесного состава реакционной системы рекомендуется проводить следующим образом.

а) Простая реакция. Заданы исходный состав смеси — P_{i0} (или Ci_0) — и температура T . Требуется определить равновесный состав — $P_{i,\text{равн}}$ ($C_{i,\text{равн}}$).

Рассчитываем значение константы равновесия по уравнению (2.36). Размерность K_p зависит от единиц размерности используемых концентраций.

Выражаем концентрации всех компонентов через степень превращения ключевого вещества [см. раздел 1.1, уравнения (2.13) или (2.16)].

Подставляем выражения для концентраций в уравнение (2.35) или (2.36) и получаем $K_p = f(x_{A,\text{равн}})$.

Решением этого уравнения находим равновесную степень превращения $x_{A,\text{равн}}$ и затем рассчитываем равновесные концентрации всех веществ по уравнению (2.13).

б) Сложная реакция. Заданы количество веществ в смеси B , исходный состав смеси — p_{i0} (или Ci_0) — и температура T . Требуется определить равновесный состав — $p_{i,\text{равн}}$ ($C_{i,\text{равн}}$).

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. раздел 1.1, уравнения (2.13), (2.11)].

Подставляем выражения для концентраций в уравнения равновесия (2.35) для всех реакций, получаем систему уравнений $K_{pj} = f(x_{Aj})$, $j = 1, \dots, U$ и, решая ее, рассчитываем $x_{Aj,\text{равн}}$ и равновесный состав смеси.

Обратим внимание на следующее: системы стехиометрических уравнений для расчета равновесия (уравнения (2.33)) и для расчета состава смеси (уравнения (2.13)) могут не совпадать. Покажем это на примере конверсии метана. Ее представляют реакциями (2.16), для которых

известны константы равновесия. Для расчета состава смеси используем более удобную систему стехиометрических уравнений (2.17). 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 разделе 2.1. Концентрации подставляем в уравнения равновесия реакций (2.16). Рассчитав значения x_1 и x_2 в равновесной смеси, можно рассчитать ее состав, используя опять стехиометрические уравнения (2.17).

Примеры расчета

Пример 2.6

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 3 МПа, константа равновесия $K_p = 0,068 \text{ МПа}^{-1}$, мольное 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 $K_p = C_R P / (C_A P C_B P)$. Здесь P_R , P_A , P_B , C_R , C_A , C_B — парциальные давления и концентрации в мольных долях компонентов реакции; P — общее давление процесса. Поскольку в реакции изменяется общее число молей веществ, для расчета концентраций следует использовать уравнение (2.13):

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

$$K_p = \frac{x_p(1 - C_{A0}x_p)}{C_{A0}P(1 - x_p)(\lambda - x_p)}; X_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}}. \quad (2.13)$$

В этих уравнениях C_{A0} — исходная концентрация этилена, равная для вариантов расчета, соответственно, 0,5; 0,2 и 0,1. 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 2.7

Для окисления хлористого водорода $4HCl + O_2 \rightleftharpoons 2Cl_2 + 2H_2O$ используется смесь состава, % (об.): O_2 — 32,4; HCl — 67,6. Реакция протекает при $P = 0,1 \text{ МПа}$. К моменту равновесия в газе содержится 31,4% (об.) хлора. Рассчитать равновесную степень превращения кислорода, состав равновесной смеси и значение константы равновесия.

Решение.

Реакция сопровождается изменением объема или числа молей, поэтому для расчета равновесных концентраций веществ следует воспользо-

зоваться уравнением (1.13). При известной концентрации хлора $C_{\text{Cl}_2} = 0,314$ найдем равновесную степень превращения кислорода x_p

$$C_{\text{Cl}_2} = \frac{\frac{v_{\text{Cl}_2}}{v_{\text{O}_2}} C_{\text{O}_2,0} x_p}{1 + \frac{\Delta v}{v_{\text{O}_2}} C_{\text{O}_2,0} x_p},$$

откуда $x_p = 0,42$.

Равновесные концентрации остальных компонентов определим аналогично: $C_{\text{O}_2} = 0,22$, $C_{\text{HCl}} = 0,152$ и $C_{\text{H}_2\text{O}} = 0,314$. Константу равновесия найдем по уравнению (2.36) с учетом уравнения (2.34)

$$K_p = \left(\frac{p_{\text{Cl}_2}^2 p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{HCl}}^4 p_{\text{O}_2}} \right)_{\text{равн}} = 832 \text{ МПа}^{-1}.$$

Задачи

2.2-1. Вывести уравнение для расчета равновесной степени превращения реагента A по известной величине K_c для реакции прямой и обратной второго порядка $A \rightleftharpoons R$.

2.2-2. Вывести уравнение для расчета равновесной степени превращения реагента A в газо-фазной реакции по известным величинам K_p и давления P в системе для реакции $A + B \rightleftharpoons R$.

2.2-3. Вывести уравнение для расчета равновесного состава компонентов реакции синтеза аммиака по известным значениям K_p и давления P в системе.

2.2-4. Рассчитать константу равновесия для реакции $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons \text{CO}$, если известно, что для углекислого газа величина $\Delta G^0 = -394\,572$ Дж/моль и для монооксида углерода $\Delta G^0 = -137\,334$ Дж/моль.

2.2-5. Найти константы равновесия при 500 и 1000 К для реакции $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$, если $\Delta G_{2000}^0 = 40,1$ кДж/моль.

2.2-6. Рассчитать константу равновесия синтеза аммиака, если выход аммиака равен 0,15. Синтез проводится под давлением $3 \cdot 10^7$ Па. Азотно-водородная смесь поступает на синтез в соотношении 1 : 3.

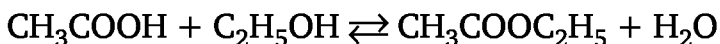
2.2-7. Рассчитать константу равновесия синтеза хлористого водорода из водорода и хлора, если равновесная степень превращения по хлору равна 0,65. Синтез проводится под давлением $3 \cdot 10^5$ Па. Реакционная смесь взята в стехиометрическом соотношении.

2.2-8. Рассчитать константу равновесия и равновесные концентрации окисления диоксида серы на ванадиевом катализаторе, если кислорода в смеси находится в два раза больше, чем требуется по стехиометрии. Степень превращения диоксида серы равна 0,99. Процесс проводится под атмосферным давлением. Исходная концентрация SO_2 составляет 10% (об.).

2.2-9. Рассчитать константу равновесия и равновесные концентрации реакции восстановления диоксида углерода на графите, если сте-

пень превращения диоксида углерода равна 0,96. Процесс проводится под атмосферным давлением.

2.2-10. Константа равновесия реакции



равна 4. Рассчитать равновесный состав реакционной смеси, если для реакции взято 1 моль кислоты и 1,5 моль спирта.

2.2-11. Рассчитать константу равновесия при 573 К, равновесную степень превращения x_A и равновесный состав смеси для жидкофазной реакции $A + B \rightleftharpoons 2R$, если $\Delta H_{573}^0 = -24,5$ кДж/моль; $\Delta S_{573}^0 = -58$ кДж/(кмоль · град); $C_{A0} = 2$ кмоль/м³; $C_{B0} = 2$ моль/м³; $C_{R0} = 0$.

2.2-12. Определить равновесную степень превращения реагента A и производительность по продукту R для реакции $2A \rightleftharpoons R + S$, протекающей в газовой фазе, если константа равновесия $K_c = 0,36$; парциальное давление компонента в исходной смеси $p_{A0} = 0,1$ МПа; объемный расход через реактор 0,2 м³/с; выход по продукту $ER = 0,9$. Давление в реакторе 0,1 МПа.

2.2-13. Определить константу равновесия, равновесную степень превращения компонента A и состав равновесной реакционной смеси для реакции $A + 2B \rightleftharpoons 3R$, если $\Delta G_{373}^0 = -11,2$ кДж/моль; $C_{A0} = 1$ кмоль/м³; $C_{B0} = 2$ кмоль/м³; $T = 373$ К.

2.2-14. В газовой фазе протекает реакция $A \rightleftharpoons 2R$. Вычислить равновесную степень превращения компонента A при давлении $P = 0,1$ МПа, если $K_p = 2,05$ Мпа⁻¹.

2.2-15. Обратимая реакция $A + B \rightleftharpoons 2R$ протекает при 298 К и характеризуется тепловым эффектом $\Delta H_{298}^0 = -30\,000$ кДж/кмоль и изменением энтропии $\Delta S_{298}^0 = -80$ кДж/(кмоль · К). Определить во сколько раз изменится величина равновесной степени превращения вещества A , если соотношение начальных концентраций реагентов $C_{A0} : C_{B0}$ изменится от 0,5 до 0,25.

2.2-16. Обратимая реакция $A + B \rightleftharpoons R + S$ характеризуется следующими термодинамическими параметрами: $\Delta H_{330}^0 = -59\,500$ кДж/кмоль; $\Delta S_{330}^0 = -175,5$ кДж/(кмоль · К). Определить состав равновесной реакционной смеси, если $C_{A0} = 1,5$ кмоль/м³; $C_{B0} = 3$ кмоль/м³, температура проведения процесса 330 К.

2.2-17. Обратимая реакция первого порядка $A \rightleftharpoons R$ характеризуется следующими термодинамическими параметрами: $\Delta H^0 = -7300$ кДж/кмоль, $K_{p,298} = 1,75$. Определить, во сколько раз изменится значение равновесной степени превращения x_A^p , если температуру проведения процесса изменить с 298 К до 348 К. Считать, что ΔH^0 и ΔS^0 не зависят от температуры.

2.2-18. Для двух обратимых реакций $2A \rightleftharpoons R + S$ $\Delta G_{298}^0 = -5620$ кДж/кмоль. Определить равновесный состав смеси при 298 К, если $C_{A0} = 0,2$ кмоль/м³; $C_{R0} = C_{S0} = 0$.

2.2-19. Для обратимой реакции $A + B \rightleftharpoons R + S$ константы скорости прямой и обратной реакций (л/моль · с) могут быть рассчитаны

по уравнениям $k_1 = 6,2 \cdot 10^4 \cdot \exp[-27\,600 / RT]$, $k_{-1} = 7,5 \cdot 10^5 \times \exp[-32\,000 / (RT)]$. Определить равновесные степени превращения при температуре 300 и 500 К, если начальные концентрации веществ А и В равны 2 моль/л.

2.2-20. Для реакции гидрирования бензола $C_6H_6 + 3H_2 \rightleftharpoons C_6H_{12}$, проводимой при начальном мольном соотношении реагентов $H_2 : C_6H_6 = 10 : 1$, равновесная степень превращения бензола равна 0,95. Рассчитать состав равновесной смеси.

2.2-21. Рассчитать равновесную степень превращения оксида углерода x_p в газофазной реакции конверсии оксида углерода водяным паром $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$, протекающей при давлении 0,5 МПа. Константа равновесия реакции равна 8. Найти также мольное отношение $H_2O : CO$, необходимое для увеличения x_p на 10%.

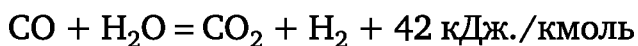
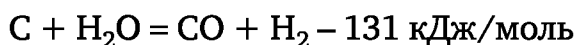
2.2-22. Газовую смесь, содержащую 20% (об.) CO и 80% (об.) N_2 , пропускают при 1273 К и давлении 0,1 МПа над оксидом железа, который восстанавливается до железа по реакции $FeO + CO \rightleftharpoons Fe + CO_2$. Найти состав равновесной смеси (в % (об.)) и количество образовавшегося Fe (в кг), если константа равновесия равна 0,403. Расчет вести на 1000 м³ исходного газа.

2.2-23. Обратимая реакция $A + B \rightleftharpoons 2R$ с тепловым эффектом $\Delta H^0 = -30,5$ кДж/моль и энтропией $\Delta S^0 = -80$ кДж/(кмоль · град) протекает при 298 К. Определить, во сколько раз изменится величина равновесной степени превращения вещества А, если соотношение начальных концентраций реагентов А и В уменьшить от 0,5 до 0,25.

2.2-24. Дегидрирование этилбензола протекает при температуре 850 К и общем давлении 1 атм. по реакции $C_6H_5C_2H_5 \rightleftharpoons C_6H_5C_2H_3 + H_2$. С целью сдвига равновесия реакции вправо используют введение в исходную смесь инертного компонента (водяного пара). Определить, каким должно быть соотношение пар/этилбензол, чтобы равновесная степень превращения увеличилась на 20% по сравнению со степенью равновесия, рассчитанной для стехиометрической смеси. Константа равновесия равна 0,5 ат⁻¹.

2.2-25. Обратимая реакция $A + B \rightleftharpoons R + S$ характеризуется следующими термодинамическими параметрами: $\Delta H^0_{330} = -59\,500$ кДж/кмоль; $\Delta S^0_{330} = -175,5$ кДж/(кмоль · К). Определить состав равновесной реакционной смеси, если $C_{A0} = 1,5 \cdot 10^{-2}$ кмоль/м³; $C_{B0} = 1,5 \cdot 10^{-2}$ кмоль/м³, температура проведения процесса 330 К.

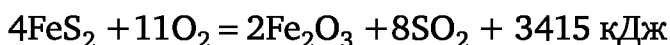
2.2-26. Процесса газификации 1 т кокса описывается реакциями



Содержание в коксе зольных примесей 4% (мас.), степень превращения углерода в коксе — 0,90, выход оксида углерода — 0,85, степень превращения оксида углерода — 0,95. Найти также общее количество подведенного тепла.

2.2-27. Рассчитать количество выделенного тепла при обжиге 1000 кг серного колчедана, содержащего 41% (мас.) серы, при влажности 7,4% (мас.). Степень окисления колчедана составляет 95%.

Реакция



2.2-28. Рассчитать количество тепла, выделяемое при окислении 1000 м³ сернистого газа состава 10% (об.) SO₂ в воздухе. Степень превращения SO₂ равна 90%. Реакция



2.3. Кинетика в расчетах химических процессов

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

В химической технологии различают скорость превращения вещества и скорость реакции.

Скорость превращения (образования) вещества (W_i) — количество i -го вещества, которое превращается (образуется) в единицу времени в единице реакционного пространства

$$W_i = \frac{\text{количество прореагировавшего } i\text{-го вещества}}{\text{единица времени} \cdot \text{единица реакционного пространства}}. \quad (2.39)$$

В гомогенных процессах реакционным пространством является объем реактора. При проведении гетерогенных процессов реакция протекает на границе раздела фаз и реакционным пространством является поверхность раздела фаз.

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

$$W_A / \nu_A = W_B / \nu_B = W_R / \nu_R = W_S / \nu_S = \text{const} = r. \quad (2.40)$$

Здесь знак ν_i определен в соответствие 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 коэффициент ν_i равен 1,

$$r = r(T, C) = k(T)f(C), \quad (2.42)$$

где k — константа скорости реакции, зависящая только от температуры.

Таким образом скорость превращения исходного вещества или скорость образования продукта можно записать следующим образом:

$$W_i = \nu_i \cdot r.$$

Скорость превращения i -го вещества в сложной реакции

$$W_i = \sum \nu_{ij} r_j, \quad (2.41)$$

где r_j — скорость j -й частной реакции.

Зависимость $k(T)$ определяется уравнением Аррениуса

$$k = k_0 \exp(-E / RT). \quad (2.43)$$

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 $\nu_A A + \nu_B B \rightleftharpoons \nu_R R + \nu_S S$ записывается в виде разности скоростей прямой $r_{\text{пр}}$ и обратной $r_{\text{обр}}$ реакций:

$$\begin{aligned} r &= r_{\text{пр}} - r_{\text{обр}} = k_1(T) f_1(C) - k_{-1}(T) f_{-1}(C) = \\ &= k_1(T) f_1(C) [1 - \varphi(C) / K_p], \end{aligned} \quad (2.44)$$

где $K_p = k_1 / k_{-1}$; $\varphi(C) = C_R^r C_S^s / C_A^a C_B^b$.

Для сложных реакций вводится дифференциальная селективность по продукту (S_R') — отношение скорости превращения исходного вещества в заданный продукт к общей скорости превращения исходного вещества

$$S_R' = W_{A \rightarrow R}(C) / W_A(C), \quad (2.45)$$

где $W_{A \rightarrow R}(C)$ — скорость превращения исходного вещества A в продукт R ; $W_A(C)$ — общая скорость превращения исходного вещества A .

Для простой реакции $S_R = S_R' = 1$ и дифференциальная селективность не зависит от концентрации исходного вещества.

Для сложных реакций графическое изображение дифференциальной селективности зависит от концентрации исходного вещества и порядка целевой и побочной реакций, а также от температуры проведения реакции и от энергии активации константы целевой и побочной реакций.

Например, процесс описывается сложной параллельной реакцией

1. $A \rightarrow R$ для которой $W_{1A}(C) = -k_1 C_A^{n_1}$;
2. $A \rightarrow S$ для которой $W_{2A}(C) = -k_2 C_A^{n_2}$.

Дифференциальная селективность запишется

$$S_R = \frac{W_{1A(C)}}{W_{1A(C)} + W_{2A(C)}} = \frac{k_1 C_A^{n_1}}{k_1 C_A^{n_1} + k_2 C_A^{n_2}}.$$

Графическая зависимость дифференциальной селективности от концентрации вещества А имеет следующий вид (рис. 2.1):

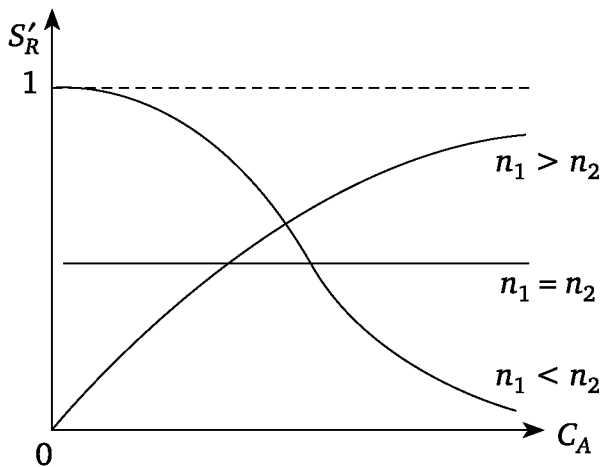


Рис. 2.1. Зависимость дифференциальной селективности продукта от концентрации исходного вещества для параллельной схемы превращения:

n_1 — порядок целевой реакции; n_2 — порядок побочной реакции

Графическая зависимость дифференциальной селективности от температуры имеет следующий вид (рис. 2.2):

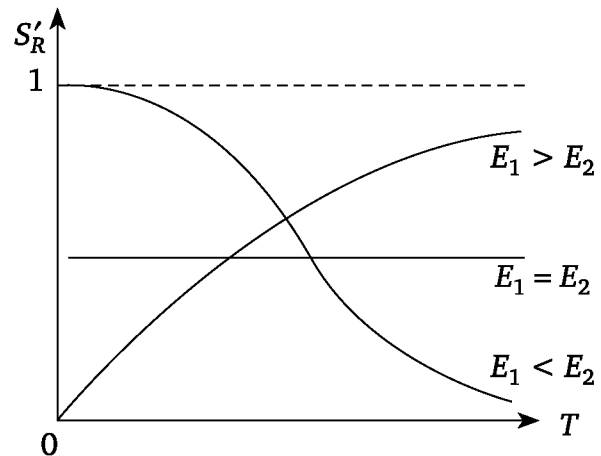
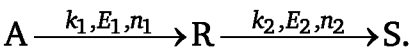


Рис. 2.2. Зависимость дифференциальной селективности продукта от температуры

Последовательная схема превращения



Скорости первой и второй стадий: $r_1 = k_1 C_A$ и $r_2 = k_2 C_R$. Скорость образования целевого продукта R: $w_R = k_1 C_A - k_2 C_R$. Скорость общего

превращения исходного вещества: $w_A = k_1 C_A$. Дифференциальная селективность

$$S'_R = \frac{k_1 C_A - k_2 C_R}{k_1 C_A} = 1 - \frac{k_2 C_R}{k_1 C_A} \quad (2.46)$$

зависит от концентрации двух реагентов. Влияние их концентраций на селективность представим семейством кривых $S'_R(C_A)$ при разных C_R (рис. 2.2). Графическая зависимость имеет следующий вид (рис. 2.3):

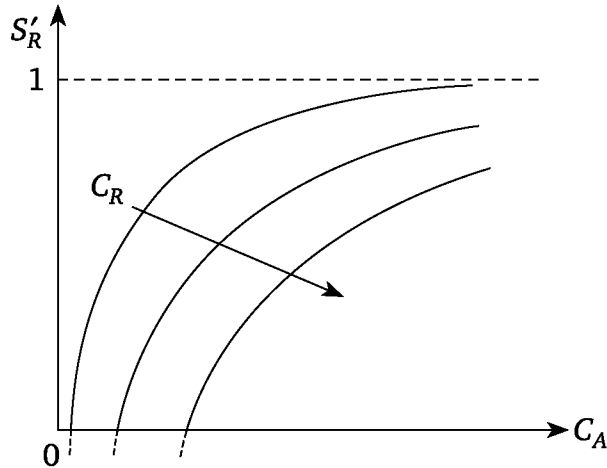


Рис. 2.3. Зависимость дифференциальной селективности продукта от концентрации исходного вещества для последовательной схемы превращения:

стрелкой показано увеличение продукта R в реакционной системе

Развитие реакций во времени описывается уравнениями вида

$$dC_i / dt = W_i(C). \quad (2.47)$$

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

$$x = 1 - e^{-kt}. \quad (2.48)$$

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

$$x = \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} \left[1 - e^{-(k_1 + k_{-1})t} \right]. \quad (2.49)$$

Параллельные реакции

$A = R$ с константой скорости реакции k_1 ;

$A = S$ с константой скорости реакции k_2 .

Изменение концентраций можно записать уравнениями

$$dC_A / dt = -(k_1 + k_2)C_A; \quad dC_R / dt = k_1C_A; \quad dC_S / dt = k_2C_A; \quad (2.50)$$

После интегрирования получим

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

$$C_S = \frac{k_2}{k_1+k_2} C_0 [1 - e^{-(k_1+k_2)t}]. \quad (2.51)$$

Последовательные реакции первого порядка

$A \rightarrow R$ с константой скорости реакции k_1 ;

$R \rightarrow S$ с константой скорости реакции k_2 .

Изменение концентраций можно записать уравнениями

$$dC_A / dt = -k_1C_A; \quad dC_R / dt = k_1C_A - k_2C_R; \quad dC_S / dt = k_2C_R.$$

После интегрирования получим

$$C_A = C_{A0} e^{-k_1 t}; \quad C_R = \frac{k_1}{k_2 - k_1} C_{A0} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}); \quad (2.52)$$

Расчет концентрации по веществу S можно осуществить, исходя из уравнения материального баланса по веществу A

$$C_{A0} = C_A + C_R + C_S. \quad (2.53)$$

Графическая зависимость концентраций реагирующих веществ во времени имеет следующий вид (рис.2.4).

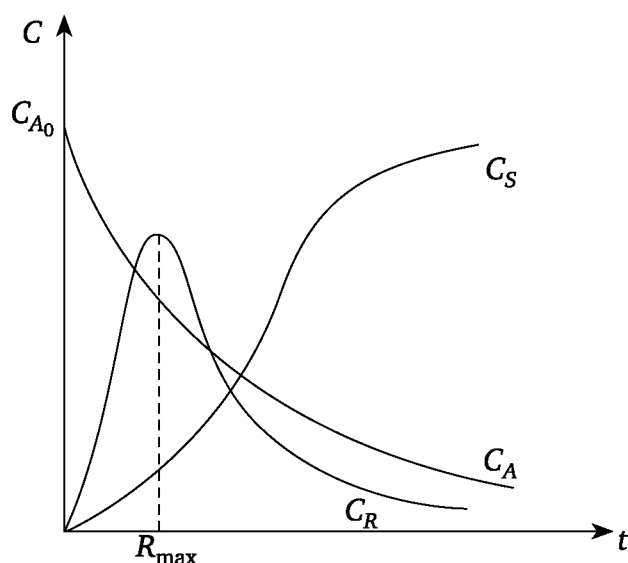


Рис. 2.4 Изменение концентраций реагирующих веществ во времени для последовательной реакции

Максимальную концентрацию целевого продукта R можно посчитать, взяв производную по t уравнения $C_R = f(t)$ и приравняв ее к нулю,

$$t_{R\max} = \frac{\ln(k_1/k_2)}{k_1 - k_2}. \quad (2.54)$$

Примеры расчета

Пример 2.8

Протекает газофазная обратимая реакция $A \rightleftharpoons R$. В исходном состоянии компонент R отсутствует, а парциальное давление компонента A равно 0,13 атм. Через 10 мин парциальное давление компонента A стало $5,3 \cdot 10^{-2}$ атм, а компонента R — $7,7 \cdot 10^{-2}$ атм. Рассчитать величину 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 следующем виде: $r = -\frac{dP_A}{dt} = -k_1 P_A + k_{-1} P_R$. Выразив текущие парциальные давления P_A и P_R через степень превращения и P_{A0} , получим $dx_A / dt = k_1(1 - x_A - x_A / K_p)$. Интегрирование 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 $P_{A(20)} = 3,7 \cdot 10^{-2}$ атм и $P_{A(40)} = 3,3 \cdot 10^{-2}$ атм.

Пример 2.9

При постоянной температуре протекают две параллельные реакции $A \rightarrow R(1)$; $A \rightarrow S(2)$ 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 A , а также селективность по продукту R в момент времени, равный 30 с.

Решение

Для решения задачи воспользуемся формулами (2.41—2.46). Скорость превращения A

$$\begin{aligned} -W_A &= -dC_A / dt = (k_1 + k_2)C_A = \\ &= (k_1 + k_2)C_{A0}e^{-(k_1 + k_2)t} = 0,024 \text{ кмоль/м}^3 \cdot \text{с}. \end{aligned}$$

Селективность по R

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

Степень превращения вещества A

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

Пример 2.10

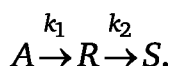
Для двух последовательных реакций первого порядка $A \rightarrow R \rightarrow S$ с константами скоростей реакции $k_1 = 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и $k_2 = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ рассчитать максимальную производительность по продукту R , если перерабатывается $4,4 \cdot 10^{-2} \text{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

Решение

Максимальная производительность по R будет достигнута при продолжительности реакции, соответствующей получению максимальной концентрации промежуточного продукта $C_{R\text{max}}$. Из (3.10) находим $t_{\text{max}} = 523 \text{ с}$ и $C_{R\text{max}} = 0,27 \text{ кмоль}/\text{м}^3$. Максимальная производительность $G_{R\text{max}} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль}/\text{с}$; селективность $S_{R\text{max}} = C_{R\text{max}} / C_{A0} - C_A = 0,186$.

Задачи

2.3-1. Проводится последовательная реакция



Константы скоростей реакций $k_1 = 0,6 \text{ мин}^{-1}$, $k_2 = 0,8 \text{ мин}^{-1}$. Исходные концентрации веществ соответственно равны $c_{A0} = 5 \text{ моль}/\text{л}$; $c_{R0} = c_{S0} = 0$. Рассчитать степень превращения вещества A и концентрацию веществ R и S через 3 мин.

2.3-2. Процесс описывается реакцией 1-го порядка $A \rightarrow 2R$ с константой скорости $0,4 \text{ мин}^{-1}$. Исходная концентрация вещества A составляет $1,6 \text{ моль}/\text{л}$. Заданная степень превращения по веществу A равна $0,86$. Определить время для достижения заданной степени превращения вещества A и концентрацию вещества R .

2.3-3. Процесс описывается реакцией 2-го порядка $2A \rightarrow R$ с константой скорости $0,3 \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$. Исходная концентрация вещества A составляет $2 \text{ моль}/\text{л}$. Заданная степень превращения вещества A равна $0,9$. Определить время для достижения заданной степени превращения вещества A и концентрацию вещества R .

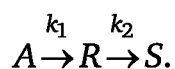
2.3-4. В жидкой фазе проводится реакция $2A \rightarrow R$ 1-го порядка с константой скорости равной $0,12 \text{ мин}^{-1}$. Концентрация вещества A равна $3 \text{ кмоль}/\text{м}^3$. Определить степень превращения вещества A и концентрацию вещества R через 3 мин.

2.3-5. Жидкофазный процесс описывается параллельной реакцией типа $A \rightarrow R$; $A \rightarrow S$ с константами скоростей $k_1 = 2,8 \cdot 10^{-1} \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$ и $k_2 = 0,12 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$. Концентрация вещества A равна $1,8 \text{ моль}/\text{л}$. Определить степень превращения вещества A и концентрацию вещества R и S через 3 мин.

2.3-6. Процесс описывается параллельной реакцией типа $A \rightarrow 2R$; $A \rightarrow S$ с константами скоростей $k_1 = 2,8 \cdot 10^{-1} \text{ мин}^{-1}$ и $k_2 = 0,12 \text{ мин}^{-1}$. Концентрация вещества A равна $2,6 \text{ моль}/\text{л}$. Концентрация вещества R на конец реакции составляет $2,8 \text{ моль}/\text{л}$. Определить время для

достижения заданной концентрации вещества R , степень превращения вещества A и концентрацию вещества S .

2.3-7. В реакторе смешения осуществляется жидкофазный процесс, описываемый последовательной реакцией



Константы скоростей реакций: $k_1 = 0,6 \text{ мин}^{-1}$; $k_2 = 0,8 \text{ мин}^{-1}$. Исходные концентрации веществ соответственно равны $c_{A0} = 5 \text{ моль/л}$; $c_{R0} = c_{S0} = 0$. Рассчитать максимально возможную концентрацию веществ R и степень превращения вещества A при этом.

2.3-8. Процесс описывается реакцией 2-го порядка $2A \rightarrow R$ с константой скорости $2,3 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$. Исходная концентрация вещества A составляет $0,6 \text{ моль/л}$. Заданная степень превращения вещества A равна $0,85$. Определить время для достижения заданной степени превращения.

2.3-9. Проводится реакция типа $A \rightarrow 2R$ с константой скорости, равной $0,24 \text{ мин}^{-1}$. Заданная степень превращения вещества A равна $0,8$. Исходная концентрация вещества A составляет $1,8 \text{ кмоль/м}^3$. Определить время для достижения концентрации R , равной $2,2 \text{ моль/л}$. Какова при этом будет степень превращения вещества A ?

2.3-10. Процесс описывается реакцией типа $A \rightarrow 2R$ с константой скорости $k_1 = 2,8 \cdot 10^{-1} \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$. Исходная концентрация вещества A равна $1,6 \text{ моль/л}$. Степень превращения вещества A составляет $0,7$. Определить время для достижения заданной степени превращения и концентрацию вещества R .

2.3-11. Процесс описывается реакцией 1-го порядка типа $A \rightarrow 2R$ с константой скорости $2,3 \cdot 10^{-1} \text{ мин}^{-1}$. Исходная концентрация вещества A составляет $1,6 \text{ моль/л}$. Определить степень превращения по веществу A через 10 мин и концентрацию вещества R .

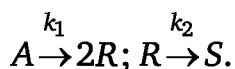
2.3-12. Процесс описывается реакцией 2-го порядка $2A \rightarrow R$ с константой скорости $0,4 \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{мин}$. Исходная концентрация вещества A составляет $1,4 \text{ моль/л}$. Заданная степень превращения вещества A равна $0,8$. Определить время для достижения заданной степени превращения.

2.3-13. Процесс описывается параллельной реакцией типа $A \rightarrow 2R$; $A \rightarrow S$ с константами скоростей $k_1 = 0,18 \text{ мин}^{-1}$ и $k_2 = 0,12 \text{ мин}^{-1}$. Исходная концентрация вещества A равна $2,6 \text{ моль/л}$. Определить время для достижения концентрацией вещества R , равной $1,8 \text{ моль/л}$, концентрации вещества S .

2.3-14. Процесс описывается реакцией типа $A \rightarrow 2R$ с константой скорости $0,6 \text{ мин}^{-1}$. Заданная степень превращения вещества A равна $0,85$. Исходная концентрация вещества A составляет $1,8 \text{ моль/л}$. Конечная концентрация вещества A составляет $0,27 \text{ моль/л}$. Определить время проведения реакции и концентрацию вещества R .

2.3-15. Процесс описывается параллельной реакцией типа $A \rightarrow R$; $A \rightarrow 2S$ с константами скоростей $k_1 = 2,8 \cdot 10^{-1} \text{ мин}^{-1}$ и $k_2 = 0,12 \text{ мин}^{-1}$. Исходная концентрация вещества A равна 1,6 моль/л. Определить концентрацию вещества S при условии, что концентрация по веществу R составляет 0,6 моль/л.

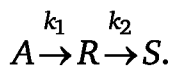
2.3-16. В реакторе смешения осуществляется жидкофазный процесс, описываемый последовательной реакцией



Константы скоростей реакций $k_1 = 0,45 \text{ мин}^{-1}$; $k_2 = 0,3 \text{ мин}^{-1}$. Исходные концентрации веществ соответственно равны $c_{A0} = 3 \text{ моль/л}$, $c_{R0} = c_{S0} = 0$. Рассчитать максимально возможную концентрацию вещества R и степень превращения вещества A при этом.

2.3-17. При постоянной температуре протекают две параллельные реакции $A \rightarrow R$; $A \rightarrow 2S$ с константами скоростей $k_1 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и $k_2 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Перед началом реакции $c_{A0} = 2 \text{ моль/м}^3$, $c_{R0} = c_{S0} = 0$. Определить степень превращения реагента A и концентрацию продукта S в момент времени, когда $C_R = 0,05 \text{ кмоль/м}^3$. Каким будет это время?

2.3-18. Вычислить время, за которое достигается максимальная концентрация целевого продукта R в последовательной реакции

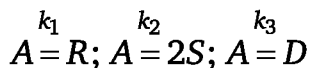


Константы скоростей k_1 и k_2 равны 2 и 5 с^{-1} соответственно, в начале реакции $C_{A0} = 2 \text{ кмоль/м}^3$, C_{S0} и $C_{R0} = 0$. Какая при этом будет степень превращения вещества A и селективность по продукту R .

2.3-19. Для двух параллельных реакций $A \rightarrow 2R$ и $A \rightarrow S$, протекающих в жидкой фазе, константы скоростей $k_1 = 0,2 \text{ мин}^{-1}$ и $k_2 = 0,5 \text{ мин}^{-1}$. Степень превращения вещества A равна 0,9. Определить время для достижения заданной степени превращения, выход вещества R , концентрацию вещества S . Перед началом реакции концентрация вещества A была $2,6 \text{ кмоль/м}^3$, а вещества R и S отсутствовали.

2.3-20. Проводится жидкофазная реакция $A \rightarrow 2R$ с константой скорости $k = 0,346 \text{ мин}^{-1}$. Исходная концентрация вещества A равна 0,08 моль/л. Найти время, необходимое для того, чтобы концентрация вещества A снизилась до 0,04 моль/л. Какова при этом будет концентрация вещества R .

2.3-21. Для трех параллельных реакций первого порядка



представить функциональные зависимости $C_A = f(t)$; $C_R = f(t)$; $C_S = f(t)$; $C_D = f(t)$.

2.3-22. Процесс описывается реакцией $2A \rightarrow R$ с константой скорости, равной $0,3 \text{ мин}^{-1}$. Заданная степень превращения вещества A равна

0,7. Исходная концентрация вещества A составляет 2,4 моль/л. Определить время проведения реакции и концентрацию вещества R .

2.3-23. Процесс описывается параллельной реакцией типа $A \rightarrow R$; $A \rightarrow 2S$ с константами скоростей $k_1 = 2,2 \cdot 10^{-1} \text{ мин}^{-1}$ и $k_2 = 0,12 \text{ мин}^{-1}$. Исходная концентрация вещества A равна 1,6 моль/л. Определить концентрацию вещества S при условии, что концентрация по веществу R составляет 0,6 моль/л.

2.3-24. Константа скорости реакции типа $A \rightarrow R$ равна $0,025 \text{ с}^{-1}$. Исходная концентрация реагента составляет 1 кмоль/м³. Определить скорости реакции, протекающей в замкнутом объеме, через 10, 20, 30, 40, 50 с.

2.3-25. Реакция $A + B \rightarrow R + S$ проводится при 507 К и начальной концентрации $A = 0,05 \text{ кмоль/м}^3$ в течение 40 мин. Константа скорости реакции равна $1,28 \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{мин}$. Необходимо количественно оценить влияние начального мольного соотношения реагентов ($C_{A0} : C_{B0} = 2 : 1$; $C_{A0} : C_{B0} = 1 : 1$; $C_{A0} : C_{B0} = 1 : 1,5$; $C_{A0} : C_{B0} = 1 : 2$) на достигаемую степень превращения A .

2.3-26. При проведении жидкофазной последовательной реакции типа $A \rightarrow R \rightarrow S$ степень превращения реагента составила 0,9. Определить концентрацию вещества R и интегральную селективности по целевому продукту R , если $k_1 = 0,2 \text{ с}^{-1}$; $k_2 = 0,1 \text{ с}^{-1}$, если начальная концентрация вещества A равна 1,8 моль/л.

2.3-27. При изотермическом проведении двух параллельных реакций $A \rightarrow R$; $A \rightarrow S$ константы скорости реакций равны соответственно $k_1 = 0,175 \text{ мин}^{-1}$; $k_2 = 0,025 \text{ мин}^{-1}$. Необходимо рассчитать состав реакционной смеси и селективность по целевому продукту S через 10 мин после начала реакции, если исходная концентрация реагента A равна 1,6 моль/л.

2.3-28. Для реакции второго порядка $2A \rightarrow R + S$ определить степень превращения вещества A после 10, 20 с. Константа скорости равна $0,02 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$, начальная концентрация A равна 2 кмоль/м^3 .

2.3-29. Для двух параллельных реакций $A \rightarrow 2R$ и $A \rightarrow 3S$ с константами скоростей $k_1 = 1,8 \text{ мин}^{-1}$ и $k_2 = 1,2 \text{ мин}^{-1}$ определить время, при котором в продуктах будет содержаться 0,8 моль/л вещества S , и степень превращения вещества A . Перед началом реакции концентрация вещества A была 2,4 моль/л, а вещества R и S отсутствовали.

2.3-30. Проводится реакция второго порядка $A + B \rightarrow R$ с константой скорости $k = 1 \cdot 10^{-2} \text{ л/моль} \cdot \text{ч}$. Исходные концентрации веществ A и B равны по 0,08 моль/л. Найти время, необходимое для того, чтобы концентрация веществ снизилась до 0,04 моль/л.

2.3-31. Вычислить время, за которое достигается максимальная концентрация целевого продукта R в последовательной реакции $A \rightarrow R \rightarrow S$. Константы скоростей k_1 и k_2 равны 2 и 5 мин^{-1} , соответственно, в начале реакции $C_{A0} = 4,2 \text{ моль/л}$; $C_{S0} = C_{R0} = 0$. Какая при этом будет степень превращения вещества A ?

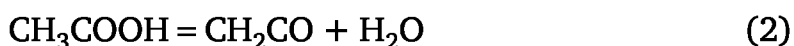
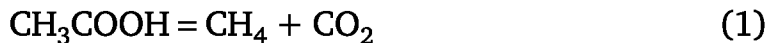
2.3-32. При постоянной температуре протекают две параллельные реакции $A \rightarrow R$ и $A \rightarrow 2S$ с константами скоростей $k_1 = 0,2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ и $k_2 = 1 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$. Перед началом реакции $C_{A0} = 2 \text{ моль/л}$; $C_{R0} = C_{S0} = 0$. Определить степень превращения реагента A в момент времени, когда $C_R = 0,05 \text{ моль/л}$.

2.3-33. Для обратимой реакции $A \rightleftharpoons R$ в начальный момент времени парциальное давление реагента A составляет $0,13 \text{ атм}$, а вещества R — 0 . Через 10 мин парциальное давление реагента A стало $5,3 \cdot 10^{-2} \text{ атм}$, а вещества R — $7,7 \cdot 10^{-2} \text{ атм}$. Рассчитать выход вещества R , если отношение $k_1 / k_{-1} = 3$.

2.3-34. Для двух параллельных реакций $A \rightarrow 2R$ и $A \rightarrow S$, протекающих в жидкой фазе, константы скоростей $k_1 = 0,2 \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}^{-1}$ и $k_2 = 0,5 \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}^{-1}$. Степень превращения вещества A равна $0,9$. Определить время для достижения заданной степени превращения. Перед началом реакции концентрация вещества A была $2,6 \text{ кмоль/м}^3$, а вещества R и S отсутствовали.

2.3-35. Две параллельные реакции $A \rightarrow R$ и $A \rightarrow S$ можно осуществить в диапазоне температур от 500 до 700 К . При какой температуре должны протекать реакции, чтобы обеспечить образование максимального числа молей продукта R , если $k_1 = 10^{15} \exp(-20\,000 / RT) \text{ с}^{-1}$; $k_2 = 10^{14} \exp(-10\,000 / RT) \text{ с}^{-1}$. Ответ обосновать.

2.3-36. При высокой температуре уксусная кислота разлагается по двум направлениям



Константа скорости первой реакции при 1189 К равна $3,74 \text{ с}^{-1}$, для второй реакции — $4,65 \text{ с}^{-1}$. Рассчитать время, необходимое для того, чтобы уксусная кислота прореагировала на 90% и концентрацию кетена.

2.3-37. Протекают две последовательные реакции первого порядка $A \rightarrow R$; $R \rightarrow S$. Концентрация промежуточного продукта достигает максимального значения при 17 мин . Рассчитайте константы скоростей этих реакций, если степень превращения вещества A при этом составляет $0,45$.

2.3-38. Для двух последовательных реакций первого порядка $A \rightarrow R \rightarrow S$ рассчитайте $C_{R\text{max}}$, если: 1) $k_1 \gg k_2$ ($8 \gg 1$); 2) $k_1 \ll k_2$ ($2 \ll 12$). Определить степень превращения вещества A для обоих вариантов.

2.3-39. Протекают две последовательные реакции первого порядка



Максимальная концентрация продукта R при 250°C составляет $0,57 C_{A0}$. При какой температуре следует проводить реакции, чтобы $C_{R\text{max}} >$

$> 0,57C_{A0}$. Энергии активации первой реакции равна 48 000 Дж/моль, второй реакции 39 000 Дж/моль. При этом предэкспоненциальные множители в выражениях для констант скоростей обеих реакций равны.

2.3-40. Газофазная обратимая реакция $A \rightleftharpoons R + S$ проводится при постоянном давлении и постоянной температуре. В исходной смеси содержится 100% вещества A . Равновесная степень превращения составляет 0,6. Как увеличить степень превращения до 0,9, не меняя давления и температуры.

2.3-41. Две параллельные реакции $a_1A + b_1B = rR + sS$ (целевая реакция) и $a_2A + b_2B = yY + zZ$ (побочная реакция) характеризуются следующими кинетическими уравнениями:

$$W_{A, \text{цел.}} = k_1 C_A^{0,8} C_B^{1,54}; \quad W_{A, \text{поб.}} = k_2 C_A^{1,5} C_B^{0,25};$$

и энергиями активации $E_1 = 45$ кДж/моль; $E_2 = 65$ кДж/моль. Проанализируйте зависимость дифференциальной селективности для такой системы реакций от концентрации реагентов A и B и температуры. Какие можно дать рекомендации по выбору технологического режима для этого процесса?

2.4. Гетерогенные химические процессы

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 наблюдаемой скорости превращения — $W_n(C)$. Наблюдаемая скорость превращения зависит от наблюдаемых концентраций и параметров процесса переноса веществ между фазами.

Гетерогенный химический процесс является многостадийным, поэтому вводится понятие лимитирующей стадии. *Лимитирующая стадия* — стадия, имеющая максимальную движущую силу или минимальную интенсивность процесс, 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 режим диффузионный.

Гетерогенный химический процесс в системе «газ(жидкость)-твердое»

Уравнения баланса записываются как для газообразного, так и твердого реагентов. Для вещества А газовой фазы — как равенство скоростей этапов переноса и химической реакции, считая этот процесс установившимся в каждый момент времени. Для твердой фазы — как нестационарный процесс.

Выгорание твердой частицы (модель процесса «сжимающаяся сфера»).

Продукт реакции переходит в газообразную фазу, а твердая частица с радиусом R_0 уменьшается в размере

$$A_{\Gamma} + B_{\text{ТВ}} = R_{\Gamma}. \quad (2.55)$$

Схема процесса и распределение концентраций представлены на рис. 2.5.

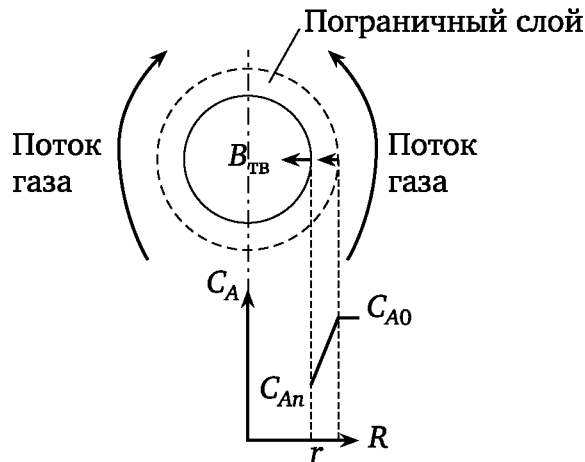


Рис. 2.5. Схема гетерогенного процесса «сжимающаяся сфера» и распределение концентрации компонента газовой фазы

Если реакция первого порядка, то материальный баланс для вещества А в газовой фазе запишется так:

$$\overset{\text{Этап I}}{\beta(C_{A0} - C_{An})} = \overset{\text{Этап II}}{kC_{An}}. \quad (2.56)$$

Для вещества В в твердой фазе

$$\frac{dN_{\text{ТВ}}}{dt} = -C_{An}S \text{ или } C_{B0} \frac{dR}{dt} = -kC_{An} \quad (2.57)$$

Начальные условия $t = 0, R = R_0$. Из (2.54) получаем концентрацию на поверхности частицы

$$C_{An} = \frac{\beta \cdot \bar{N}_{A0}}{\beta + k} = \frac{C_{A0}}{1 + \frac{k}{\beta}}.$$

Решение уравнения (2.57) определяет изменение размера частицы во времени

$$R = R_0 - \frac{k \cdot C_{A0} t}{\left(1 + \frac{k}{\beta}\right) C_{B0}}. \quad (2.58)$$

Время полного превращения частицы — t_{π} определяется из уравнения (2.58) при достижении $R = 0$

$$t_{\pi} = \frac{\left(1 + \frac{k}{\beta}\right) \cdot C_{B0} \cdot R_0}{k \cdot C_{A0}}. \quad (2.59)$$

Изменение относительного размера частицы и степени превращения во времени выражаются уравнением

$$\frac{R}{R_0} = 1 - \frac{t}{t_{\pi}}.$$

Степень превращения твердой частицы запишется

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

Отношение текущего радиуса R к начальному радиусу R_0 можно выразить через степень превращения вещества B

$$\frac{R}{R_0} = (1 - x_B)^{1/3}.$$

Запишем изменение степени превращения вещества B во времени

$$x_B = 1 - \left(1 - \frac{t}{t_{\pi}}\right)^3. \quad (2.60)$$

Наблюдаемая скорость реакции, отнесенная к единице объема твердого реагента, имеет вид

$$W_{An}(C) = \frac{3k \cdot C_{A0}}{R_0 \left(1 + \frac{k}{\beta}\right) \left(1 - \frac{t}{t_{\pi}}\right)} = \frac{3 \cdot k \cdot C_{A0}}{R_0 \left(1 + \frac{k}{\beta}\right) \left(1 - \frac{t}{t_{\pi}}\right)^{1/3}}. \quad (2.61)$$

Превращение твердой частицы с образованием «золы» в виде твердого продукта (модель процесса «сжимающееся ядро»).

$$A_{\Gamma} + B_{\text{ТВ}} = R_{\text{ТВ}} + S_{\Gamma}. \quad (2.62)$$

Схема процесса и распределение концентрации газового компонента A представлены на рис. 2.6.

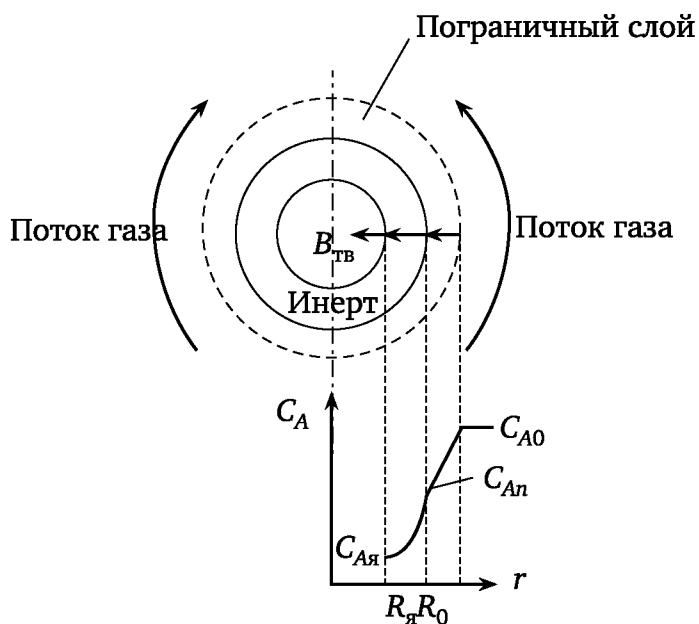


Рис. 2.6. Схема гетерогенного процесса «сжимающееся ядро» и распределение концентрации газового компонента

Материальный баланс для компонента А в газовой фазе при протекании реакции первого порядка записывается следующим образом (поток вещества для каждого этапа постоянный):

$$\beta \cdot (C_{A0} - A_n) \cdot 4\pi R_0^2 = 4\pi \cdot R^2 \cdot D_A \frac{dC_A}{dR} = 4\pi \cdot R_{\text{я}}^2 \cdot k \cdot C_{A\text{я}}. \quad (2.63)$$

Для твердого компонента В

$$\frac{dN_{\text{ТВ}}}{dt} = k \cdot C_{A\text{я}} \text{ или } C_B \frac{dR}{dt} = -k \cdot C_{A\text{я}} \quad (2.64)$$

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

$$\frac{d}{dR} \left(D_A 4\pi R^2 \frac{dC_A}{dR} \right) = 0. \quad (2.65)$$

Граничные условия при $R = R_0$ $C_A = C_{A0}$; при $R = R_{\text{я}}$ $C_A = C_{A\text{я}}$.

Решение уравнения (2.65) с указанными граничными условиями имеет вид:

$$C_A = C_{An} + \frac{R_1}{R_0 - R_1} \left(1 - \frac{R_0}{R_1} \right) (C_{An} - C_{A1}).$$

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

$$D_A 4\pi \cdot R_0^2 \frac{dC_A}{dR} \Big|_{R=R_0} = 4\pi \cdot R_0 \cdot D_A \cdot \frac{R_1}{R_0 - R_1} (C_{A0} - C_{A1}). \quad (2.66)$$

Систему уравнений (2.61) можно записать в следующем виде:

$$\beta \cdot (C_{A0} - C_{An}) = \frac{R_1 \cdot D_A}{R_0(R_0 - R_1)} (C_{An} - C_{Aя}) = k \cdot C_{Aя} \cdot \left(\frac{R_я}{R_0}\right)^2 = \omega. \quad (2.67)$$

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

Наблюдаемая скорость процесса превращения, отнесенная к единице объема твердого вещества выразится следующим образом:

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

где ω — поток вещества любого этапа.

Из системы уравнений (2.62) можно получить зависимости:

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

В общем виде решением системы (2.67) необходимо получить зависимость $C_{Aя} = C_{Aя}(\beta, D_A, k, R_0, C_{A0})$.

Частные случаи лимитирующих стадий:

- кинетическая $C_{Aя} \approx C_{An} \approx C_{A0}$;
- внутридиффузионная $C_{Aя} \ll C_{An}$; $C_{An} \approx C_{A0}$; $C_{Aя} \approx 0$;
- внешнедиффузионная $C_{Aя} \ll C_{An}$; $C_{An} \ll C_{A0}$; $C_{Aя} \approx 0$; $C_{An} \approx 0$.

Расчетные формулы приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Расчетные формулы процесса «сжимающееся ядро»

Характеристика	Кинетический режим	Внутридиффузионный режим	Внешнедиффузионный режим
$W_A(C)$	$k \cdot C_A \left(\frac{R_я}{R_0}\right)^2$	$\frac{R_я \cdot D_A \cdot C_A}{R_0(R_0 - R_я)}$	βC_A
t_n	$\frac{R_0 \cdot C_{B0}}{k \cdot C_{A0}}$	$\frac{R_0^2 \cdot C_{B0}}{6D_A \cdot C_{A0}}$	$\frac{R_0 \cdot C_{B0}}{3\beta \cdot C_{A0}}$
$t(X_A)$	$t_n[1 - (1 - X_B)^{1/3}]$	$t_n[1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)]$	$t_n X_A$
$t(R)$	$t_n \left(1 - \frac{R}{R_0}\right)$	$t_n \left[1 - 3\left(\frac{R}{R_0}\right)^2 + 2\left(\frac{R}{R_0}\right)^3\right]$	$t_n \left[1 - \left(\frac{R}{R_0}\right)^3\right]$

Примеры расчета

Пример 2.11

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 одну минуту степень превращения FeS_2 составляет 75%.

Определить длину реактора, обеспечивающую 95%-ную степень превращения исходного сырья, если обжиг проводится во внешедиффузионной 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 $t = f(x_{\text{ТВ}})$ для внешедиффузионной области проведения гетерогенных процессов $t = t_{\text{II}}x_{\text{ТВ}}$, определяем t_{II} для экспериментальных данных и t для реактора

$$t_{\text{II}} = \frac{t}{x_{\text{ТВ}}} = \frac{60}{0,75} = 80 \text{ с};$$

$$t = t_{\text{II}}x_{\text{ТВ}} = 80 \cdot 0,95 = 76 \text{ с.}$$

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

Ответ: 6,08 м.

Пример 2.12

Гранулированный колчедан подается в печь обжига с движущимся слоем колчедана. Фракционный состав колчедана следующий: 7% (мас.) частиц с $R_0 = 3 \text{ мм}$; 10% частиц с $R_0 = 4 \text{ мм}$; 83% частиц с $R_0 = 6 \text{ мм}$. Среднее время пребывания частиц в зоне реакции равно 6 мин. Время полного сгорания частиц равно соответственно 4 мин, 6 мин и 10 мин. Определить среднюю степень превращения колчедана, если процесс лимитируется кинетической областью.

Решение

Степень превращения колчедана — величина аддитивная и определяется согласно уравнению

$$x_{\text{ТВ}} = \beta_1 x_{\text{ТВ1}} + \beta_2 x_{\text{ТВ2}} + \beta_3 x_{\text{ТВ3}}.$$

Для определения степени превращения колчедана различного фракционного размера необходимо знать время их полного превращения, которое можно определить из соотношения

$$\frac{t_{\text{п1}}}{t_{\text{п2}}} = \frac{R_1}{R_2}.$$

Таким образом, время полного превращения для частиц размером 3 мм определится

$$t_{\text{п1}} = t_{\text{п0}} R_1 / R_0 = 5 \cdot 3 / 6 = 3 \text{ мин.}$$

Для частиц размером 4 мм $t_{\text{п2}} = t_{\text{п0}} R_2 / R_0 = 6 \cdot 4 / 6 = 4 \text{ мин.}$

Для частиц размером 6 мм $t_{п3} = t_{п0} R_3 / R_0 = 8 \cdot 6 / 6 = 8$ мин.

Определяем степень превращения частиц различного размера из уравнения (табл. 2.2)

$$t = t_{п}(1 - (1 - x_{тв})^{1/3}).$$

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 $x_{тв1} = 1$.

Для частиц размером 4 мм время полного превращения равно среднему времени пребывания колчедана в зоне реакции и, следовательно, эти частицы тоже полностью прореагируют $x_{тв2} = 1$.

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 определится

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

Ответ: $x_{тв} = 0,94$.

Пример 2.13

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%-ной степени превращения, если гранулометрический состав твердой смеси следующий: 20% частиц размером 2 мм, 70% частиц размером 4 мм и 10% частиц размером 6 мм.

Решение

Время полного превращения частиц размером 6 мм определяем из уравнения

$$t = t_{п}[1 - (1 - x_{тв})^{1/3}];$$

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

Время полного превращения частиц колчедана различного размера можно определить из соотношения

$$\frac{t_{п1}}{t_{п2}} = \frac{R_1}{R_2}.$$

Таким образом время полного превращения определится

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

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

— для частиц размером 6 мм: $t_{п3} = t_{п0} R_3 / R_0 = 1393 \cdot 6 / 6 = 1393$ с.

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

$$\beta_3 x_{\text{ТВЗ}} = x_{\text{ТВ}} - \beta_2 \cdot 1 - \beta_3 \cdot 1 = 0,95 - 0,2 - 0,7 = 0,05.$$

Степень превращения частиц должна быть $x_{\text{ТВЗ}} = 0,05 / 0,1 = 0,5$ и время пребывания твердого вещества в реакторе определится по уравнению

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

Ответ: 20,3 мин.

Задачи

2.4-1. Горение жидкого топлива протекает во внешнEDIффузионной 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?

2.4-2. Гранулированный колчедан подается в печь обжига с движущимся слоем колчедана. Фракционный состав колчедана следующий: 10% (мас.) частиц с $R_0 = 3$ мм; 20% частиц с $R_0 = 4$ мм; 70% 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 мин и 8 мин. Определить среднюю степень превращения колчедана, если

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

2.4-3. 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 одну минуту степень превращения ZnS составляет 70%. Определить длину реактора, обеспечивающую 95 % степень превращения исходного сырья, если обжиг проводится в кинетической области.

2.4-4. Твердые частицы размером 10 мм реагируют по реакции $A_{\text{г}} + B_{\text{ТВ}} = R_{\text{ТВ}} + S_{\text{г}}$ в потоке газа за 600 с на 80%. Процесс протекает во внешнEDIффузионной области. Какое должно быть время пребывания вещества для достижения 95%-ной степени превращения по твердому веществу, если гранулометрический состав твердой смеси следующий: 10% частиц размером 5 мм, 5% частиц размером 6 мм и 75% частиц размером 8 мм.

2.4-5. Гетерогенный процесс описывается реакцией $A_{\text{г}} + B_{\text{ТВ}} \rightarrow R_{\text{г}} + S_{\text{ТВ}}$, 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.

2.4-6. Твердые частицы размером 6 мм реагируют по реакции $A_r + B_{\text{ТВ}} = R_{\text{ТВ}} + S_r$ 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: частиц размером 2 мм — 15%, частиц размером 3 мм — 60%, а частиц размером 4 мм — 25%.

2.4-7. Гетерогенный процесс описывается реакцией $A_r + B_{\text{ТВ}} \rightarrow R_r + S_{\text{ТВ}}$. Твердые частицы размером 10 мм полностью реагируют за 15 мин. во внешнедиффузионной области. За некоторое время пребывания твердая часть реагирует на 80%. При переводе процесса в кинетическую область время полного превращения частиц твердого становится равным 12 мин, а при переводе его во внешнедиффузионную область — 10 мин. Определить степень превращения твердого в кинетической и внешнедиффузионной областях за то же самое время.

2.4-8. 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 одну минуту степень превращения ZnS составляет 70%. Определить длину реактора, обеспечивающую 95%-ную степень превращения исходного сырья, если обжиг проводится во внешнедиффузионной области.

2.4-9. 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 одну минуту степень превращения ZnS составляет 70%. Определить длину реактора, обеспечивающую 95%-ную степень превращения исходного сырья, если обжиг проводится в внутридиффузионной области.

2.4-10. В реакторе с кипящим слоем осуществляется восстановление CO_2 на углероде. В реактор непрерывно подается свежий углерод, так чтобы объем твердого оставался постоянным и равным $0,1 \text{ м}^3$. За 10 мин реакции размер частиц уменьшается в два 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 .

2.4-11. Гетерогенный процесс описывается реакцией $A_r + B_{\text{ТВ}} \rightarrow R_r + S_{\text{ТВ}}$, 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 два раза.

2.4-12. Твердые частицы размером 6 мм реагируют по реакции $A_r + B_{\text{ТВ}} = R_{\text{ТВ}} + S_r$ 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% частиц размером 2 мм, 50% частиц размером 4 мм и 10% частиц размером 6 мм.

2.4-13. Гетерогенный процесс описывается реакцией $A_{\text{г}} + B_{\text{тв}} \rightarrow R_{\text{г}}$, в котором твердые частицы размером 6 мм имеют степень превращения 95%. Константа скорости реакции равна 0,8 см/с, а коэффициент массоотдачи равен 0,3 см/с. Концентрация реагента А в газовом потоке равна 0,02 моль/л. Рассчитать скорость превращения газового реагента, отнесенную к единице объема твердой фазы при заданном $x_{\text{тв}}$.

2.4-14. В реакторе процесс восстановления диоксида углерода на гранулах углерода размером 8 мм. Константа скорости реакции равна 0,2 см/с, а коэффициент массоотдачи равен 0,03 см/мин. При этом достигается степень превращения углерода, равная 0,9. Определить скорость превращения диоксида углерода, отнесенную к единице объема твердой фазы.

2.4-15. В реакторе осуществляется гетерогенный процесс, описываемый реакцией $A_{\text{ж}} + B_{\text{тв}} \rightarrow R_{\text{ж}}$, в котором твердые частицы размером 10 мм имеют степень 90%. Константа скорости реакции равна 0,6 см/с, а коэффициент массоотдачи равен 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/см³. $C_{A0} = 0,015$ моль/л; $C_{B0} = 0,125$ моль/л. Рассчитать наблюдаемую скорость процесса, отнесенную к единице объема твердой фазы, если время пребывания частиц в зоне реакции равно 20 мин.

2.5. Гетерогенно-каталитический процесс

Процесс на поверхности непористого катализатора

Реагент А из потока газа диффундирует через диффузионный пограничный слой, образуемый потоком у поверхности катализатора, и реагирует на этой поверхности подобно схеме процесса на рис. 2.5. Продукты таким же путем отводятся от поверхности катализатора в поток.

Изотермический процесс в стационарном режиме описывается уравнением материального баланса

$$\beta(C_A - C_{A0}) = W(C_A). \quad (2.68)$$

Наблюдаемая скорость превращения, т. е. зависимость скорости превращения от измеряемых, «наблюдаемых» концентраций в потоке $W_{\text{н}}$ определяется из уравнения (2.68). Для этого необходимо из этого уравнения получить зависимость $C_A(C_{A0})$ и подставить в выражение $W(C_A)$.

В случае реакции первого порядка, т. е. $W(C_A) = -kC_A$ получаем

$$C_A = \frac{C_{A0}}{1 + \frac{k}{\beta}}; \quad (2.69)$$

$$W_{\text{н}}(C) = -\frac{k \cdot C_{A0}}{1 + \frac{k}{\beta}}. \quad (2.70)$$

Частные случаи лимитирующих стадий:

— кинетическая $k \ll \beta$, $C_A \approx C_{A0}$, $W_H(C) = W_H(C_0)$;

— внешнEDIффузионная $k \gg \beta$, $C_A \approx C_{A0}$, $W_H(C) = -\beta C_{A0}$.

В остальных случаях переходный режим.

Процесс в пористом зерне катализатора

Принимаем, что перенос вещества A из потока к поверхности катализатора достаточно интенсивен, т. е. концентрация реагентов в потоке и у поверхности катализатора одинаковы. Физическая схема процесса следующая. Исходные вещества диффундируют по порам катализатора внутрь пористого зерна. Одновременно происходит превращение исходного реагента (протекает каталитическая реакция) на поверхности пор. Поскольку поверхность пор много больше внешней поверхности зерна катализатора, химическое превращение можно представить как квазигомогенное в зерне катализатора. Диффузия реагента в порах характеризуется эффективным коэффициентом диффузии $D_{\text{эф}}$, а скорость реакции относить к единице объема зерна катализатора.

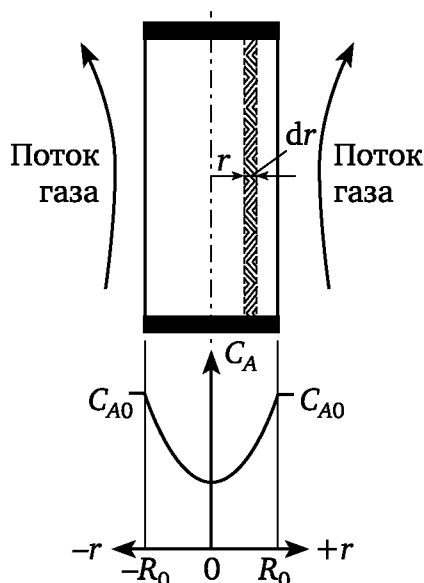


Рис. 2.7. Схема гетерогенно каталитического процесса в плоском пористом зерне катализатора и распределение концентрации газового компонента

Предположим, что зерно катализатора — плоское тело толщиной $2R_0$ с закрытыми боковыми гранями (рис. 2.7), так что диффузия протекает только в одном направлении между противоположными гранями. Процесс описывается диффузионным уравнением с источником вещества, записанным для одной половины зерна, поскольку последнее симметрично относительно плоскости симметрии, где находится начальная точка координаты R по толщине зерна

$$D_{\text{эф}} \frac{d^2 C_A}{dR^2} + W(C_A) = 0 \quad (2.71)$$

с граничными условиями

$$\text{при } R = 0 \quad \frac{dC_A}{dR} = 0; \quad (2.72)$$

$$\text{при } R = R_0 \quad C_A = C_{A0}.$$

При рассмотрении реакции первого порядка уравнение (2.71) можно разрешить аналитически относительно C_A

$$C_A = \frac{\exp(\varphi R / R_0) + \exp(-\varphi R / R_0)}{\exp(\varphi) + \exp(-\varphi)} C_{A0}. \quad (2.73)$$

Наблюдаемая скорость превращения определяется как среднеинтегральная скорость превращения в пористом зерне, отнесенная к единице объема зерна.

Определяя

$$\begin{aligned} W_H(C) &= -\frac{1}{R_0} \int_0^{R_0} k C_A dR = \\ &= -\frac{k \cdot C_{A0} [\exp(\varphi) - \exp(-\varphi)]}{\varphi [\exp(\varphi) + \exp(-\varphi)]} = -\frac{k \cdot C_{A0} \cdot \text{th } \varphi}{\varphi}, \end{aligned} \quad (2.74)$$

где $\text{th } \varphi = (\exp(\varphi) - \exp(-\varphi)) / (\exp(\varphi) + \exp(-\varphi))$; $\varphi = R_0 \sqrt{\frac{k}{D_{\text{эф}}}}$ — определяющий параметр (модуль Зельдовича-Тилле).

Степень использования внутренней поверхности катализатора η — отношение наблюдаемой скорости превращения к скорости превращения, определенной при концентрации C_{A0} ,

$$\eta = \frac{W_H(C_A)}{W(C_A)} = \frac{\text{th } \varphi}{\varphi}. \quad (2.75)$$

Точные расчеты показывают, что уравнение (2.75) с практически достаточной точностью может быть применено для зерен катализатора другой геометрической формы (отличной от плоской пластины), если в параметре φ использовать вместо R_0 величину, равную отношению объема зерна к его наружной поверхности.

Примеры расчета

Пример 2.14

Определить изменение степени использования внутренней поверхности пористого катализатора и наблюдаемой скорости превращения при проведении реакции типа $A \rightarrow R$ осуществляемой на пластинчатом пористом катализаторе с толщиной пластинки равной 6 мм. Коэффициент диффузии компонента A в катализаторе не зависит от температуры и равен $0,6 \text{ см}^2/\text{с}$. Реакцию проводят при температуре 733 К, а при температуре 683 К константа скорости реакции равна $0,82 \text{ с}^{-1}$. Энергия

активации данной реакции равна 44 800 Дж/моль. Концентрация компонента А в исходном потоке (реакционной среде) остается постоянной и равной 0,035 моль/л.

Решение

Определяем константу скорости при температуре 733 К из уравнения

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

или

$$\ln \frac{k_{733}}{0,82} = \frac{44\,800}{8,31} \left(\frac{1}{683} - \frac{1}{733} \right) = 0,5391,$$

откуда $k_{733} = 1,4 \text{ с}^{-1}$.

Находим значение модуля φ :

$$\varphi = R_0 \sqrt{\frac{k}{D}} = 0,3 \sqrt{\frac{1,4}{0,6}} = 0,4582.$$

Определяем значение степени использования внутренней поверхности катализатора при температуре 753 К

$$\eta = \frac{\text{th } \varphi}{\varphi} = \frac{0,4286}{0,4582} = 0,9354.$$

Определяем наблюдаемую скорость процесса при температуре 733 К

$$W_H(C) = \eta \cdot k \cdot C_{A0} = 0,9354 \cdot 1,4 \cdot 0,035 = 0,046 \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с}).$$

Определяем константу скорости при температуре 753 К

$$\ln \frac{k_{753}}{0,82} = \frac{44\,800}{8,31} \left(\frac{1}{683} - \frac{1}{753} \right) = 0,733.$$

Откуда $k_{753} = 1,7 \text{ с}^{-1}$.

Находим значение модуля φ :

$$\varphi = 0,3 \sqrt{\frac{1,7}{0,6}} = 0,5059.$$

Определяем значение степени использования внутренней поверхности катализатора при температуре 753 К

$$\eta = \frac{0,4692}{0,5059} = 0,9273.$$

Определяем наблюдаемую скорость процесса при температуре 753 К

$$W_H(C) = \eta \cdot k \cdot C_{A0} = 0,9273 \cdot 1,7 \cdot 0,035 = 0,059 \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с}).$$

Вывод

При увеличении температуры процесса на 20° степень использования внутренней поверхности катализатора уменьшается, а наблюдаемая скорость процесса возрастает.

Пример 2.15

Определить изменение степени использования внутренней поверхности пористого катализатора и наблюдаемой скорости превращения при проведении реакции типа $A \rightarrow R$, если сферический пористый катализатор диаметром, равным 12 мм, заменить пластинчатым катализатором толщиной 2 мм. Коэффициент диффузии компонента A в катализаторе равен $0,4 \text{ см}^2/\text{с}$. Реакцию проводят при температуре 745 К, а константа скорости реакции равна описывается уравнением $k = 3,2 \times 10^6 \exp(-8600 / T) \text{ с}^{-1}$. Концентрация компонента A в исходном потоке (реакционной среде) остается постоянной и равной $0,025 \text{ моль/л}$.

Решение

Определяем константу скорости при температуре 745 К

$$k = 3,2 \cdot 10^6 \exp(-8600 / 745) = 3,1 \text{ с}^{-1}.$$

Определяем $R_{\text{пр}}$ для сферического катализатора

$$R_{\text{пр}} = \frac{V}{S} = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{4\pi R^2} = \frac{R}{3} = \frac{6}{3} = 2 \text{ мм}.$$

Определяем модуль ϕ для сферического и пластинчатого катализатора:

$$\text{— для сферического катализатора } \phi = R_{\text{пр}} \sqrt{\frac{k}{D}} = 0,2 \sqrt{\frac{3,1}{0,4}} = 0,5567;$$

$$\text{— для пластинчатого катализатора } \phi = R_{\text{пр}} \sqrt{\frac{k}{D}} = 0,1 \sqrt{\frac{3,1}{0,4}} = 0,2783.$$

Определяем изменение степени использования внутренней поверхности катализатора:

$$\frac{\eta_{\text{сф}}}{\eta_{\text{пл}}} = \frac{\frac{\text{th } \phi_{\text{сф}}}{\phi_{\text{сф}}}}{\frac{\text{th } \phi_{\text{пл}}}{\phi_{\text{пл}}}} = \frac{\frac{0,5055}{0,5567}}{\frac{0,2713}{0,2783}} = \frac{0,908}{0,9749} = 0,93.$$

Степень использования внутренней поверхности пластинчатого катализатора больше, чем сферического катализатора при заданных размерах.

Определяем наблюдаемую скорость процесса на сферическом катализаторе

$$W_{\text{н}}(C) = \eta \cdot k \cdot C_A = 0,908 \cdot 3,1 \cdot 0,025 = 0,07 \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с}).$$

Определяем наблюдаемую скорость процесса на пластинчатом катализаторе

$$W_{\text{н}}(C) = \eta \cdot k \cdot C_A = 0,9749 \cdot 3,1 \cdot 0,025 = 0,0755 \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с}).$$

Наблюдаемая скорость процесса на пластинчатом катализаторе выше, чем на сферическом катализаторе.

Пример 2.16

Определить, как изменится степень использования внутренней поверхности пористого катализатора и наблюдаемая скорость превращения при проведении реакции типа $A \rightarrow R$, осуществляемой на пластинчатом пористом катализаторе с толщиной пластинки, равной 4 мм, если взять катализатор сферический диаметром 5 мм. Коэффициент диффузии компонента A в катализаторе не зависит от формы и равен $0,07 \text{ см}^2/\text{с}$. Реакцию проводят при температуре 433 К, а при температуре 480 К константа скорости реакции равна $1,82 \text{ с}^{-1}$. Энергия активации данной реакции равна $44\,800 \text{ Дж/моль}$. Концентрация компонента A в исходном потоке (реакционной среде) остается постоянной и равной $0,015 \text{ моль/л}$.

Решение

Определяем константу скорости при температуре 433 К согласно уравнению Аррениуса, т. е. запишем два уравнения Аррениуса для различных температур

$$1,82 = k_0 \exp[-44\,800 / (8,314 \cdot 480)];$$

$$k_{433} = k_0 \exp[-44\,800 / (8,314 \cdot 433)].$$

Решая указанные два уравнения, находим константу скорости реакции при температуре 433 К $k_{433} = 0,538 \text{ с}^{-1}$.

Находим приведенный радиус для сферической частицы катализатора

$$R_{\text{пр}} = \frac{V}{S} = \frac{\frac{4}{3}\pi \cdot R^3}{4\pi \cdot R^2} = \frac{1}{3}R = \frac{1}{3} \cdot 2,5 = 0,83 \text{ мм}.$$

Определяем значения модуля Зельдовича-Тилле и степень использования внутренней поверхности зерен катализатора различной формы

$$\varphi_{\text{п}} = R_0 \sqrt{\frac{k}{D_{\text{эф}}}} = 0,2 \sqrt{\frac{0,538}{0,07}} = 0,557; \quad \eta_{\text{пл}} = \frac{\text{th } \varphi}{\varphi} = \frac{0,52}{0,557} = 0,934;$$

$$\varphi_{\text{сф}} = R_{\text{пр}} \sqrt{\frac{k}{D_{\text{эф}}}} = 0,083 \sqrt{\frac{0,538}{0,07}} = 0,23; \quad \eta_{\text{сф}} = \frac{\text{th } \varphi}{\varphi} = \frac{0,226}{0,23} = 0,983.$$

Находим изменение степени использования внутренней поверхности зерен катализатора

$$\frac{\eta_{\text{сф}}}{\eta_{\text{пл}}} = \frac{0,983}{0,934} = 1,05.$$

Степень использования внутренней поверхности сферической формы катализатора приведена выше.

Находим изменение наблюдаемой скорости превращения компонента A на катализаторах различной формы

$$\frac{W_{\text{н,сф}}}{W_{\text{н,пл}}} = \frac{k \cdot C_A \cdot \eta_{\text{сф}}}{k \cdot C_A \cdot \eta_{\text{пл}}} = \frac{\eta_{\text{сф}}}{\eta_{\text{пл}}} = \frac{0,983}{0,934} = 1,05.$$

Наблюдаемая скорость возрастет и приблизится к скорости процесса, протекающего в кинетическом режиме.

Задачи

2.5-1. Рассчитать и построить зависимость степени использования внутренней поверхности пористого катализатора от модуля Зельдовича-Тилле.

2.5-2. Степень использования внутренней поверхности катализатора равна 0,7. Размер пластинчатого зерна катализатора равен 6 мм. Определить эффективный коэффициент диффузии и область протекания процесса при проведении каталитической реакции типа $A \rightarrow R$ с константой скорости $0,12 \text{ с}^{-1}$.

2.5-3. Каталитическая реакция типа $A \rightarrow R$ проводится на пластинчатых зернах катализатора размером 3 мм. Константа скорости равна $1,85 \text{ с}^{-1}$. Эффективный коэффициент диффузии равен $0,06 \text{ см}^2/\text{с}$. Определить степень использования внутренней поверхности катализатора и область протекания процесса.

2.5-4. Как изменится скорость каталитического процесса и степень использования внутренней поверхности пористого катализатора в виде пластин размером $2R_0 = 5 \text{ мм}$, если понизить температуру с 560 до 500 К. Реакция первого порядка с константой скорости, определяемой уравнением $k = 3,5 \cdot 10^6 \exp(-7600 / T) \text{ с}^{-1}$. Эффективный коэффициент диффузии остается неизменным и равным $0,7 \text{ см}^2/\text{с}$.

2.5-5. Проводится реакция первого порядка на пористом катализаторе пластинчатого типа с толщиной пластинки 4 мм. Константа скорости реакции равна $0,3 \text{ с}^{-1}$. Эффективный коэффициент диффузии равен $0,5 \text{ см}^2/\text{с}$. Как изменится наблюдаемая скорость процесса и степень использования внутренней поверхности катализатора, если толщина пластинки катализатора 6 мм.

2.5-6. Как изменится скорость каталитического процесса и степень использования внутренней поверхности пористого катализатора в виде пластин размером $2R_0 = 5 \text{ мм}$, если понизить температуру с 560 до 500 К. Реакция первого порядка с константой скорости, определяе-

мой уравнением $k = 3,5 \cdot 10^6 \exp(-7600 / T) \text{ с}^{-1}$. Эффективный коэффициент диффузии остается неизменным и равным $0,7 \text{ см}^2/\text{с}$.

2.5-7. Как изменится наблюдаемая скорость каталитического процесса и степень использования внутренней поверхности сферического катализатора радиусом 8 мм, если температуру изменить с 559 К до 653 К. Реакция первого порядка. Константа скорости определяется уравнением $k = 4,2 \cdot 10^6 \exp(-8200 / T) \text{ с}^{-1}$. Эффективный коэффициент диффузии равен $0,6 \text{ см}^2/\text{с}$ и не зависит от температуры.

2.5-8. Определить изменение степени использования внутренней поверхности пористого катализатора и скорости реакции при проведении реакции первого порядка $A \rightarrow R$ при изменении температуры с 700 К до 600 К и его формы с пластинчатого ($2R_0 = 4 \text{ мм}$) к таблетированному ($2R_0 = 4 \text{ мм}$, $H = 1/3 D$). Эффективный коэффициент диффузии равен $0,02 \text{ см}^2/\text{с}$, константа скорости реакции при температуре 810 К равна $3,2 \text{ с}^{-1}$, Энергия активации данной реакции равна $36\,700 \text{ Дж/моль}$.

2.5-9. Определить изменение степени использования внутренней поверхности пористого катализатора и скорости реакции при проведении реакции первого порядка $A \rightarrow R$, если сферический катализатор размером $2R_0 = 6 \text{ мм}$ заменить пластинчатым с размером пластины $2R_0 = 4 \text{ мм}$. Эффективный коэффициент диффузии равен $0,3 \text{ см}^2/\text{с}$, константа скорости реакции при температуре 700 К равна $0,82 \text{ с}^{-1}$.

2.5-10. Определить изменение степени использования внутренней поверхности пористого катализатора и скорости реакции при проведении реакции первого порядка $A \rightarrow R$ на сферическом катализаторе размером $2R_0 = 6 \text{ мм}$ при изменении температуры с 603 К до 703 К. Эффективный коэффициент диффузии равен $0,09 \text{ см}^2/\text{с}$, константа скорости реакции при температуре 653 К равна $1,52 \text{ с}^{-1}$, энергия активации данной реакции равна $56,565 \text{ кДж /моль}$.

2.5-11. На непористом катализаторе протекает реакция первого порядка. Константа скорости, отнесенная к единице объема катализатора, при температуре 500 К равна $1,5 \text{ с}^{-1}$. Энергия активации реакции равна 84 кДж/моль . Коэффициент массоотдачи из потока газовой фазы к поверхности катализатора равен $2,5 \text{ м/с}$ и не зависит от температуры. Построить зависимость $\ln k_n = f(1 / T)$ в интервале температур 450—800 К, и указать пределы температур для лимитирующих областей протекания реакции.

Глава 3

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ

Химический реактор — устройство, предназначенное для проведения химического превращения. Химический реактор — понятие обобщенное, относится к реакторам различного типа, колоннам, башням-автоклавам, печам и т. п., названия которых происходят из-за их назначения или внешнего вида.

По режиму работы различают реакторы периодического действия и реакторы непрерывного действия.

Реакторы периодического действия представляют собой емкость, оснащенную мешалкой, в которую загружается исходное реакционное сырье (жидкость или суспензия при осуществлении гетерогенных процессов «газ-твердое»). После проведения химического превращения продукты выгружаются из реактора и процесс повторяется.

Температурный режим поддерживается или теплоносителем, циркулирующим в рубашке реактора, или во встроенном теплообменнике.

Реакторы непрерывного действия подразделяются на реакторы вытеснения и реакторы смешения. Исходное сырье непрерывно поступает в реактор и в то же самое время выводится из реактора. Гидродинамический режим в непрерывных реакторах вытеснения и смешения различен. Температурный режим в непрерывном реакторе смешения поддерживается как в периодическом реакторе смешения, а в реакторе вытеснения чаще всего — в рубашке реактора.

3.1. Расчет химического реактора и процесса, осуществляемого в изотермических условиях

Процессы, протекающие при постоянной температуре, называются изотермическими процессами. При расчете изотермического процесса в реакторе используются балансовые уравнения на основе закона сохранения количества вещества.

Проточный реактор идеального смешения (РИС-н)

В проточном реакторе реакционная смесь непрерывно подается 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 реакцион-

ной массы, имеют одинаковые значения во всех точках реактора. Уравнение материального баланса для компонента A смеси имеет вид

$$V_0C_{A0} - V_0C_A = W_A(C) \cdot v_p, \tag{3.1}$$

где V_0 — объемный расход реакционной смеси; v_p — объем реактора.
 Если объем реакционной смеси не меняется в результате протекающей реакции, то уравнение (3.1) приобретает вид

$$\frac{C_A - C_{A0}}{\tau} = W_A(C) \tag{3.2}$$

или

$$C_{A0} \frac{x_A}{\tau} = -W(C), \tag{3.3}$$

где C_A — концентрация компонента A в смеси; τ — условное время реакции.
 Уравнения (3.2) и (3.3) называют математической моделью процесса

$$\tau = v_p / V_0. \tag{3.4}$$

Здесь используется объемный расход смеси V_0 при нормальных условиях, и потому условное время реакции τ не совпадает со средним временем пребывания, которое определяется подобным уравнением (3.4), но объемный расход реакционной смеси берется при рабочих условиях.
 В табл. 3.1 представлены расчетные уравнения для реактора непрерывного действия, работающего в режиме идеального смешения при проведении в нем простых и сложных, необратимых и обратимых химических реакций (различные виды зависимостей $W_A(C)$), когда 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	$\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{kC_A} = \frac{x_A}{k(1 - x_A)};$ $C_A = \frac{C_{A0}}{1 + k\tau}; \quad x_A = \frac{k\tau}{1 + k\tau}$
$A \rightarrow R$	$kC_A^n;$ ($n \neq 1$)	$\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{kC_A^n} = \frac{x_A}{kC_{A0}^{n-1}(1 - x_A)^n}$
$A + B \rightarrow R$	$kC_A C_B;$ ($C_{B0} / C_{A0} = b; C_{A0} \neq C_{B0}$)	$\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{kC_A(C_{B0} - C_{A0} + C_A)};$ $\tau = \frac{x_A}{kC_{A0}(1 - x_A)(b - x_A)}$

Реакция	Кинетическая модель $r(c)$	Расчетные уравнения
$A \rightleftharpoons R$	$k_1 C_A - k_{-1} C_R;$ ($C_{R0} = 0$)	$\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{k_1 c_A - k_{-1} (C_{A0} - C_A)};$ $\tau = \frac{x_A}{k_1 - (k_1 + k_{-1}) x_A};$ $x_A = \frac{k_1 \tau}{1 + (k_1 + k_{-1}) \tau}$
$A \rightarrow R \rightarrow S$	$k_1 C_A;$ $k_1 C_A - k_2 C_R;$ $K_2 C_R$	$\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{k_1 C_A} = \frac{x_A}{k_1 (1 - x_A)};$ $C_A = \frac{C_{A0}}{1 + k_1 \tau}; \quad x_A = \frac{k_1 \tau}{1 + k_1 \tau};$ $C_R = \frac{k_1 \tau C_{A0}}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)};$ $C_S = \frac{k_1 \tau^2 C_{A0}}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)};$ $\tau_{R_{\max}} = \frac{1}{\sqrt{k_1 k_2}}$
$A \rightarrow R;$ $A \rightarrow S$	$(k_1 + k_2) C_A$	$\tau = \frac{c_{A0} - c_A}{(k_1 + k_2) c_A} = \frac{x_A}{(k_1 + k_2)(1 - x_A)};$ $c_A = \frac{c_{A0}}{1 + (k_1 + k_2) \tau};$ $x_A = \frac{(k_1 + k_2) \tau}{1 + (k_1 + k_2) \tau};$ $C_R = \frac{k_1 \tau C_{A0}}{1 + (k_1 + k_2) \tau};$ $C_S = \frac{k_2 \tau C_{A0}}{1 + (k_1 + k_2) \tau}$

При других кинетических зависимостях решение уравнения (3.3) 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 компонента A смеси записывается для элементарного участка реактора и имеет вид

$$V_0 C_A = V_0 (C_A + dC_A) + W_A(C) dv_p.$$

Математическая модель процесса в реакторе идеального вытеснения имеет вид

$$\frac{dN_A}{dv_p} = W_A(C), \text{ при } v_p = 0 \quad N_A = N_{A0}. \quad (3.5)$$

Если объемный расход реакционной смеси V_0 — величина постоянная, тогда уравнение (3.5) можно преобразовать к следующему выражению:

$$\frac{dC_A}{d\tau} = W_A(C), \text{ при } \tau = 0 \quad C_A = C_{A0}. \quad (3.6)$$

Дифференциальное уравнение (3.6) с начальным условием для некоторых видов простых химических реакций имеет аналитическое решение. В табл. 3.2 представлены решения уравнения (3.6) как расчетные формулы для реактора, работающего в режиме идеального вытеснения при проведении в нем простых и сложных химических реакций, когда реакционный объем остается в процессе реакции постоянным

Таблица 3.2

Расчетные уравнения для реактора идеального вытеснения

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

Реакция	Кинетическая модель $r(c)$	Расчетные уравнения
$A \rightarrow R;$ $A \rightarrow S$	$(k_1 + k_2)C_A$	$\tau = \frac{1}{k_1 + k_2} \ln \frac{C_{A0}}{C_A} = \frac{1}{k_1 + k_2} \ln \frac{1}{1 - x_A};$ $C_A = C_{A0} \exp(-(k_1 + k_2)\tau);$ $x_A = 1 - \exp(-(k_1 + k_2)\tau);$ $C_R = \frac{k_1}{k_1 + k_2} C_{A0} (1 - e^{-(k_1 + k_2)\tau});$ $C_S = \frac{k_2}{k_1 + k_2} C_{A0} (1 - e^{-(k_1 + k_2)\tau})$

Реактор идеального смешения периодического действия (РИС-п)

Реакторы этого типа состоят из резервуара и смесительного устройства, где компоненты смеси хорошо перемешиваются и реагируют между собой в течение определенного периода времени. Очевидно, что протекающий в нем процесс — нестационарный, материальный баланс в периодическом реакторе смешения имеет вид

$$\frac{dN_A}{dt} = W_A(C) \cdot v_p, \text{ при } t = 0 \ N_A = N_{A0}. \tag{3.7}$$

Если объем реакционной смеси в процессе реакции остается постоянным, тогда уравнение (3.7) преобразовывается к следующему виду:

$$\frac{dC_A}{dt} = W_A(C), \text{ при } t = 0 \ C_A = C_{A0}. \tag{3.8}$$

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

Примеры расчетов

Пример 3.1

Проводится жидкофазная реакция первого порядка $A \rightarrow R$ с константой скорости $0,45 \text{ мин}^{-1}$. Объемный расход реагента составляет 30 л/мин . Сравнить степень превращения вещества A , достигаемую в реакторе смешения и вытеснения объемом 150 л каждый.

Решение

Степень превращения исходного вещества для реакции первого порядка в реакторе смешения определяется формулой $x_A = \frac{k\tau}{1 + k\tau}$ (см. табл. 3.1), а в реакторе вытеснения — $x_A = 1 - \exp(-k\tau)$ (см. табл. 3.2).

Определяем 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

$$x_A = \frac{k\tau}{1+k\tau} = \frac{0,45 \cdot 5}{1+0,45 \cdot 5} = 0,69.$$

Определяем степень превращения в реакторе вытеснения

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

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

Пример 3.2

Жидкофазный процесс описывается простой реакцией первого порядка $A \rightarrow R$ с константой скорости, равной $0,12 \text{ мин}^{-1}$. Концентрация вещества A в исходной потоке равна 3 кмоль/м^3 . Требуемая степень превращения вещества A равна $0,85$. Определить, какое количество вещества A можно переработать за один час в реакторе идеального смешения объемом $0,8 \text{ м}^3$.

Решение

Аналогичные задачи целесообразнее всего решать по предлагаемому алгоритму.

1. Выбирается формула, по которой можно найти ответ на поставленный в задаче вопрос. В данном случае

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

Выясняется, что необходимо найти. В данной задаче C_{A0} известно, необходимо найти V_0 .

2. Для определения V_0 используется формула (3.4), которая записывается относительно V_0 следующим образом:

$$V_0 = v_p / \tau.$$

По условию задачи v_p известно, и выясняется, что в данном случае необходимо найти τ .

3. Для определения τ используется математическая модель реактора смешения, которая связывает концентрации реакционной смеси 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 математическую модель относительно τ :

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

$$V_0 = v_p / \tau = 0,8 / 47,22 = 0,0169 \text{ м}^3/\text{мин} = 1,016 \text{ м}^3/\text{ч};$$

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

Пример 3.3

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 $K_p = 9$. Объемный расход с концентрацией вещества A $C_{A0} = 1,5 \text{ кмоль/м}^3$ равен $4,8 \text{ м}^3/\text{ч}$. Требуемая степень превращения вещества A составляет 80% от равновесной степени превращения. Определить необходимый объем реактора идеального смешения для проведения данного процесса.

Решение

Запишем алгоритм решения.

Объем реактора определяем по уравнению (3.4)

$$v_p = V_0 \tau.$$

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

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

Концентрации продуктов R и S определяем согласно стехиометрии

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

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

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

Константу скорости обратной реакции выражаем из K_p и константы скорости превращения вещества A по прямой реакции

$$k_{-1} = \frac{k_1}{K_p}.$$

Степень превращения вещества A определяем согласно условия задачи

$$x_A = 0,8x_{A,\text{равн}}.$$

Выражаем константу равновесия согласно уравнению (1.29)

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

Решаем последнее уравнение относительно $x_{A,\text{равн}}$:

$$x_{A,\text{равн}} = 0,85.$$

Рассчитываем заданную степень превращения вещества A

$$x_A = 0,8 \cdot 0,85 = 0,68.$$

Определяем константу скорости обратимой реакции

$$k_{-1} = 0,22 \cdot 10^{-3}.$$

Подставляя найденные значения в уравнение для расчета τ , находим

$$\tau = \frac{0,68}{2 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot 1,5(1-0,68)^2 - 0,22 \cdot 10^{-3} \cdot 1,5 \cdot 0,68^2 \cdot \frac{1}{4}} = 0,35 \text{ ч.}$$

Рассчитываем объем реактора идеального смешения

$$V_p = V_0 \tau = 4,8 \cdot 0,35 = 1,7 \text{ м}^3.$$

Пример 3.4

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

дукту R и рассчитать объем реактора идеального вытеснения для полученной производительности.

Решение

Определим время пребывания в реакторе смешения

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

Из базового уравнения для реактора смешения

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

где $W_A(C, T) = -2kC_A^2$, находим значение $C_A = 0,15$ кмоль/м³.

Рассчитываем степень превращения вещества A

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

Рассчитываем производительность реактора смешения по продукту R

$$N_R = V_0 C_{A0} x_A / \nu_A = 3,6 \cdot 0,5 \cdot 0,75 / 2 = 0,675 \text{ кмоль/ч.}$$

Рассчитываем время пребывания в реакторе идеального вытеснения для достижения степени превращения аналогичной в реакторе идеального смешения по формуле (табл. 2.1)

$$\tau_{рив} = \frac{x_A}{2kC_{A0}(1-x_A)} = \frac{0,7}{2 \cdot 2,3 \cdot 0,5 \cdot (1-0,7)} = 1,15.$$

Рассчитываем объем реактора вытеснения по формуле

$$v_{p,рив} = V_0 \tau_{рив} = (3,6 \cdot 1,15)1000 / 60 = 60,9 \text{ л.}$$

Пример 3.5

Процесс описывается параллельной реакцией типа $A \rightarrow R; A \rightarrow S$ с константами скоростей $k_1 = 0,28$ л/(моль · мин) и $k_2 = 0,12$ л/(моль · мин). Объемный поток с концентрацией вещества A 1,6 моль/м³ равен 100 л/мин. Определить объем реактора смешения и достигаемую степень превращения вещества A при условии, что производительность по продукту R составляет 4,8 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

$$C_R = \frac{80}{100} = 0,8 \text{ моль/л.}$$

Скорость изменения концентрации вещества R в реакторе смешения выражается уравнением

$$\frac{C_R}{\tau} = k_1 \cdot C_A^2 \text{ или } C_A^2 = \frac{C_R}{k_1 \cdot \tau}.$$

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,

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

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

Базовое уравнения для реактора смешения разрешаем 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

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

Пример 3.6

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 $4,8 \text{ моль/л}$. Объемный расход смеси равен $18 \text{ м}^3/\text{ч}$. Рассчитать объем реактора смешения с целью получения максимального количества продукта R , селективность и производительность по продукту R .

Решение

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

Для нахождения оптимального времени пребывания необходимо найти функцию $C_R = f(\tau)$, взять производную по τ , приравнять ее к 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

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

Время пребывания реакционной массы в зоне реакции, при котором достигается максимальная концентрация промежуточного вещества R , определяется формулой

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

Определяем степень превращения вещества A по формуле (табл. 3.1)

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

Определяем концентрацию продукта R на выходе из реактора

$$C_R = \frac{k_1 \cdot \tau \cdot C_{A0}}{(1 + k_1 \cdot \tau)(1 + k_2 \cdot \tau)} = \frac{5 \cdot 0,33 \cdot 4,8}{(1 + 5 \cdot 0,33)(1 + 1,8 \cdot 0,33)} = 1,54 \text{ моль/л.}$$

Определяем производительность по продукте R

$$N_R = V_0 C_R = 18 \cdot 1,54 = 27,72 \text{ кмоль/ч.}$$

Определяем объем реактора смешения

$$v_{\text{РИС}} = V_0 \tau = 18 \cdot 0,33 \cdot 1000 / 60 = 99 \text{ л.}$$

Определяем селективность по продукту R

$$S_R = \frac{N_R}{N_{A0} \cdot x_A} = \frac{27,72}{18 \cdot 4,8 \cdot 0,62} = 0,52.$$

Пример 3.7

Процесс описывается параллельной реакцией типа $A \rightarrow R$; $A \rightarrow S$ с константами скоростей $k_1 = 0,3 \text{ л/ (моль} \cdot \text{мин}^{-1})$ и $k_2 = 0,2 \text{ л/ (моль} \cdot \text{мин}^{-1})$. Объемный поток равен $6 \text{ м}^3/\text{ч}$. Процесс проводится в реакторе вытеснения объемом 300 л . Концентрация продукта R на выходе из реактора равна $2,5 \text{ кмоль/м}^3$. Определить мольную нагрузку на реактор по веществу A и степень его превращения в реакторе.

Решение

Мольная нагрузка на реактор определяется по формуле

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

Неизвестную концентрацию вещества A на входе в реактор можно определить из уравнения

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

Определяем время пребывания

$$\tau = v_{\text{РИВ}} / V_0 = (300 / 6)(60 / 1000) = 3 \text{ мин.}$$

Определяем концентрация вещества A на входе в реактор

$$\begin{aligned} C_{A0} &= \frac{C_R}{\frac{k_1}{k_1 + k_2} (1 - \exp(-(k_1 + k_2)\tau))} = \\ &= \frac{2,5}{\frac{0,3}{0,3 + 0,2} (1 - \exp(-(0,3 + 0,2)3))} = 5,43 \text{ кмоль/м}^3. \end{aligned}$$

Определяем мольную нагрузку на реактор

$$N_{A0} = V_0 C_{A0} = 6 \cdot 5,43 = 32,58 \text{ кмоль/ч.}$$

Определяем концентрацию вещества A на выходе из реактора, исходя из базового уравнения для реактора вытеснения,

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -(k_1 + k_2)C_A^2.$$

Интегрируя это уравнение и разрешая относительно C_A , получаем

$$C_A = \frac{C_{A0}}{C_{A0} \cdot (k_1 + k_2) \cdot \tau + 1} = \frac{5,43}{5,43(0,3 + 0,2) \cdot 3 + 1} = 0,59.$$

Определяем степень превращения вещества A

$$x_A = (C_{A0} - C_A)C_{A0} = (5,43 - 0,59) / 5,43 = 0,89.$$

Задачи

3.1-1. Процесс описывается реакцией первого порядка $A \rightarrow 2R$ с константой скорости $2,3 \text{ с}^{-1}$. Исходная концентрация вещества A составляет $1,6 \text{ моль/л}$. Объемный расход вещества A составляет $3,6 \text{ м}^3/\text{ч}$. Заданная степень превращения по веществу A равна $0,86$. Определить производительность реактора вытеснения по продукту R и его объем.

3.1-2. Жидкофазная реакция $A \rightarrow 2R$ имеет константу скорости реакции, равную 1 мин^{-1} . Объемный расход исходного вещества составляет $3,6 \text{ м}^3/\text{ч}$. Концентрация $C_{A0} = 0,8 \text{ моль/л}$. Рассчитать суточную производительность по продукту R для реактора смешения объемом 180 л .

3.1-3. Процесс описывается реакцией второго порядка $2A \rightarrow R$ с константой скорости $2,3 \cdot 10^{-1} \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$. Исходная концентрация веще-

ства A составляет 0,6 моль/л. Объемный расход вещества A составляет 3,6 м³/ч. Заданная степень превращения вещества A равна 0,9. Определить объем реактора вытеснения.

3.1-4. Процесс описывается реакцией второго порядка $2A \rightarrow R$ с константой скорости $2,3 \cdot 10^{-1}$ м³/кмоль \cdot с. Исходная концентрация вещества A составляет 0,6 моль/л. Объемный расход вещества A составляет 3,6 м³/ч. Заданная степень превращения вещества A равна 0,9. Определить объем реактора смешения.

3.1-5. В жидкофазном процессе протекает реакция второго порядка $2A \rightarrow R$ с константой скорости реакции равной 2,3 л/(моль \cdot мин). Объемный расход смеси с концентрацией исходного реагента $C_{A0} = 0,5$ кмоль/м³ равен 3,6 м³/ч. Определить производительность в час РИС-н объемом 0,36 м³ по продукту R .

3.1-6. Процесс описывается параллельной реакцией типа $A \rightarrow R$; $A \rightarrow S$ с константами скоростей $k_1 = 1,8 \cdot 10^{-1}$ мин⁻¹ и $k_2 = 0,06$ мин⁻¹. Объемный поток вещества A равен 250 л/мин. Процесс проводится в реакторе смешения объемом 250 л. Концентрация вещества R на выходе из реактора равна 1,2 моль/л. Определить концентрацию вещества A на входе в реактор и степень превращения вещества A .

3.1-7. Процесс описывается параллельной реакцией типа $A \rightarrow R$; $A \rightarrow S$ с константами скоростей $k_1 = 2,8 \cdot 10^{-1}$ мин⁻¹ и $k_2 = 0,12$ мин⁻¹. Объемный поток вещества A с концентрацией 1,6 моль/л равен 100 л/мин. Процесс проводится в реакторе вытеснения. Определить объем реактора и концентрацию вещества S при условии, что производительность по продукту R составляет 4,8 кмоль/час.

3.1-8. Жидкофазная реакция $2A \rightarrow R + S$ имеет константу скорости 0,38 л/(моль \cdot мин). Объемный расход исходного вещества A с концентрацией $C_{A0} = 0,4$ моль/л равен 40 л/мин. Определить объем реактора вытеснения при проведении процесса до степеней превращения 0,5.

3.1-9. Жидкофазная реакция $2A \rightarrow R + S$ имеет константу скорости 0,38 л/(моль \cdot мин). Объемный расход исходного вещества A с концентрацией $C_{A0} = 0,4$ моль/л равен 40 л/мин. Определить объем реактора вытеснения при проведении процесса до степеней превращения 0,9.

3.1-10. Жидкофазная реакция $2A \rightarrow R + S$ имеет константу скорости 0,38 л/(моль \cdot мин). Объемный расход исходного вещества A с концентрацией $C_{A0} = 0,4$ моль/л равен 40 л/мин. Определить объем реактора смешения при проведении процесса до степеней превращения 0,5.

3.1-11. Жидкофазная реакция $2A \rightarrow R + S$ имеет константу скорости 0,38 л/(моль \cdot мин). Объемный расход исходного вещества A с концентрацией $C_{A0} = 0,4$ моль/л равен 40 л/мин. Определить объем реактора смешения при проведении процесса до степеней превращения 0,9.

3.1-12. Процесс описывается последовательной реакцией типа $A \rightarrow R \rightarrow S$ с константами скоростей $k_1 = 1,8 \cdot 10^{-1}$ л/(моль \cdot мин) и $k_2 = 0,06$ л/(моль \cdot мин). Объемный поток вещества A равен 40 л/мин. Процесс проводится в реакторе смешения объемом 60 л. Концентрация

вещества A на входе в реактор равна $2,4$ моль/л. Определить концентрации веществ на выходе из реактора.

3.1-13. Процесс описывается реакцией типа $A \rightarrow 2R$ с константой скорости равной $0,24$ мин⁻¹. Заданная степень превращения вещества A равна $0,8$. Исходная концентрация вещества A составляет $1,8$ кмоль/м³. Производительность реактора по продукту R составляет $5,4$ кмоль/час. Определить требуемый объем реактора вытеснения и объемный расход исходной смеси.

3.1-14. Жидкофазная обратимая реакция второго порядка $2A \rightarrow R + S$ имеет константу скорости прямой реакции $1,8$ м³/(кмоль · с) и константу равновесия $K_p = 9$. Объемный расход исходного вещества с концентрацией $C_{A0} = 1,5$ моль/л равен $4,8$ м³/ч. Требуемая степень превращения вещества A составляет 80% от равновесной степени превращения. Определить необходимый объем реактора идеального смешения для проведения данного процесса.

3.1-15. Процесс описывается параллельной реакцией типа $A \rightarrow R$ с константой скорости $k_1 = 2,8 \cdot 10^{-1}$ л/(моль · с) Поток вещества A поступает с концентрацией $1,6$ моль/л. Процесс проводится в реакторе вытеснения объемом $15,6$ л. Степень превращения вещества A составляет $0,7$. Определить производительность реактора по продукту R .

3.1-16. Жидкофазный процесс описывается сложной последовательной реакцией типа $A \rightarrow R \rightarrow S$. Константы скоростей реакций $k_1 = 2$ мин⁻¹; $k_2 = 1,2$ мин⁻¹. Исходная концентрация вещества A равна $1,8$ моль/л. Объемный расход вещества A равен $1,8$ м³/час. Рассчитать объем реактора смешения с целью получения максимального количества вещества R , селективность и производительность по продукту R .

3.1-17. Процесс описывается реакцией типа $A \rightarrow 2R$ с константой скорости равной $0,6$ мин⁻¹. Заданная степень превращения вещества A равна $0,85$. Исходная концентрация вещества A составляет $1,8$ моль/л. Производительность реактора по продукту R составляет $5,8$ кмоль/ч. Определить требуемый объем реактора вытеснения.

3.1-18. Процесс описывается параллельной реакцией типа $A \rightarrow R$; $A \rightarrow S$ с константами скоростей $k_1 = 0,3$ мин⁻¹ и $k_2 = 0,2$ мин⁻¹. Объемный поток равен 6 м³/ч. Процесс проводится в реакторе вытеснения объемом 300 л. Концентрация продукта R на выходе из реактора равна $2,5$ кмоль/м³. Определить мольную нагрузку на реактор по веществу A и степень его превращения в реакторе.

3.1-19. Процесс описывается реакцией типа $A \rightarrow 2R$ с константой скорости равной $0,24$ мин⁻¹. Заданная степень превращения вещества A равна $0,8$. Исходная концентрация вещества A составляет $1,8$ кмоль/м³. Производительность реактора по продукту R составляет $5,4$ кмоль/ч. Определить требуемый объем реактора смешения и объемный расход исходной смеси.

3.1-20. Жидкофазный процесс описывается реакцией $2A \rightarrow R$ первого порядка с константой скорости равной $0,12$ мин⁻¹. Концентрация вещества A в исходном потоке равна 3 кмоль/м³. Требуемая степень

превращения вещества A равна 0,8. Определить какое количество вещества R можно получить в час в реакторе идеального смешения объемом $3,6 \text{ м}^3$.

3.1-21. Процесс описывается параллельной реакцией типа $A \rightarrow R$; $A \rightarrow S$ с константами скоростей $k_1 = 0,3 \text{ мин}^{-1}$ и $k_2 = 0,2 \text{ мин}^{-1}$. Объемный поток равен $6 \text{ м}^3/\text{час}$. Процесс проводится в реакторе вытеснения объемом 300 л . Концентрация продукта R на выходе из реактора равна $2,5 \text{ кмоль}/\text{м}^3$. Степень превращения вещества A в реакторе равна 0,8. Определить мольную нагрузку на реактор по веществу A .

3.1-22. Жидкофазная обратимая реакция $2A = R$ 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 $0,6 \text{ моль}/\text{л}$. Требуемая степень превращения $x_A = 0,8x_{A\text{равн}}$. Определить производительность реактора по продукту R .

3.1-23. 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 $0,85 \text{ моль}/\text{л}$. Степень превращения вещества A равна 0,9. Определить, какое количество вещества A можно переработать в РИС-н объемом 2 м^3 и в РИВ объемом $0,6 \text{ м}^3$.

3.1-24. 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 $0,5 \text{ моль}/\text{л}$. Определить, какое количество вещества A и B перерабатывается за 1 час, если степень превращения вещества A составляет 0,85.

3.1-25. 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 $C_{A0} = 0,5 \text{ кмоль}/\text{м}^3$ 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.

3.1-26. Жидкофазный процесс, описываемый реакцией первого порядка $A \rightarrow R$, 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 $C_{A0} = 2 \text{ кмоль}/\text{м}^3$. Рассчитать производительность по продукту R , если известно, что за 120 с в реакторе периодического действия в продукт превращается 40% исходного вещества.

3.1-27. 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 $30 \text{ л}/\text{мин}$. Определить степени превращения вещества A в РИС-н и РИВ равных объемов по 145 л .

3.1-28. Реактор периодического действия за 8 часов работы производит $4,75 \text{ кмоль}$ продукта. Для того, чтобы загрузить реактор и нагреть

до температуры реакции, требуется 0,2 часа, а чтобы выгрузить продукт и подготовить реактор к следующему циклу, затрачивается 0,8 часа. Определить необходимый объем реактора, если 90% поступающего в реактор исходного реагента с концентрацией 8 моль/л подвергается превращению, константа скорости реакции $k = 0,003 \text{ мин}^{-1}$.

3.1-29. 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 равных объемов по 145 л.

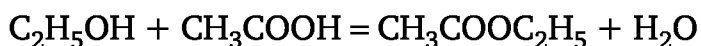
3.1-30. В реакторе периодического действия при изотермическом режиме работы и без изменения массовой плотности реакционной смеси проводят две параллельные реакции первого порядка



Через 50 мин после начала реакции 90% исходного вещества разложилось. Получившийся продукт содержит на один моль продукта S 9,1 моль продукта R . На начало реакции продукты R и S отсутствовали. Определить константы скоростей реакций.

3.1-31. Жидкофазная реакция $A + B \rightarrow R$ проводится в непрерывном реакторе смешения. Константа скорости реакции равна 0,005 л/(моль · мин). Потоки веществ A и B подаются в реактор раздельно с равными объемными скоростями. Концентрации веществ в индивидуальных потоках соответственно равны $C_A = 2,4 \text{ моль/л}$; $C_B = 3,6 \text{ моль/л}$. Необходимая степень превращения вещества A равна 80%. Определить допустимый расход веществ A и B в час.

3.1-32. Производство этилацетата описывается химическим уравнением



Константа скорости прямой реакции равна $7,9 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$. Константа равновесия при температуре реакции равна 2,9. Водный раствор реакционной смеси содержит 25% (мас.) кислоты, 46% (мас.) спирта и не содержит эфира. Требуемая степень превращения кислоты составляет 35%. Рассчитать объем трубчатого реактора для производства 25 т в сутки этилацетата, принимая, что плотность реакционной смеси остается постоянной и равной 1020 кг/м³.

3.1-33. Жидкофазная реакция $2A \rightarrow R + S$ имеет константу скорости 0,38 л/(моль · мин). Объемный расход исходного вещества A с концентрацией $C_{A0} = 0,4 \text{ моль/л}$ равен 40 л/мин. Определить объемы реакторов РИС-н и РИВ при проведении процесса до степеней превращения 0,3; 0,5; 0,7; 0,9.

3.1-34. Жидкофазная необратимая реакция первого порядка проводится в реакторе смешения периодического действия без изменения массовой плотности реагирующих веществ. Продукты реакции в исходном растворе отсутствуют. За время $t = 120 \text{ с}$ в целевой продукт пре-

вращается 20% исходного вещества. Определить степень превращения в непрерывном реакторе смешения при времени пребывания, равном 360 мин.

3.1-35. Жидкофазная необратимая реакция первого порядка имеет константу скорости $0,45 \text{ мин}^{-1}$. Объемный расход реагента A с концентрацией $C_{A0} = 1,6 \text{ моль/л}$ равен $3,6 \text{ м}^3/\text{ч}$. Определить производительность по продукту R в реакторе идеального смешения и реакторе идеального вытеснения, если их объемы равны 145 л .

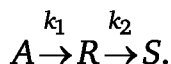
3.1-36. Жидкофазная реакция $A \rightarrow 2R$ имеет константу скорости реакции, равную $3,8 \text{ ч}^{-1}$. Объемный расход исходного вещества составляет $33,5 \text{ м}^3/\text{ч}$. Концентрация $C_{A0} = 0,8 \text{ моль/л}$. Рассчитать суточную производительность по продукту R для реактора смешения объемом 4 м^3 .

3.1-37. Жидкофазная обратимая реакция второго порядка $2A \rightarrow R + S$ имеет константу скорости прямой реакции $2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ и константу равновесия $K_p = 9$. Объемный расход исходного вещества с концентрацией $C_{A0} = 1,5 \text{ моль/л}$ равен $4,8 \text{ м}^3/\text{ч}$. Требуемая степень превращения вещества A составляет 80 % от равновесной степени превращения. Определить необходимые объемы реакторов идеального смешения и идеального вытеснения для проведения данного процесса.

3.1-38. Жидкофазная обратимая реакция $A + B \rightleftharpoons R + S$ с константой скорости прямой реакции $k_1 = 1,8 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$ и константой скорости обратной реакции $k_{-1} = 0,8 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$ проводится в реакторе идеального смешения объемом 40 л . Потоки веществ A и B равны и подаются в реактор отдельно с равными концентрациями $C_A = C_B = 0,8 \text{ моль/л}$. Требуемая степень превращения вещества A $x_A = 0,9 x_{A,\text{равн}}$. Рассчитать объемный расход реагентов.

3.1-39. Жидкофазная реакция $2A \rightarrow R$ с константой скорости реакции, равной $0,4 \text{ мин}^{-1}$, проводится в реакторе идеального смешения объемом $0,5 \text{ м}^3$. Объемный расход вещества A составляет 20 л/мин . Определить, какую степень превращения можно достигнуть в этих условиях, и рассчитать объем реактора идеального вытеснения для достижения той же степени превращения и производительность по продукту R .

3.1-40. В непрерывном реакторе идеального смешения осуществляется жидкофазный процесс, описываемый последовательной реакцией

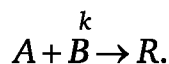


Константы скоростей реакций $k_1 = 0,6 \text{ ч}^{-1}$, $k_2 = 0,8 \text{ ч}^{-1}$. Объемный расход реакционной смеси равен $2,4 \text{ м}^3/\text{ч}$. Исходные концентрации веществ соответственно равны: $C_{A0} = 5 \text{ моль/л}$, $C_{R0} = C_{S0} = 0$. Рассчитать необходимый объем реактора для получения максимального выхода целевого продукта R , степень превращения исходного вещества A , селективность и выход по целевому продукту, суточную производительность по продукту R .

3.1-41. По условию задачи 3.1-21 рассчитать необходимый объем реактора идеального вытеснения, степень превращения по веществу A ,

селективность и выход целевого продукта и производительность аппарата по целевому продукту R .

3.1-42. В проточном реакторе идеального смешения проводится реакция

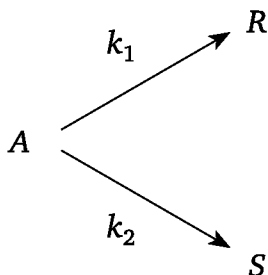


Однако вещества A и B склонны к полимеризации, описываемой уравнениями



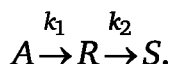
Определить оптимальное соотношение веществ A и B в реакторе для получения максимального выхода целевого продукта R .

3.1-43. Жидкофазный процесс описывается сложной параллельной реакцией



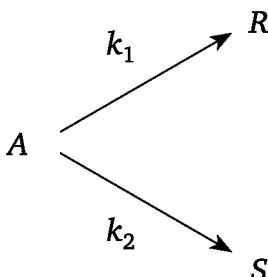
Объемный расход вещества A с концентрацией $C_{A0} = 0,8$ кмоль/ м^3 равен 2,4 л/мин. Требуемая степень превращения $x_A = 0,85$. Выбрать тип реактора, рассчитать его объем, интегральную селективность и производительность по целевому продукту R , если: 1) $k_1 = 1,5$ мин $^{-1}$, $k_2 = 4$ м 3 /(кмоль \cdot мин); 2) $k_1 = 4$ м 3 /(кмоль \cdot мин.), $k_2 = 1,5$ мин $^{-1}$.

3.1-44. Жидкофазный процесс описывается сложной последовательной реакцией



Константы скоростей реакций $k_1 = 2$ с $^{-1}$; $k_2 = 0,8$ с $^{-1}$. Исходная концентрация вещества A равна 1,8 моль/л. Объемный расход $V_0 = 1,2$ м 3 /ч. Рассчитать объем реактора идеального смешения с целью получения $C_{R,\text{max}}$, селективность и производительность по продукту R .

3.1-45. Жидкофазный процесс описывается реакцией



Константы скоростей реакций $k_1 = 3,8 \text{ мин}^{-1}$; $k_2 = 1,5 \text{ мин}^{-1}$. Исходная концентрация вещества A равна $1,4 \text{ моль/л}$. Требуемая степень превращения $x_A = 0,9$. Определить, какое количество вещества A можно переработать в РИС-н объемом $0,6 \text{ м}^3$ и в РИВ объемом $0,2 \text{ м}^3$. Рассчитать селективность и производительность по целевому продукту R .

3.1-46. Газофазная необратимая реакция второго порядка $A \rightarrow 3R$ исследовалась в опытном реакторе, представляющем собой трубу длиной $1,8 \text{ м}$ и диаметром $2,54 \text{ см}$. Реакцию изучали при 350°C под давлением 5 атм . Расход исходной смеси газа составлял $31 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{с}$. При этих условиях была достигнута степень превращения $x_A = 0,6$. Промышленный процесс проводят при 350°C и давлении 25 атм . Мощность промышленной установки по газу составляет $2,35 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{с}$. Исходная газовая смесь содержит 50% вещества A и 50% инерта. Требуемая степень превращения $0,8$. Определить, какое количество труб указанного размера должен иметь промышленный реактор.

3.1-47. Газофазный процесс, описываемый простой необратимой реакцией $2A \rightarrow 3R + S$, протекающей по первому порядку, проводится при 457°C и давлении 10 атм . Константа скорости равна $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Скорость подачи исходного реагента равна $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль/с}$. Требуемая степень превращения $0,9$. Определить объем реактора идеального вытеснения для проведения данного процесса.

3.1-48. Газофазная реакция $A \rightarrow S$ осуществляется в реакторе идеального вытеснения до степени превращения, равной $0,9$. Константа скорости реакции $k = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. В реактор подается исходный реагент A в количестве $2 \cdot 10^{-4} \text{ кмоль/с}$ при 227°C и давлении 1 атм . Рассчитать требуемый объем реактора.

3.1-49. Определить объем реактора идеального вытеснения для проведения процесса разложения фосфина. Реакция $2\text{PH}_3 = 2\text{P(г)} + 3\text{H}_2$ протекает по первому порядку. Процесс проводится под давлением $4,6 \text{ атм}$ и при 377°C . Расход фосфина составляет $5,03 \cdot 10^{-4} \text{ кмоль/с}$. Константа скорости реакции равна $2,78 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Газовая постоянная $R = 0,082 \text{ атм} \cdot \text{м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{град})$. Требуемая степень превращения фосфина равна $0,8$. Определить объем реактора.

3.1-50. Реакция метана с серой $\text{CH}_4 + 2\text{S}_2 = \text{CS}_2 + 2\text{H}_2\text{S}$ проводится при 873 К и атмосферном давлении в реакторе идеального вытеснения. Расход серы в общем количестве газа, подаваемого в реактор, в 2 раза больше, чем расход метана. Константа скорости реакции $k = 11,9 \text{ м}^3/(\text{моль} \cdot \text{ч})$. Определить время пребывания реакционной смеси в реакторе для достижения степени превращения метана, равной $0,7$.

3.1-51. Для реакции $A \rightarrow R$; $A \rightarrow S$ с константами, равными соответственно $k_1 = 2 \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 0,7 \text{ с}^{-1}$, требуется определить: 1) количество молей продуктов R и S , образовавшихся на один моль введенного реагента A , для реактора идеального вытеснения и реактора идеального смешения, если степень превращения исходного реагента для обоих реакторов равна $0,95$; 2) время пребывания, необходимое для достижения указанной степени превращения в реакторе каждого типа.

3.1-52. Жидкофазный процесс, описываемый обратимой реакцией второго порядка $A + B = R + S$ с константами скорости прямой $k_1 = 22 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$ и обратной $k_{-1} = 2 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$ реакций, проводится в РИС-н объемом $0,5 \text{ м}^3$. Потоки веществ A и B подаются в реактор отдельно с равными концентрациями $C_{A,\text{исх}} = C_{B,\text{исх}}$. После взаимного разбавления потоков концентрация $C_{A0} = 1,6 \text{ кмоль}/\text{м}^3$, а соотношение концентраций $C_{A0} : C_{B0} = 1 : 1,5$. Процесс проводится до $x_B = 0,6$. Определить объемные потоки исходных веществ и производительность по продукту R . Определить производительность системы, состоящей из 3 реакторов указанного объема, соединенных последовательно, при достижении заданной степени превращения.

3.1-53. Процесс описывается реакцией второго порядка типа $2A \rightarrow R$ с константой скорости $2,8 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$. Исходная концентрация вещества A в потоке равна $0,8 \text{ кмоль}/\text{м}^3$. Требуемая степень превращения по веществу A равна $0,85$. Определить часовую производительность по R в реакторе вытеснения объемом $0,6 \text{ м}^3$ и в реакторе смешения объемом 2 м^3 .

3.1-54. Жидкофазный процесс описывается сложной последовательной реакцией типа $A \rightarrow R \rightarrow S$. Константы скоростей реакций равны $k_1 = 2 \text{ с}^{-1}$; $k_2 = 0,8 \text{ с}^{-1}$. Исходная концентрация вещества A равна $1,8 \text{ моль}/\text{л}$. Объемный расход вещества A равен $18 \text{ м}^3/\text{ч}$. Рассчитать объем реактора смешения с целью получения максимального количества вещества R , селективность и производительность по продукту R .

3.1-55. Жидкофазная реакция типа $A \rightarrow 2R$ имеет константу скорости равную $3,8 \text{ ч}^{-1}$. Объемный расход исходного вещества с концентрацией $0,8 \text{ моль}/\text{л}$ составляет $14,5 \text{ м}^3/\text{ч}$. Рассчитать суточную производительность по продукту R для реактора смешения объемом 4 м^3 .

3.1-56. Жидкофазная реакция $2A \rightarrow R + S$ имеет константу скорости $0,38 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$. Объемный расход исходного вещества A с концентрацией $C_{A0} = 0,4 \text{ моль}/\text{л}$ равен $40 \text{ л}/\text{мин}$. Определить объемы реактора смешения и реактора вытеснения при проведении процесса до степени превращения вещества A , равной $0,9$.

3.1-57. Жидкофазный процесс описывается реакцией первого порядка с константой скорости, равной $0,12 \text{ мин}^{-1}$. Концентрация вещества A в исходном потоке равна $3 \text{ кмоль}/\text{м}^3$. Требуемая степень превращения вещества A равна $0,88$. Определить, какое количество вещества A можно переработать в реакторе идеального смешения объемом $3,6 \text{ м}^3$.

3.1-58. Процесс описывается реакцией второго порядка с константой скорости $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$. Исходная концентрация вещества A составляет $0,6 \text{ моль}/\text{л}$. Объемный расход вещества A составляет $3,6 \text{ м}^3/\text{ч}$. Определить производительность реактора смешения объемом $0,4 \text{ м}^3$ по продукту R .

3.1-59. Процесс описывается реакцией второго порядка $2A \rightarrow R$ с константой скорости $2,3 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$. Исходная концентрация вещества A составляет $0,6 \text{ моль}/\text{л}$. Объемный расход вещества A состав-

ляет $3,6 \text{ м}^3/\text{ч}$. Определить производительность реактора вытеснения объемом 200 л по продукту R .

3.1-60. Процесс описывается реакцией первого порядка $A \rightarrow 2R$ с константой скорости $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Исходная концентрация вещества A составляет $1,6 \text{ моль/л}$. Объемный расход вещества A составляет $3,6 \text{ м}^3/\text{ч}$. Заданная степень превращения по веществу A равна $0,86$. Определить производительность реактора вытеснения по продукту R и его объем.

3.1-61. Процесс описывается реакцией первого порядка $A \rightarrow 2R$ с константой скорости $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Исходная концентрация вещества A составляет $1,6 \text{ моль/л}$. Заданная степень превращения по веществу A равна $0,86$. Объем реактора смешения равен $0,3 \text{ м}^3$. Определить, какое количество вещества A можно переработать за сутки.

3.1-62. Процесс описывается обратимой реакцией первого порядка $A \rightarrow 2R$ с константами скоростей прямой $k_1 = 2,4 \text{ ч}^{-1}$ и обратной $k_2 = 0,4 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{ч})$. Исходная концентрация вещества A составляет $1,6 \text{ моль/л}$. Заданная степень превращения вещества R равна $0,9$ от равновесной степени превращения. Объем реактора смешения равен $0,3 \text{ м}^3$. Определить производительность реактора по веществу R за сутки.

3.1-63. Процесс описывается обратимой реакцией второго порядка $2A \rightarrow R$ с константами скоростей прямой $k_1 = 61,4 \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{ч}$ и обратной $k_2 = 2,4 \text{ ч}^{-1}$. Исходная концентрация вещества A составляет $1,4 \text{ моль/л}$. Заданная степень превращения вещества R равна $0,8$ от равновесной степени превращения. Объем реактора смешения равен $0,22 \text{ м}^3$. Определить производительность реактора по веществу R .

3.1-64. Процесс описывается реакцией типа $A \rightarrow 2R$ с константой скорости, равной $0,6 \text{ мин}^{-1}$. Заданная степень превращения вещества A равна $0,85$. Исходная концентрация вещества A составляет $1,8 \text{ моль/л}$. Производительность реактора по продукту R составляет $5,8 \text{ кмоль/ч}$. Определить требуемый объем реактора вытеснения.

3.1-65. Процесс описывается реакцией типа $A \rightarrow 2R$ с константой скорости равной $0,24 \text{ мин}^{-1}$. Заданная степень превращения вещества A равна $0,8$. Исходная концентрация вещества A составляет $1,8 \text{ кмоль/м}^3$. Производительность реактора по продукту R составляет $5,8 \text{ кмоль/ч}$. Определить требуемый объем реактора смешения и объемный расход исходной смеси.

3.1-66. Процесс описывается реакцией типа $2A \rightarrow R$ с константой скорости равной $0,64 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{мин}^{-1})$. Заданная степень превращения вещества A равна $0,8$. Исходная концентрация вещества A составляет $1,8 \text{ кмоль/м}^3$. Производительность реактора по продукту R составляет $3,8 \text{ кмоль/ч}$. Определить требуемый объем реактора смешения.

3.1-67. Процесс описывается реакцией типа $2A \rightarrow R$ с константой скорости превращения вещества A равной $0,24 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{мин}^{-1})$. Исходная концентрация вещества A составляет $1,8 \text{ кмоль/м}^3$. Производительность реактора по продукту R составляет $3,8 \text{ кмоль/ч}$. Концентрация

продукта R на выходе составляет 0,8 моль/л. Определить требуемый объем реактора вытеснения и получаемую степень превращения вещества A .

3.1-68. Процесс описывается реакцией типа $2A \rightarrow R$ с константой скорости равной 0,24 л/(моль · мин⁻¹). Исходная концентрация вещества A составляет 1,8 кмоль/м³. Процесс проводится в реакторе вытеснения объемом 0,8 м³. Объемный расход вещества A составляет 1,8 м³/ч. Определить производительность реактора по продукту R .

3.1-69. Процесс описывается реакцией типа $A + B \rightarrow R$ с константой скорости равной 0,54 л/(моль · мин⁻¹). Объемные потоки веществ A с концентрацией 1,8 моль/л и вещества B с концентрацией 2,7 моль/л соответственно равны 100 и 80 л/мин. Производительность реактора по продукту R составляет 8,64 кмоль/ч. Концентрация продукта R на выходе составляет 0,8 моль/л. Определить требуемый объем реактора смешения.

3.1-70. Процесс описывается реакцией типа $A + B \rightarrow R$ с константой скорости, равной 0,28 л/(моль · мин⁻¹). Объемные потоки веществ A с концентрацией 1,6 моль/л и вещества B с концентрацией 2,0 моль/л равны 100 л/мин. Процесс проводится в реакторе смешения объемом 1,2 м³. Определить производительность реактора по продукту R .

3.1-71. Процесс описывается параллельной реакцией типа $A \rightarrow R$; $A \rightarrow S$ с константами скоростей $k_1 = 2,8 \cdot 10^{-1}$ л/(моль · мин) и $k_2 = 0,12$ л/(моль · мин). Объемный поток вещества A с концентрацией 1,6 моль/л равен 100 л/мин. Объем реактора смешения равен 1,2 м³. Определить производительность реактора и селективность процесса по веществу R .

3.1-72. Процесс описывается параллельной реакцией типа $A \rightarrow R$; $A \rightarrow S$ с константами скоростей $k_1 = 2,8 \cdot 10^{-1}$ л/(моль · мин) и $k_2 = 0,12$ л/(моль · мин). Объемный поток вещества A с концентрацией 1,6 моль/л равен 100 л/мин. Объем реактора вытеснения равен 0,4 м³. Определить производительность реактора по продукту R и селективность процесса по веществу S .

3.1-73. Процесс описывается параллельной реакцией типа $A \rightarrow R$; $A \rightarrow S$ с константами скоростей $k_1 = 2,8 \cdot 10^{-1}$ мин⁻¹ и $k_2 = 0,12$ мин⁻¹. Объемный поток вещества A с концентрацией 1,6 моль/л равен 100 л/мин. Процесс проводится в реакторе вытеснения. Определить объем реактора и концентрацию вещества S при условии, что производительность по продукту R составляет 4,8 кмоль/ч.

3.1-74. Процесс описывается параллельной реакцией типа $A \rightarrow R$; $A \rightarrow S$ с константами скоростей $k_1 = 2,8 \cdot 10^{-1}$ л/(моль · мин) и $k_2 = 0,12$ л/(моль · мин). Объемный поток вещества A с концентрацией 1,6 моль/л равен 100 л/мин. Процесс проводится в реакторе смешения. Определить объем реактора и достигаемую в нем степень превращения вещества A при условии, что производительность по продукту R составляет 4,8 кмоль/ч.

3.1-75. Процесс описывается параллельной реакцией типа $A \rightarrow R$; $A \rightarrow S$ с константами скоростей $k_1 = 2,8 \cdot 10^{-1}$ л/(моль · мин) и $k_2 = 0,12$ л/(моль · мин). Поток вещества A поступает с концентрацией 1,6 моль/л. Процесс проводится в реакторе вытеснения объемом 140 л. Степень превращения вещества A составляет 0,7. Определить производительность реактора по продукту R .

3.1-76. Процесс описывается параллельной реакцией типа $A \rightarrow R$; $A \rightarrow S$ с константами скоростей $k_1 = 2,8 \cdot 10^{-1}$ л/(моль · мин) и $k_2 = 0,12$ л/(моль · мин). Поток вещества A поступает с концентрацией 1,6 моль/л. Процесс проводится в реакторе смешения объемом 200 л. Степень превращения вещества A составляет 0,8. Определить допустимый расход вещества A .

3.1-77. Процесс описывается параллельной реакцией типа $A \rightarrow R$; $A \rightarrow S$ с константами скоростей $k_1 = 1,8 \cdot 10^{-1}$ л/(моль · мин) и $k_2 = 0,06$ л/(моль · мин). Объемный поток вещества A равен 250 л/мин. Процесс проводится в реакторе смешения объемом 250 л. Концентрация вещества R на выходе из реактора равна 1,2 моль/л. Определить концентрацию вещества A на входе в реактор и степень превращения вещества A .

3.1-78. Процесс описывается последовательной реакцией типа $A \rightarrow \rightarrow R \rightarrow S$ с константами скоростей $k_1 = 1,8 \cdot 10^{-1}$ л/(моль · мин) и $k_2 = 0,06$ л/(моль · мин). Объемный поток вещества A равен 40 л/мин. Процесс проводится в реакторе смешения объемом 60 л. Концентрация вещества A на входе в реактор равна 2,4 моль/л. Определить концентрации веществ на выходе из реактора.

3.1-79. Процесс описывается последовательной реакцией типа $A \rightarrow \rightarrow R \rightarrow S$ с константами скоростей $k_1 = 1,8 \cdot 10^{-1}$ л/(моль · мин) и $k_2 = 0,06$ л/(моль · мин). Объемный поток вещества A равен 40 л/мин. Процесс проводится в реакторе смешения объемом 260 л. Концентрация вещества A на входе в реактор равна 2,4 моль/л. Определить производительность реактора по продукту R степень превращения вещества A и селективность по продукту R .

3.1-80. Процесс описывается последовательной реакцией типа $A \rightarrow \rightarrow R \rightarrow S$ с константами скоростей $k_1 = 2,4 \cdot 10^{-1}$ л/(моль · мин) и $k_2 = 0,18$ л/(моль · мин). Объемный поток вещества A равен 3,6 м³/час. Процесс проводится в реакторе смешения объемом 240 л. Концентрация вещества A на входе в реактор равна 3,4 моль/л. Определить концентрации всех веществ на выходе из реактора, степень превращения вещества A и селективность по продукту R .

3.1-81. Процесс описывается последовательной реакцией типа $A \rightarrow \rightarrow R \rightarrow S$ с константами скоростей $k_1 = 1,2$ мин⁻¹ и $k_2 = 0,6$ мин⁻¹. Объемный поток вещества A равен 3,6 м³/ч. Процесс проводится в реакторе вытеснения объемом 120 л. Концентрация вещества A на входе в реактор равна 2,4 моль/л. Определить концентрации всех веществ на выходе из реактора и степень превращения вещества A и селективность по продукту S .

3.1-82. Процесс описывается последовательной реакцией типа $A \rightarrow R \rightarrow S$ с константами скоростей $k_1 = 1,2 \cdot 10^{-1}$ л/(моль · мин) и $k_2 = 0,8$ л/(моль · мин). Объемный поток вещества A равен $3,6$ м³/ч. Концентрация вещества A на входе в реактора равна $3,4$ моль/л, а степень его превращения равна $0,48$. Определить концентрации веществ R и S на выходе из реактора и объем реактора смешения.

3.1-83. В непрерывном реакторе смешения проводится последовательная реакция типа $A \rightarrow R \rightarrow S$ с константами $k_1 = 0,5$ ч⁻¹ и $k_2 = 0,8$ ч⁻¹. Исходная концентрация вещества A равна 5 кмоль/м³. Продукты R и S на входе в реактор отсутствуют. Рассчитать необходимый объем реактора смешения для максимального выхода целевого продукта R , степень превращения исходного реагента, селективность и выход по целевому продукту, если объемный расход составляет $2,4$ м³/ч.

3.1-84. По условию задачи 3.1-66 рассчитать необходимый объем реактора вытеснения, степень превращения вещества A , селективность и выход целевого продукта, а также производительность аппарата по целевому продукту.

3.1-85. Жидкофазный процесс описывается сложной параллельной реакцией $A \rightarrow R$; $A \rightarrow S$ с константами скоростей k_1 и k_2 соответственно. Объемный расход вещества A с концентрацией $0,8$ моль/л равен $14,4$ м³/ч. Требуемая степень превращения вещества A равна $0,9$. Выбрать тип реактора для максимального получения продукта R , рассчитать его объем и производительность по продукту R , если:

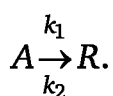
а) $k_1 = 1,5$ с⁻¹; $k_2 = 4$ м³/(кмоль · с);

б) $k_1 = 4$ м³/(кмоль · с); $k_2 = 1,5$ с⁻¹.

3.1-86. Жидкофазный процесс описывается сложной последовательной реакцией типа $A \rightarrow R \rightarrow S$. Константы скоростей реакций $k_1 = 2$ с⁻¹; $k_2 = 0,8$ с⁻¹. Исходная концентрация вещества A равна $1,8$ моль/л. Объемный расход вещества A равен 18 м³/ч. Рассчитать объем реактора вытеснения с целью получения максимального количества вещества R , селективность и производительность по продукту R .

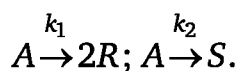
3.1-87. Жидкофазная реакция типа $A \rightarrow 2R$ имеет константу скорости равную $3,8$ ч⁻¹. Объемный расход исходного вещества с концентрацией $0,8$ моль/л составляет $14,5$ м³/ч. Рассчитать суточную производительность по продукту R для реактора смешения объемом 4 м³.

3.1-88. Жидкофазный процесс описывается параллельной реакцией второго порядка типа



Константы скоростей реакций соответственно равны $k_1 = 0,3$ л/моль × мин; $k_2 = 0,2$ л/моль · мин. Исходная концентрация вещества A равна $2,8$ моль/л. Объемный расход вещества A составляет 20 л/мин. Производительность по продукту S составляет 720 моль/ч. Определить требуемый объем реактора смешения.

3.1-89. Жидкофазный процесс описывается параллельной реакцией второго порядка



Константы скоростей реакций соответственно равны $k_1 = 1,25 \text{ л/моль} \times \text{мин}$; $k_2 = 0,15 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$. Исходная концентрация вещества A равна $1,16 \text{ моль/л}$. Объемный расход вещества A составляет 20 л/мин . Производительность по продукту R составляет 108 моль/ч . Определить требуемый объем реактора смешения.

3.1-90. Процесс описывается реакцией первого порядка $A \rightarrow 2R$ с константой скорости $2,3 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$. Исходная концентрация вещества A составляет $1,6 \text{ моль/л}$. Объемный расход вещества A составляет $3,6 \text{ м}^3/\text{ч}$. Заданная степень превращения по веществу A равна $0,86$. Определить производительность реактора вытеснения по продукту R и его объем.

3.1-91. Процесс описывается реакцией типа $A \rightarrow R$ с константой скорости $k_1 = 2,8 \cdot 10^{-1} \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}$. Объемный поток вещества A с концентрацией $1,6 \text{ моль/л}$ равен 60 л/мин . Объем реактора вытеснения равен $0,4 \text{ м}^3$. Определить производительность реактора по продукту R .

3.1-92. Жидкофазный процесс описывается реакцией $2A \rightarrow R$ первого порядка с константой скорости равной $0,12 \text{ мин}^{-1}$. Концентрация вещества A в исходном потоке равна 3 кмоль/м^3 . Требуемая степень превращения вещества A равна $0,8$. Определить, какое количество вещества A можно переработать в час в реакторе идеального вытеснения объемом $0,6 \text{ м}^3$.

3.1-93. Процесс описывается параллельной реакцией типа $A \rightarrow R$; $A \rightarrow S$ с константами скоростей $k_1 = 1,8 \cdot 10^{-1} \text{ мин}^{-1}$ и $k_2 = 0,06 \text{ мин}^{-1}$. Объемный поток вещества A равен 250 л/мин . Процесс проводится в реакторе смешения объемом 50 л . Концентрация вещества R на выходе из реактора равна $1,2 \text{ моль/л}$. Определить концентрацию вещества A на входе в реактор и степень превращения вещества A .

3.1-94. Процесс описывается последовательной реакцией типа $A \rightarrow R \rightarrow S$ с константами скоростей $k_1 = 1,8 \cdot 10^{-1} \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}$ и $k_2 = 0,06 \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}$. Объемный поток вещества A равен 40 л/мин . Процесс проводится в реакторе смешения объемом 60 л . Концентрация вещества A на входе в реактор равна $2,4 \text{ моль/л}$. Определить концентрации веществ на выходе из реактора.

3.1-95. Процесс описывается параллельной реакцией типа $A \rightarrow R$; с константой скорости $k_1 = 2,8 \cdot 10^{-1} \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}$ Поток вещества A поступает с концентрацией $1,6 \text{ моль/л}$. Процесс проводится в реакторе вытеснения объемом 140 л . Степень превращения вещества A составляет $0,7$. Определить производительность реактора по продукту R .

3.1-96. Процесс описывается реакцией типа $A \rightarrow 2R$ с константой скорости равной $0,6 \text{ мин}^{-1}$. Заданная степень превращения вещества A равна $0,85$. Исходная концентрация вещества A составляет $1,8 \text{ моль/л}$.

Производительность реактора по продукту R составляет $5,8$ кмоль/ч. Определить требуемый объем реактора вытеснения.

3.1-97. Процесс описывается параллельной реакцией типа $A \rightarrow R$; $A \rightarrow S$ с константами скоростей $k_1 = 0,3$ мин⁻¹ и $k_2 = 0,2$ мин⁻¹. Объемный поток равен $3,9$ м³/ч. Процесс проводится в реакторе вытеснения объемом 300 л. Концентрация продукта R на выходе из реактора равна $2,5$ кмоль/м³. Определить мольную нагрузку на реактор по веществу A и степень его превращения в реакторе.

3.1-98. Процесс описывается реакцией типа $A \rightarrow 2R$ с константой скорости, равной $0,24$ мин⁻¹. Заданная степень превращения вещества A равна $0,8$. Исходная концентрация вещества A составляет $1,8$ кмоль/м³. Производительность реактора по продукту R составляет $5,8$ кмоль/ч. Определить требуемый объем реактора смешения и объемный расход исходной смеси.

3.1-99. Жидкофазный процесс описывается сложной последовательной реакцией типа $A \rightarrow R \rightarrow S$. Константы скоростей реакций равны $k_1 = 2$ с⁻¹; $k_2 = 0,8$ с⁻¹. Исходная концентрация вещества A равна $1,8$ моль/л. Объемный расход вещества A равен 18 м³/ч. Рассчитать объем реактора вытеснения с целью получения максимального количества вещества R , селективность и производительность по продукту R .

3.1-100. Процесс описывается параллельной реакцией типа $A \rightarrow R$; $A \rightarrow S$ с константами скоростей $k_1 = 0,3$ мин⁻¹ и $k_2 = 0,2$ мин⁻¹. Объемный поток равен 6 м³/ч. Процесс проводится в реакторе вытеснения объемом 300 л. Концентрация продукта R на выходе из реактора равна $2,5$ кмоль/м³. Определить мольную нагрузку на реактор по веществу A и степень его превращения в реакторе.

3.1-101. Процесс описывается параллельной реакцией типа $A \rightarrow R$; $A \rightarrow S$ с константами скоростей $k_1 = 2,8 \cdot 10^{-1}$ л/(моль · мин) и $k_2 = 0,12$ л/(моль · мин). Поток вещества A поступает с концентрацией $1,6$ моль/л. Процесс проводится в реакторе смешения объемом 200 л. Степень превращения вещества A составляет $0,8$. Определить часовой расход вещества A .

3.1-102. Жидкофазный процесс описывается реакцией $2A \rightarrow R$ первого порядка с константой скорости равной $0,12$ мин⁻¹. Концентрация вещества A в исходном потоке равна 3 кмоль/м³. Требуемая степень превращения вещества A равна $0,8$. Определить, какое количество вещества R можно получить в час в реакторе идеального смешения объемом 100 л.

3.1-103. Разложение газового компонента A на твердом слое катализаторе протекает по реакции второго порядка типа $2A \rightarrow R + S$. Рассчитать объем катализатора, необходимый для переработки 250 м³/ч исходной смеси, содержащей 70% компонента A и 30% инерта при температуре 473 К и давлении $15 \cdot 10^5$ Па с заданной степенью превращения равной $0,9$, если на катализаторе $0,1$ м³ при подаче 10 м³/ч чистого компонента A при температуре 473 К и давлении $8 \cdot 10^5$ Па достигается степень превращения $0,6$.

3.2. Неизотермический процесс в химическом реакторе

В неизотермическом режиме температура в реакторе изменяется вследствие выделения (поглощения) тепла реакции и теплообмена с посторонним теплоносителем. При расчете процесса в химическом реакторе в неизотермическом режиме используются балансовые уравнения массы и тепла.

Проточный реактор идеального смешения

Неизотермический процесс в проточном реакторе идеального смешения описывается балансовыми уравнениями массы и тепла, которые преобразуются в математические модели

$$\frac{C_A - C_{A0}}{\tau} = W(C_A, T), \quad (3.9)$$

$$\frac{T - T_0}{\tau} = \frac{Q_p}{c_p} r(C_A, T) - \frac{K_T F_T}{c_p V_p} (T - T_x). \quad (3.10)$$

Первое слагаемое в правой части уравнения (3.12) описывает влияние на температуру процесса тепловыделения реакции, второе — теплообмен с посторонним теплоносителем с температурой T_x через поверхность F_T .

Уравнения (3.11) и (3.12) имеет нелинейную зависимость от концентрации C_A и температуры T , и данную систему уравнений необходимо решать с помощью численных методов.

При адиабатическом протекании процесса в реакторе обмен тепла с посторонним теплоносителем отсутствует и существует связь между температурой и степенью превращения

$$T - T_0 = \frac{C_{A0} \cdot Q_p}{c_p} x_A, \quad (3.11)$$

где $\frac{Q_p C_{A0}}{c_p} = \Delta T_{ад}$ — адиабатический разогрев реакционной смеси в реакторе.

Реактор идеального вытеснения

Рассмотрим химический процесс в реакторе, работающем в режиме идеального вытеснения с учетом теплообмена. Уравнения, описывающие данный процесс, — обыкновенные дифференциальные уравнения первого порядка, получаемые из уравнений материального и теплового баланса.

$$\frac{dC_A}{d\tau} = W(C_A, T), \quad (3.12)$$

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{Q_p}{c_p} r(C_A, T) - \frac{K_T F_T}{c_p V_p} (T - T_x), \quad (3.13)$$

при $\tau = 0$; $C_A = C_{A0}$; $T = T_0$.

Уравнения (3.12) и (3.13) являются нелинейными дифференциальными уравнениями и аналитически в общем виде не решаются.

При адиабатическом протекании процесса в реакторе обмен тепла с посторонним теплоносителем отсутствует, второе слагаемое в уравнении 3.13 отсутствует и, выражая уравнение 3.12 через степень превращения вещества А, выразим связь между температурой и степенью превращения:

$$T - T_0 = \Delta T_{ад} \cdot x_A.$$

Реактор идеального смешения периодического действия

Уравнения, описывающие неизотермический процесс в химическом реакторе периодического действия, совпадают с уравнениями (3.12) и (3.13), если в них условное время пребывания реагентов в реакторе τ заменить на время процесса t .

Устойчивость стационарных режимов химических реакторов

Стационарный режим работы реактора устойчив, если в результате работы реактора устраняются причины, вызывающие возникшее в некоторый момент времени малое возмущение параметра химического процесса (концентрации, температуры, давления и т. д.) и исходный стационарный режим работы восстанавливается. Если же отклонения от стационарного режима работы реактора увеличиваются во времени, то данный режим не устойчив.

Рассмотрим устойчивость стационарного адиабатического процесса в проточном реакторе идеального смешения. Представим уравнение (3.11) в виде

$$\frac{T - T_0}{\Delta T_{ад}} = x_A(T) \quad (3.14)$$

для процесса, описываемого реакцией первого порядка $x(T) = \frac{k\tau}{1 + k\tau}$, и, следовательно, уравнение (3.14) будет иметь вид

$$\frac{T - T_0}{\Delta T_{ад}} = \frac{k\tau}{1 + k\tau}. \quad (3.15)$$

Левая и правая часть уравнения (3.15) — это функция температуры. Его решение представлено на рис. 3.1.

Левая часть уравнения (3.15) — прямая q_T , правая часть уравнения — кривая q_p . Точки А, В, С пересечения q_p и q_T определяют три стационарных режима (рис. 3.1). Физически это означает, что ско-

рость тепловыделения q_p в результате реакции, представленной правой частью уравнения (3.15), равна скорости поглощения тепла q_T при нагревании реагирующей смеси от исходной температуры T_0 до температуры T , представленной левой частью уравнения (3.15), т. е. $q_p = q_T$.

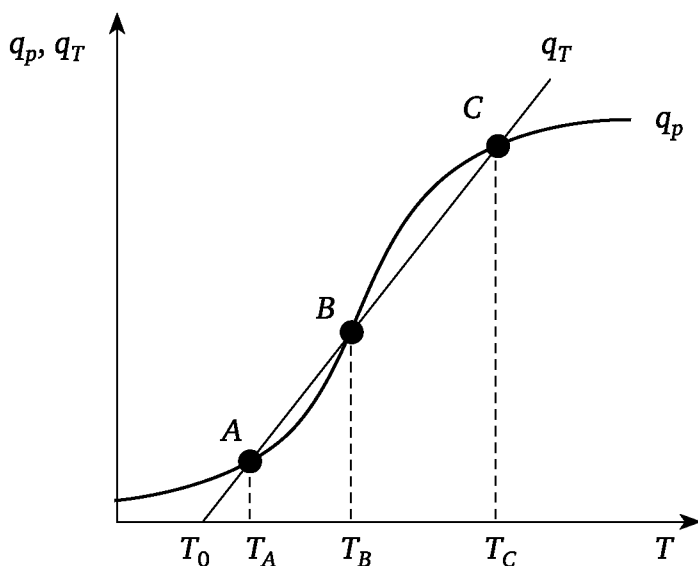


Рис. 3.1. Зависимость тепловыделения q_p и теплоотвода q_T от температуры T :

A и C — устойчивые режимы; B — неустойчивый режим

Низкотемпературный режим *A* и высокотемпературный режим *C* являются устойчивыми, а промежуточный режим *B* не устойчив. Из рис. 3.1 видно, что для устойчивости стационарного режима необходимо, чтобы наклон прямой q_T был больше наклона кривой q_p в точке пересечения, т. е. скорость поглощения тепла должна преобладать над скоростью тепловыделения.

Примеры расчета

Пример 3.8

В реакторе идеального смешения объемом $0,3 \text{ м}^3$ проводится экзотермическая реакция первого порядка $A \rightarrow R + Q_p$. Константа скорости реакции описывается уравнением $k = 103 \exp(-20\,000 / RT) \text{ мин}^{-1}$. Тепловой эффект реакции составляет 2300 ккал/кмоль . Плотность реакционной массы не зависит от степени превращения и равна 420 кг/м^3 . Удельная теплоемкость раствора равна $0,95 \text{ ккал/(кг} \cdot \text{K)}$. Раствор реагента *A* подается с концентрацией 6 кмоль/м^3 в количестве $0,6 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Рассчитать, при какой температуре следует подавать исходный раствор компонента *A* в реактор, работающий в адиабатическом режиме, чтобы температура в нем не превышала 60°C .

Решение

Находим константу скорости реакции при заданной температуре 333 K :

$$k = 10^3 \exp(-20\,000 / 8,31 \cdot 333) = 0,726 \text{ мин}^{-1}.$$

Согласно уравнению (3.13), можно определить температуру исходного раствора

$$T_0 = T - \frac{C_{A0} \cdot Q_p}{c_p} x_A.$$

Для нахождения x_A воспользуемся формулой

$$x_A = \frac{k\tau}{1 + k\tau}.$$

Определяем τ как отношение объема реактора к объемному расходу реакционной смеси

$$\tau = 0,3 / 0,6 = 0,5 \text{ ч} = 30 \text{ мин}$$

и находим

$$x_A = \frac{0,72 \cdot 30}{1 + 0,72 \cdot 30} = 0,956.$$

Определяем адиабатический разогрев

$$\Delta T_{\text{ад}} = \frac{Q_p \cdot C}{c_p \cdot \rho} = \frac{2300 \cdot 6}{0,95 \cdot 420} = 34,6 \text{ град}$$

Определяем температуру исходной смеси

$$T_0 = T - \Delta T_{\text{ад}} \cdot x_A = 333 - 34,6 \cdot 0,956 = 299,9 \text{ К}.$$

Пример 3.9

Определить температуру проведения реакции и степень превращения, которые будут достигнуты, если реакцию $A \rightarrow R + Q_p$ проводить в адиабатическом режиме в реакторе идеального смешения объемом $0,05 \text{ м}^3$. Объемный расход реагента A с концентрацией $2,29 \text{ кмоль/м}^3$ равен $1,75 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$, константа скорости реакции описывается уравнением $k = 1,3 \cdot 10^{13} \exp(-85\,300 / RT) \text{ с}^{-1}$. Тепловой эффект реакции равен $2,8 \cdot 10^7 \text{ Дж/кмоль}$. Плотность реакционной смеси равна 532 кг/м^3 , а теплоемкость — $2400 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{град)}$ и не зависят от степени превращения. Температура входящего потока равна 295 К .

Решение

При адиабатическом протекании процесса в реакторе существует связь между температурой и степенью превращения

$$T - T_0 = \frac{C_{A0} \cdot Q_p}{c_p} x_A,$$

где $\frac{C_{A0} \cdot Q_p}{c_p} = \Delta T_{\text{ад}}$, и, следовательно, можно выразить степень превращения как функцию температуры

$$x_A = \frac{T - T_0}{\Delta T_{ад}}. \quad (a)$$

С другой стороны, для реактора смешения степень превращения тоже может быть выражена как некая функция температуры

$$x_A = \frac{k(T)\tau}{1 + k(T)\tau}. \quad (b)$$

Определяем $\Delta T_{ад} = 2,8 \cdot 10^7 \cdot 2,29 / (2400 \cdot 532) = 36,8$ град.

Определяем $\tau = 50 / 1,75 = 28,6$ с.

Так как уравнение (a) — линейное, а уравнение (b) — экспоненциальное, их совместное решение возможно графически. В диапазоне температур от 320 К до 330 К решения даны в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Температура	Константа скорости	$k\tau / (1 + k\tau)$	x_A
320	0,170	0,830	0,679
322	0,208	0,856	0,734
324	0,252	0,878	0,788
326	0,307	0,898	0,842
328	0,372	0,914	0,897
329	0,408	0,921	0,924
330	0,449	0,928	0,851

Точка пересечения графиков уравнений (a) и (b) (рис.3.2) дает решение задачи $x_A = 0,917$ и температура $T = 328$ К.

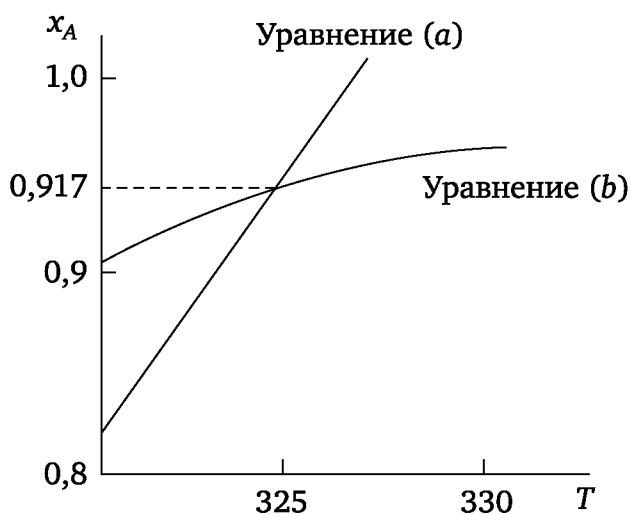


Рис. 3.2

Если графики уравнений (a) и (b) построить в более широком интервале температур (рис. 3.3) то видно, что полученное решение отвечает единственному стационарному режиму. Если температуру входа умень-

шить, то при $T_n < T_0$ (пунктирная линия графика уравнения (а)) будет существовать три стационарных режима. Точки А и С соответствуют устойчивому режиму, точка В – неустойчивый режим работы реактора (рис.3.1)

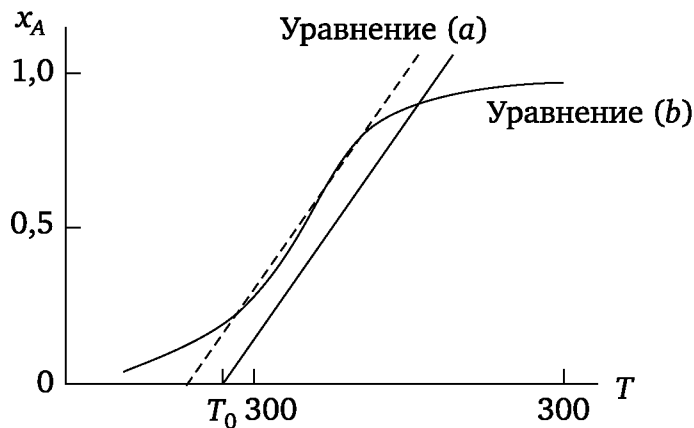


Рис. 3.3

Пример 3.10

Экзотермическая реакция $A \rightarrow R + Q_p$ проводится в непрерывном адиабатическом реакторе идеального смешения. Тепловой эффект реакции равен 128 кДж/моль. Исходная концентрация вещества А составляет 0,25 м. д. Теплоемкость реакционной смеси постоянна и равна 2,2 кДж/(моль · К). Требуемая степень превращения вещества А равна 0,95.

Определить температуру реакционной смеси на входе в реактор, если зависимость $x_A = f(T)$ представлена табл. 3.4.

Таблица 3.4

$T, ^\circ\text{C}$	20	30	40	50	60	70	80	90	100
x_A	0,05	0,08	0,18	0,30	0,56	0,80	0,89	0,93	0,96

Отвечает ли полученный результат устойчивому режиму работы адиабатического реактора идеального смешения?

Решение

По таблице методом интерполяции определяем конечную температуру процесса $T = 96,6^\circ\text{C}$.

Из уравнения $\frac{C_{A0} \cdot Q_p}{c_p} = \Delta T_{ад}$ находим $\Delta T_{ад}$:

$$\Delta T_{ад} = \frac{128 \cdot 0,25}{2,2} = 14 \text{ град.}$$

Из уравнения $T = T_0 + \Delta T_{ад} x_A$ определяем T_0

$$T_0 = 96,6 - 14 = 82,6^\circ\text{C}.$$

Построим зависимости $x_A(T)$ подобно графикам (а) и (b) в предыдущем примере (здесь зависимость (b) представлена в табл. 3.4) (рис. 3.4).

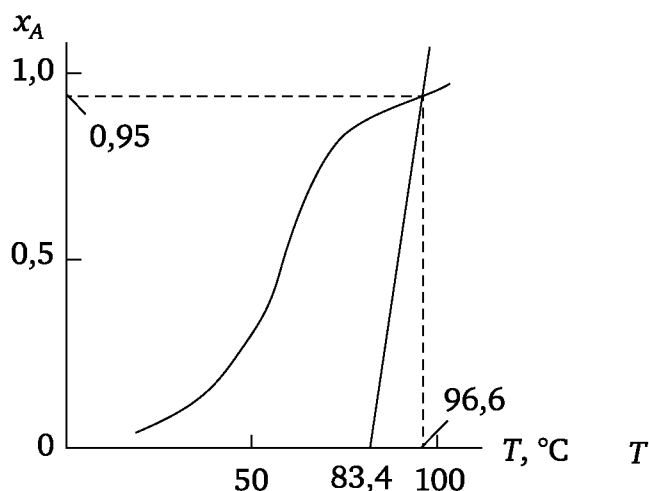


Рис. 3.4

Видно, что режим единственный и устойчивый.

Задачи

3.2-1. В проточном реакторе идеального смешения проводится обратимая экзотермическая реакция первого порядка. Показать, что температура, при которой будет достигнута максимальная степень превращения, определяется формулой

$$T = \frac{E_1}{R \ln(\tau k(E_2 / E_1 - 1))}.$$

Считать, что константы скорости реакции, энергии активации и время пребывания смеси в реакторе заданы.

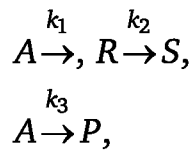
3.2-2. Процесс, описываемый параллельной реакцией $A \rightarrow R$; $A \rightarrow S$, протекает в диапазоне температур от 573 К до 773 К. При какой температуре необходимо проводить процесс, чтобы обеспечить образование максимального числа молей продукта R в реакторах идеального вытеснения и идеального смешения непрерывного действия, если $k_1 = 10^{15} \exp(-20\,000 / RT) \text{ с}^{-1}$; $k_2 = 10^{14} \exp(-10\,000 / RT) \text{ с}^{-1}$.

3.2-3. Процесс, описываемый параллельной реакцией $A \rightarrow R$; $A \rightarrow 2S$, проводится в реакторе идеального вытеснения при изотермическом режиме работы. Определить температуру, при которой должен работать реактор, чтобы при образовании двух молей продукта R образовывался один моль продукта S . Константы скоростей реакции определяются уравнениями

$$k_1 = 6 \cdot 10^{13} \exp(-37\,000 / RT) \text{ с}^{-1}; k_2 = 3,7 \cdot 10^{13} \exp(-40\,000 / RT) \text{ с}^{-1}.$$

3.2-4. По условиям предыдущей задачи определить температуру, если процесс проводится в непрерывном реакторе идеального смешения.

3.2-5. Жидкофазный процесс, описываемый параллельно-последовательной реакцией



осуществляется в проточном реакторе идеального смешения при температуру 353 К. Константы скорости реакции: $k_1 = 10^{10}\exp(-64\,000 / RT)$ мин⁻¹; $k_2 = 10^8\exp(-80\,000 / RT)$ мин⁻¹; $k_3 = 10^7\exp(-40\,000 / RT)$ мин⁻¹. В реактор подается 10 л/мин паствора вещества А с концентрацией 2 моль/л. Рассчитать максимально возможную производительность по продукту R и объем реактора смешения.

3.2-6. В каскаде из трех реакторов равного объема проводится жидкофазная реакция $A \rightarrow R + Q_p$ при температуре 368 К. Тепловой эффект реакции равен $1,67 \cdot 10^6$ Дж/кг. Константа скорости реакции описывается уравнением $k = 4 \cdot 10^6 \exp(-7900 / T)$ с⁻¹. Произведение $\rho c_p = 4,2 \times 10^6$ Дж/град остается постоянным и не зависит от степени превращения и температуры. Исходная концентрация вещества А в потоке равна 1 кмоль/м³. Мольная масса вещества А равна 100 кг/кмоль. Производительность каскада по продукту R равна $0,375 \cdot 10^{-3}$ кмоль/с. Требуемая степень превращения вещества А равна 0,95. Первый реактор каскада работает в адиабатическом режиме, второй и третий реакторы — с отводом тепла. Температура реакционной смеси падает в трубопроводах между первым и вторым реактором на 3°, а между вторым и третьим — на 5°. Коэффициент теплопередачи во втором и третьем реакторе от реакционной смеси к охлаждающей воде равен 11 000 Вт/(м² · К). Температура охлаждающей воды в теплообменниках второго и третьего реактора равна 288 К. Определить поверхность теплообмена во втором и третьем реакторах каскада; необходимую температуру смеси на входе в первый реактор каскада; объем единичного реактора каскада. Показать, что первый реактор каскада работает в устойчивом режиме.

3.2-7. Газовая смесь поступает в реактор со скоростью $2,5 \times 10^{-3}$ кмоль/с. Начальная температура смеси 833 К, давление — 5×10^5 Па. Диаметр реактора равен 0,2 м. В реакторе адиабатически протекает химическая реакция $A + B = R + Q_p$. Состав исходной смеси в мольных процентах следующий: 40% вещества А, 40% вещества В и 20% инертных газов. Теплоемкости исходных реагентов, продуктов реакции и инертных газов соответственно равны $25 \cdot 10^3$, $42 \cdot 10^3$, 21×10^3 Дж/(кмоль · К). Тепловой эффект реакции при 278 К составляет $53,3 \cdot 10^6$ Дж/кмоль. Зависимость константы скорости от температуры показана в табл. 3.5.

Таблица 3.5

T, К	778	805	834	860	890
k, м ³ · кмоль ⁻¹ ·с ⁻¹	1,355	2,64	5,2	10,15	19,4

Определить необходимую длину реактора для достижения степени превращения по веществу А, равной 95%.

3.2-8. В проточном реакторе идеального смешения объемом 2 м³ проводится необратимая экзотермическая реакция с константой скорости, описываемой уравнением $k = 10^{12} \exp(-90\,000 / RT) \text{ с}^{-1}$. Теплоемкость реакционной смеси равна 20 790 Дж/(кг · К) и не зависит от температуры и степени превращения. Плотность реакционной смеси остается постоянной и равной 1000 кг/м³. Исходный реагент с концентрацией 6 кмоль/м³ подается в реактор со скоростью 5 м³/ч. Тепловой эффект реакции равен 96 600 Дж/моль. Температура в реакторе не должна превышать 333 К. Рассчитать, при какой температуре следует подавать исходный раствор, чтобы процесс протекал в адиабатическом режиме.

3.2-9. В реакторе идеального вытеснения, работающем в адиабатическом режиме, протекает необратимая экзотермическая реакция первого порядка $A \rightarrow R + Q_p$. Концентрация вещества А на входе в реактор составляет 0,4 мольных долей. Степень превращения вещества А равна 0,85. Определить минимальную температуру, которую необходимо поддерживать на входе в реактор, чтобы обеспечить устойчивый режим работы, если тепловой эффект реакции равен 4 500 Дж/моль, а теплоемкость реакционной смеси $c_p = 145 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$. Связь степени превращения и температуры представлена следующими данными (табл. 3.6).

Таблица 3.6

x	0,1	0,25	0,58	0,72	0,88	0,9
T, К	283	293	303	313	323	333

3.2-10. В реакторе идеального смешения объемом 0,3 м³ проводится экзотермическая реакция первого порядка $A \rightarrow R + Q_p$. Константа скорости реакции описывается уравнением $k = 103 \exp(-20\,000 / RT) \text{ мин}^{-1}$. Тепловой эффект реакции составляет 2300 ккал/кмоль. Плотность реакционной массы не зависит от степени превращения и равна 420 кг/м³. Удельная теплоемкость раствора равна 0,95 ккал/(кг · К). Раствор реагента А подается с концентрацией 6 кмоль/м³ в количестве 0,6 м³/ч. Рассчитать, при какой температуре следует подавать исходный раствор компонента А в реактор, работающий в адиабатическом режиме, чтобы температура в нем не превышала 60°C.

3.2-11. Определить максимальную производительность установки, состоящей из двух реакторов, соединенных последовательно: реактора идеального смешения объемом 0,6 м³ и реактора идеального вытеснения объемом 0,1 м³, — при проведении реакции $2A \rightarrow R + Q_p$. Константа скорости реакции описывается уравнением $k = 4 \cdot 10^9 \exp(-8000 / T) \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$. Концентрация реагента А в исходном потоке равна 0,5 кмоль/м³. Исходная температура потока 20°C, адиабатический

разогрев составляет 60°C. Требуемая степень превращения составляет 0,96. Установка работает в адиабатическом режиме.

3.2-12. В реакторе идеального вытеснения проводится реакция $A + B = R + S + Q_p$ в адиабатическом режиме. Концентрации веществ A и B в исходных потоках равны 2,4 кмоль/м³. Общий расход реакционной смеси равен $1,55 \cdot 10^{-3}$ м³/с. Начальная температура потока равна 20°C. Температура реакционной смеси на выходе из реактора равна 53°C. Константа скорости реакции описывается уравнением $k = 6,52 \times 10^5 \exp(-5,1 \cdot 10^3 / T)$ м³/(кмоль · с). Определить объем реактора, необходимый для достижения степени превращения по веществу A , равной 0,82.

3.2-13. Определить температуру проведения реакции и степень превращения, которые будут достигнуты, если реакцию $A \rightarrow R + Q_p$ проводить в адиабатическом режиме в реакторе идеального смешения объемом 0,05 м³. Объемный расход реагента A с концентрацией 3 кмоль/м³ равен $1,75 \cdot 10^{-3}$ м³/с, константа скорости реакции описывается уравнением $k = 10^5 \exp(-45\,300 / RT)$ с⁻¹. Тепловой эффект реакции равен $2,8 \times 10^7$ Дж/кмоль. Плотность реакционной смеси равна 524 кг/м³, а теплоемкость — 1200 Дж/(кг · К) и не зависят от степени превращения. Температура входящего потока равна 325 К.

3.2-14. В реакторе идеального смешения объемом 1,26 м³, работающем в адиабатических условиях, проводится реакция первого порядка $2A = R + Q_p$ с константой скорости $k = 7,9 \cdot 10^{-2} \exp(-1200 / T)$ с⁻¹. В реактор подается поток с концентрацией вещества A , равной 3,2 кмоль/м³ при 325 К. Температура реакционной смеси на выходе из реактора равна 357 К. Тепловой эффект реакции равен $2,7 \cdot 10^7$ Дж/кмоль. Теплоемкость реакционной смеси равна $2,2 \cdot 10^3$ Дж/(кг · К). Плотность реакционной смеси равна 850 кг/м³. Определить производительность реактора по продукту R .

3.2-15. Необратимую экзотермическую реакцию $A \rightarrow R + Q_p$ с тепловым эффектом, равным $2 \cdot 10^7$ Дж/кмоль, проводят в адиабатическом реакторе идеального смешения объемом 1 м³. Константа скорости описывается уравнением $k = 10^{13} \exp(-12\,000 / T)$ с⁻¹. Плотность раствора не зависит от степени превращения и температуры и равна 850 кг/м³. Удельная теплоемкость постоянна и равна 2200 Дж/(кг · К). Раствор с концентрацией реагента A , равной 5 кмоль/м³, подается в реактор в количестве 10^{-2} м³/с. При какой температуре необходимо подавать раствора вещества A в реактор, чтобы добиться степени превращения вещества A , равной 0,95.

3.2-16. В реакторе идеального смешения непрерывного действия, работающем в адиабатическом режиме, проводится реакция $A + B \rightarrow R + S + Q_p$ с константой скорости $k = 5,08 \cdot 10^5 \exp(-4,23 \cdot 10^4 / RT)$ л/(моль · с) и тепловым эффектом, равным 75 000 кДж/(моль A). Концентрации исходных реагентов равны $c_{A0} = c_{B0} = 1,2$ кмоль/м³. Теплоемкость реакционной смеси постоянна и равна 1,8 кДж/(кг · К). Исходный

раствор подается с температурой 20°C в количестве 12 м³/ч. Определить объем реактора для достижения степени превращения $x_A = 0,8$.

3.2-17. В реакторе идеального смешения непрерывного действия, работающем в адиабатических условиях, проводится экзотермическая реакция $A \rightarrow R + Q_p$. Тепловой эффект реакции составляет 160 кДж/кмоль. Раствор вещества A с концентрацией 0,2 мольные доли подается в реактор с температурой 52°C. В результате адиабатического разогрева при достижении степени превращения $x_A = 0,93$ температура повышается на 43°C. Определить среднюю теплоемкость реакционного раствора.

3.2-18. В реакторе идеального смешения непрерывного действия проводится экзотермическая реакция $A \rightarrow R + Q_p$ с тепловым эффектом, равным 190 кДж/кмоль. Расход реагента A с температурой 15°C составляет 0,2 кмоль/с. Теплоемкость реакционной смеси составляет 16,7 кДж/(кмоль · К). Температура реакционной смеси на выходе из реактора равна 49°C. Степень превращения по веществу A равна 0,8. Средняя разность температур между охлаждающим агентом и реакционной смесью составляет 10°. Коэффициент теплопередачи равен 419 кДж/(кмоль · К). Определить количество отводимого или подводимого тепла и требуемую поверхность теплообмена.

3.2-19. Необратимая экзотермическая реакция $A \rightarrow R + Q_p$ с константой скорости $k = 2,7 \cdot 10^8 \exp(-7900 / T) \text{ с}^{-1}$ проводится в каскаде из трех реакторов идеального смешения, равных по объему 2 м³. Тепловой эффект реакции равен 6,5 · 10⁷ Дж/кмоль A. Концентрация исходного реагента равна 0,5 кмоль/м³. Теплоемкость реакционной смеси равна 2400 Дж/(кг · К), а плотность — 850 кг/м³, при этом зависимость от степени превращения и температуры отсутствует. Реакционная смесь подается в реактор с температурой 5°C. Скорость подачи составляет 2 · 10⁻³ м³/с. Определить, какое количество тепла надо подводить или отводить от каждого реактора, если в них поддерживать следующие температуры: а) 15°C; б) 25°C; в) 35°C.

3.2-20. Экзотермическая реакция $A \rightarrow R + Q_p$ проводится в непрерывном адиабатическом реакторе идеального смешения. Тепловой эффект реакции равен 149 кДж/моль. Исходная концентрация вещества A составляет 0,25 м. д. Теплоемкость реакционной смеси постоянна и равна 2,2 кДж/(моль · К). Требуемая степень превращения вещества A равна 0,95. Определить температуру реакционной смеси на входе в реактор, если зависимость $x_A = f(T)$ представлена табл. 3.7.

Таблица 3.7

$T, ^\circ\text{C}$	120	130	140	150	160	170	180	190	200
x_A	0,04	0,07	0,17	0,29	0,55	0,79	0,88	0,92	0,95

Отвечает ли полученный результат устойчивому режиму работы адиабатического реактора идеального смешения?

Глава 4

СРАВНЕНИЕ И ВЫБОР ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ И ИХ СХЕМ

4.1. Последовательные и параллельные схемы реакторов

Последовательное соединение m проточных реакторов смешения — каскад реакторов. Реакционный поток поочередно проходит все реакторы. Применяется для более полной переработки сырья и для управления процессом путем введения необходимого управляющего воздействия на каждый реактор. Состав реакционной смеси будет изменяться по мере перехода от одного реактора в другой. Технологические параметры реакционной смеси (концентрация, температура, давление и др.) на выходе одного реактора равны соответственно параметрам на входе последующего реактора. Каскад реакторов можно рассчитать как аналитическим, так и графическим методами.

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

Предположим, что в каскаде реакторов протекает изотермическая реакция первого порядка $A \rightarrow R$ при постоянной массовой плотности. Тогда концентрация агента A на выходе из первого реактора C_{A1} будет определяться уравнением

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

Концентрация на выходе из второго реактора рассчитывается следующим образом:

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

Таким образом, концентрацию 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, а значение температуры в каждом реакторе одно и то же, уравнение 4.1 принимает следующий вид:

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

где τ — время пребывания реакционной смеси в объеме каждого реактора, m — число реакторов в каскаде.

Уравнения (4.1) и (4.2) позволяют определить концентрацию вещества A на выходе из каскада или число реакторов в каскаде, если известны остальные параметры процесса.

Графический метод. В основе этого метода лежит графическое построение зависимости скорости превращения вещества A от концентрации $W_A(C)$ и уравнения

$$W(C_{A_i}) = -\frac{C_{A_i} - C_{A_{i-1}}}{\tau_i}, \quad (4.3)$$

получаемого из описания процесса в проточном реакторе идеального смешения (см. раздел 3.1.1).

Зависимость $W_A(C)$ — возрастающая функция, а уравнение (4.3) дает линейную зависимость $W_A(C)$ с тангенсом угла наклона $\alpha_i = -1/\tau_i$ (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.

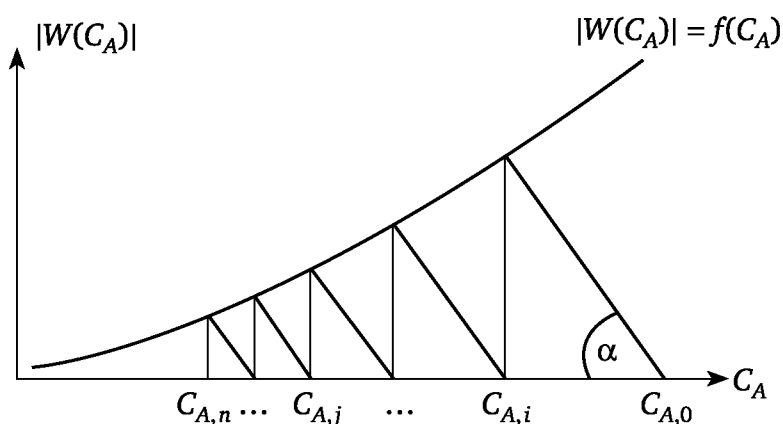


Рис. 4.1. Зависимость скорости превращения $W_A(C)$ от концентрации C_A в каскаде реакторов идеального смешения, при $\tan \alpha = -1/\tau$.

По эффективности при проведении простых реакций каскад реакторов занимает промежуточное значение между реактором вытеснения и реактором смешения.

При проведении химического процесса со сложной реакцией, особенно когда порядок побочной реакции больше порядка целевой реакции, селективность по продукту будет возрастать с увеличением числа реакторов в каскаде. Эффективность работы каскада ректоров будет

приближаться к эффективности работы реактора вытеснения, но выход продукта будет значительно больше, чем в реакторе вытеснения.

В системе последовательно соединенных реакторов вытеснения, в которых процесс описывается математическим уравнением $dx / dt = r(x)$, их общий объем $\sum v_{pi}$ пропорционален сумме времен контакта τ_i в них $\sum v_{pi} = V_0 \sum \tau_i$. Из описания процесса в реакторе следует, что

$$\sum \Phi = \int_0^{x_1} dx / r(x) + \int_{x_1}^{x_2} dx / r(x) + \dots + \int_{x_{b-1}}^{x_n} dx / r(x) = \int_0^{x_n} dx / r(x)$$

или

$$\sum v_{pi} = V_0 \int_0^{x_n} dx / r(x). \quad (4.4)$$

Параллельное соединения реакторов применяется в случае, когда мощность отдельных реакторов недостаточна для более полной переработки исходного сырья. Исходный реакционный поток разделяется, его части подвергаются химическому превращению в параллельных ветвях системы реакторов, после чего потоки объединяются.

Соблюдение равных времен пребывания реакционной смеси в параллельно соединенных реакторах или систем реакторов приводит к максимальному получению продукта.

Примеры

Пример 4.1

Процесс описывается реакцией типа $A \rightarrow 2R$ и осуществляется в установке из 3-х реакторов смешения (рис. 4.2).

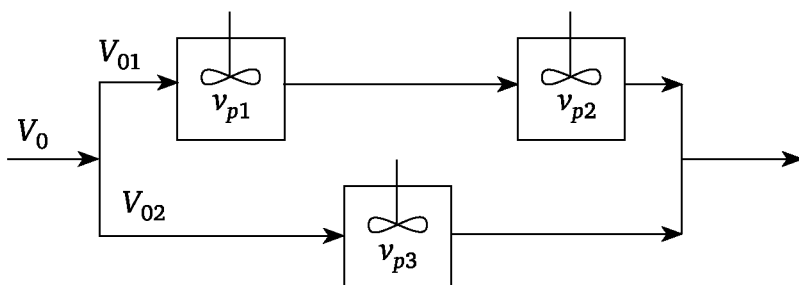


Рис. 4.2

Объемы реакторов $v_{p1} = 0,2 \text{ м}^3$, $v_{p2} = 0,2 \text{ м}^3$, $v_{p3} = 0,6 \text{ м}^3$. Константа скорости реакции равна $0,02 \text{ с}^{-1}$. Объемный расход составляет $18 \text{ м}^3/\text{ч}$. Концентрация исходного вещества A равна $2,6 \text{ кмоль}/\text{м}^3$. Время пребывания в обеих ветвях установки одинаковое, то есть $\tau_1 + \tau_2 = \tau_3$. Определить производительность установки по продукту R .

Решение

Производительность установки по продукту R складывается из производительности верхней и нижней ветви

$$N_R = N_{R1} + N_{R2} = 2V_{01} \cdot C_{A0} \cdot x_{A1} + 2V_{02} \cdot C_{A0} \cdot x_{A2}.$$

По условию задачи $\tau_3 = \tau_1 + \tau_2$ или $\frac{v_1}{V_{01}} + \frac{v_2}{V_{01}} = \frac{v_3}{V_0 - V_{01}}$. 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. $\tau_3 = 600 / 3 = 200$ с.

Определяем концентрацию вещества A и степень превращения на выходе из верхней и нижней ветви установки

$$C_{A2} = \frac{C_{A0}}{(1 + k\tau)^2} = \frac{2,6}{(1 + 0,02 \cdot 100)^2} = 0,288 \text{ кмоль/м}^3;$$

$$x_{A2} = \frac{C_{A0} - C_{A1}}{C_{A0}} = \frac{2,6 - 0,288}{2,6} = 0,89;$$

$$C_{A3} = \frac{C_{A0}}{(1 - k\tau_H)} = \frac{2,6}{1 + 0,02 \cdot 200} = 0,52;$$

$$x_{A3} = \frac{C_{A0} - C_{A2}}{C_{A0}} = \frac{2,6 - 0,52}{2,6} = 0,8.$$

Определяем производительность по продукту R

$$\begin{aligned} N_R &= 2V_{01} \cdot C_{A0} \cdot x_{A1} + 2V_{02} \cdot C_{A0} \cdot x_{A2} = \\ &= (2 \cdot 2 \cdot 2,6 \cdot 0,89 + 2 \cdot 3 \cdot 2,6 \cdot 0,8) = 78,17 \text{ кмоль/ч.} \end{aligned}$$

Пример 4.2

Процесс описывается реакцией типа $A \rightarrow R$ с константой скорости равной $0,025 \text{ с}^{-1}$. Проводится в установке (рис. 4.3), состоящей из двух реакторов: $v_{\text{рив}} = 0,05 \text{ м}^3$ и $v_{\text{рис}} = 0,08 \text{ м}^3$. Объемный расход составляет 720 л/ч. Концентрация вещества A в потоке равна 3 моль/л. Исходный поток по реакторам разделяется поровну. Определить производительность по продукту R .

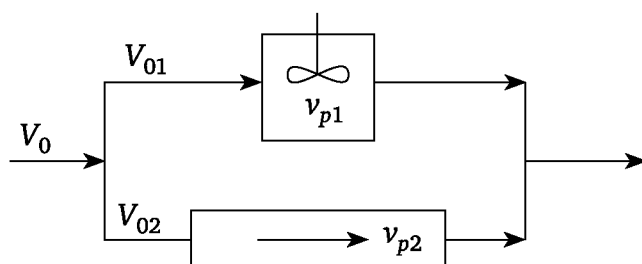


Рис. 4.3

Решение

По условию задачи $V_{01} = V_{02} = 720 / 2 = 360$ л/мин = 6 л/с. Определяем время пребывания в реакторе смешения и в реакторе вытеснения

$$\tau_{\text{рис}} = 80 / 6 = 13,3 \text{ с};$$

$$\tau_{\text{рив}} = 50 / 6 = 8,33 \text{ с.}$$

Определяем степени превращения вещества A в реакторах

$$x_{\text{рис}} = \frac{k\tau_{\text{рис}}}{1 + k\tau_{\text{рис}}} = \frac{0,025 \cdot 13,33}{1 + 0,025 \cdot 13,33} = 0,76;$$

$$x_{\text{рив}} = 1 - \exp(-k\tau_{\text{рив}}) = 1 - \exp(-0,025 \cdot 8,33) = 0,875.$$

Определяем производительность установки по продукту R

$$\begin{aligned} N_R &= V_{01} \cdot C_{A0} \cdot x_{A1} + V_{02} \cdot C_{A0} \cdot x_{A2} = \\ &= (6 \cdot 3 \cdot 0,76 + 6 \cdot 3 \cdot 0,875) \cdot \frac{3600}{1000} = 105,948 \text{ кмоль/ч.} \end{aligned}$$

Пример 4.3

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 из примера 4.2 (рис. 4.3). Объемный расход исходной смеси равен 100 л/мин. Объем реактора вытеснения равен 50 л. Объемы реакторов смешения и вытеснения равны. Концентрация вещества A в исходном потоке равна 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 в реакторе вытеснения

$$\frac{k\tau_{\text{рис}}}{1 + k\tau_{\text{рис}}} = 1 - \exp(-k\tau_{\text{рив}}).$$

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

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

или

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

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 и правой частей уравнения от V_{01} имеют вид, изображенный на рис. 4.4.

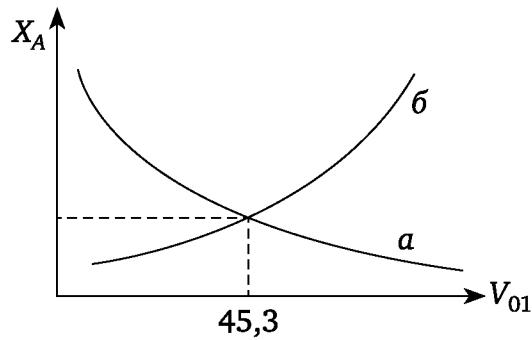


Рис. 4.4

В точке пересечения получаем значения V_{01} и степень 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.

Небольшое неравенство между объемными расходами в реактор смешения и реактор вытеснения обусловлено точностью вычисления (см. гл. 1. раздел 1.3).

Рассчитываем производительность установки по продукту R

$$N_R = (2 \cdot V_{01} \cdot C_{A0} \cdot x_A + 2 \cdot V_{02} \cdot C_{A0} \cdot x_A) \frac{60}{1000} =$$

$$= (2 \cdot 45,3 \cdot 2,6 \cdot 0,57 + 2 \cdot 54,7 \cdot 2,6 \cdot 0,57) \frac{60}{1000} = 9,73 \text{ кмоль/ч.}$$

Пример 4.4

Жидкофазный 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 на рис. 4.5. Объемный расход исходной смеси равен 100 л/мин. Объем реактора вытеснения равен 50 л. Объемы реакторов смешения равны. Каким должен быть их объем, если входящий поток делится поровну, а степень превращения в реакторе вытеснения равна степени превращения в каскаде реакторов смешения?

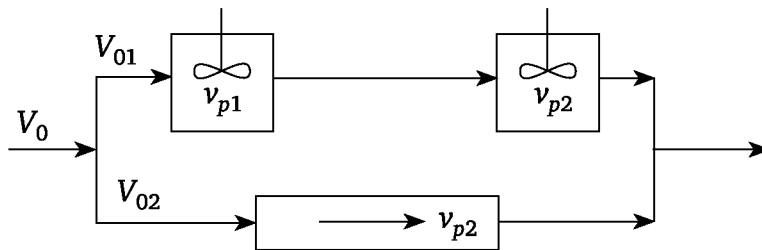


Рис. 4.5

Решение

Определяем степень превращения в реакторе вытеснения

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

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

Согласно условию задачи степень превращения в каскаде равна 0,781.

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

$$C_2 = \frac{\bar{N}_0}{(1 + k\tau_{\text{рис}})^2} \text{ или } 1 - x_2 = \frac{1}{(1 + k\tau_{\text{рис}})^2},$$

откуда находим время пребывания в одном реакторе смешения каскада

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

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

$$v_{\text{рис}} = V_{0\text{рис}} \cdot \left(\frac{\frac{1}{\sqrt{1-x_2}} - 1}{k} \right) = 50 \cdot \left(\frac{\frac{1}{\sqrt{1-0,78}} - 1}{0,025} \right) = 46,68 \text{ л.}$$

Пример 4.5

Жидкофазный процесс, описывается простой необратимой реакцией первого порядка с константой скорости, равной 0,6 мин⁻¹. Объемный расход реагирующего вещества с концентрацией $C_{A0} = 2,4$ моль/л равен 4 м³/ч. Сколько реакторов смешения объемом 0,2 м³ надо соединить последовательно, чтобы добиться степени превращения не ниже 0,95.

Решение

Для расчета количества реакторов в каскаде воспользуемся формулой (4.2)

$$C_m = \frac{\bar{N}_0}{(1 + k\tau_{\text{рис}})^m} \text{ или } 1 - x = \frac{1}{(1 + k\tau_{\text{рис}})^m}.$$

Расчет условного времени превращения в одном реакторе каскада

$$\tau = \frac{v}{V_0} = \frac{0,2}{4} = 0,05 \text{ ч} = 3 \text{ мин.}$$

Рассчитываем необходимое количество реакторов в каскаде

$$m = \frac{\ln\left(\frac{1}{1-x}\right)}{\ln(1 + k\tau_{\text{рис}})} = \frac{\ln\left(\frac{1}{1-0,95}\right)}{\ln(1 + 0,6 \cdot 3)} = 3.$$

Задачи

4.1-1. Жидкофазный процесс, описывается реакцией $A + B = R + S$, проводится в установке параллельно работающих реакторах смешения

и вытеснения (рис. 4.3), при этом концентрации веществ A и B равны 2 моль/л. Степень превращения вещества A в реакторе смешения равна степени превращения в реакторе вытеснения. Константа скорости равна 0,05 л/моль · мин. Комплекс $kt_{pc}C_{B0} = 2,0$. Количество исходной реакционной смеси, подаваемой в систему, равно 4 м³/ч. Отношение $v_{рис} / v_{рив} = 2$. Объем реактора вытеснения равен 20 л. Определить количество исходной смеси, подаваемое в реактор смешения и реактор вытеснения.

4.1-2. Жидкофазный процесс, описывается реакцией $A = R$ с константой скорости равной 0,2 мин⁻¹. Концентрация вещества A в исходном потоке равна 1,8 кмоль/м³. Заданная степень превращения вещества A равна 0,8. Определить какое количество вещества A можно переработать за один час в реакторе смешения, реакторе вытеснения и каскаде из трех реакторов смешения, при условии, что объем реакционной зоны в всех случаях равен 0,6 м³.

4.1-3. Жидкофазный процесс, описывается реакцией $A = R + S$ с константой скорости равной 0,6 л/(моль · мин), можно проводить либо в непрерывном реакторе смешения, либо в каскаде реакторов смешения, объем каждого из которых равен 10% от объема единичного реактора смешения. Объемная скорость входящего потока равна 6 м³/ч с концентрацией C_{A0} равной 2,5 моль/л. Рассчитать объем единичного реактора смешения и сколько нужно взять реакторов в каскаду, чтобы добиться не менее 80% степени превращения вещества A .

4.1-4. Жидкофазный процесс описывается реакцией первого порядка типа $A \rightarrow 2R$ с константой скорости равной $8,3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Концентрация исходного вещества составляет 0,36 моль/л. Расход реакционной смеси равен 0,15 м³/мин. Процесс проводится в установке из 3 реакторов смешения соединенных последовательно (рис. 4.6) объемом 0,3 м³. Определить производительность установки по продукту R .

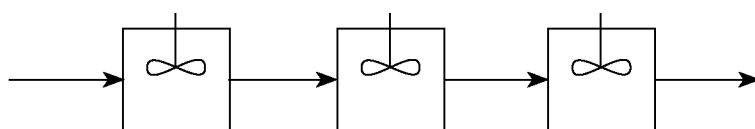


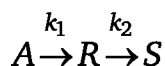
Рис. 4.6

4.1-5. Жидкофазный процесс с протекающей реакцией $A \rightarrow R$ первого порядка с константой скорости реакции 0,5 мин⁻¹. Концентрация вещества A в исходном потоке равна 2,4 моль/л. Требуемая степень превращения вещества A составляет 80%. Определить производительность по продукту R в час для одного реактора объемом 0,3 м³ и для трех реакторов, соединенных последовательно (рис. 4.6), если объем каждого реактора в каскаде равен 0,1 м³.

4.1-6. Процесс описывается реакцией типа $A \rightarrow R$ с константой скорости равной 0,027 с⁻¹. Проводится в установке, состоящей из 3-х реакторов: $v_{рив} = 0,03 \text{ м}^3$, а $v_{1рис} = v_{2рис}$ (рис. 4.5). Объемный расход вещества A составляет 120 л/мин. с концентрацией 1,8 моль/л. Определить

объемы реакторов смешения v_1 и v_2 , если исходный объемный поток делится поровну, а степени превращения в реакторе вытеснения и каскаде реакторов смешения равны.

4.1-7. В каскаде из трех реакторов смешения соединенных последовательно (рис. 4.7-1) проводится жидкофазный процесс, описываемый реакцией



с константами скоростей реакций $k_1 = 0,4 \text{ мин}^{-1}$, $k_2 = 0,3 \text{ мин}^{-1}$. Времена пребывания в реакторах соответственно равны $\tau_1 = 3 \text{ мин}$; $\tau_2 = 5 \text{ мин}$; $\tau_3 = 7 \text{ мин}$.

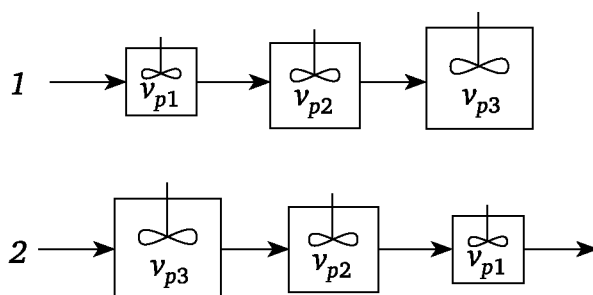


Рис. 4.7

Продукты реакции в исходном потоке отсутствуют, а концентрация реагента A равна $1,8 \text{ моль/л}$. Объемный расход вещества A равен $18 \text{ м}^3/\text{ч}$. Определить производительность по продукту R .

4.1-8. Жидкофазный процесс, описываемый реакцией второго порядка типа $2A \rightarrow R$, осуществляется в установке из трех реакторов смешения (см. рис. 4.2). Объемы реакторов $v_{p1} = 0,1 \text{ м}^3$, $v_{p2} = 0,1 \text{ м}^3$, $v_{p3} = 0,2 \text{ м}^3$. Константа скорости реакции равна $0,2 \text{ моль/л} \cdot \text{с}$. Объемный расход вещества A составляет $36 \text{ м}^3/\text{ч}$. Концентрация исходного вещества A равна $2,8 \text{ кмоль/м}^3$. Определить производительность установки по продукту R при условии, что $\tau_1 + \tau_2 = \tau_3$.

4.1-9. Жидкофазный процесс характеризуется реакцией $A \rightarrow R$ первого порядка с константой скорости реакции $0,5 \text{ мин}^{-1}$. Концентрация вещества $C_{A0} = 2,4 \text{ моль/л}$. Требуемая степень превращения вещества A составляет 80% . Определить допустимый расход веществ A в час для одного реактора смешения, для каскада из двух реакторов смешения и для каскада из трех реакторов смешения, соединенных последовательно, если реакционный объем остается постоянным и равен $0,3 \text{ м}^3$.

4.1-10. Процесс осуществляется в установке, изображенной на рис. 4.3. Объем реактора смешения $v_{\text{рис}}$ равен 4 объемам реактора вытеснения $v_{\text{рив}}$. Протекает реакция второго порядка типа $2A \rightarrow R$. Концентрация вещества A равна 1 моль/л , а константа скорости реакции равна $1 \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$. Степень превращения в реакторах одинакова и равна $0,8$. Определить объемный поток вещества A как функцию объема реактора вытеснения и его распределение по реакторам.

4.1-11. Процесс осуществляется в установке, состоящей из реактора вытеснения и реактора смешения, соединенных параллельно (рис. 4.3). Объем реактора смешения $v_{\text{рис}}$ равен 4 объемам реактора вытеснения $v_{\text{рив}}$. Протекает реакция второго порядка типа $2A \rightarrow R$. Концентрация вещества A равна C_{A0} (моль/л), а константа скорости равна 1 л/(моль · с). Степень превращения в реакторах одинакова и равна 0,8. Определить производительность установки как функцию объема реактора вытеснения и концентрации C_{A0} .

4.1-12. Процесс осуществляется в установке из трех реакторов смешения (рис. 4.2). Объемы реакторов $v_{p1} = 0,1 \text{ м}^3$, $v_{p2} = 0,1 \text{ м}^3$, $v_{p3} = 0,15 \text{ м}^3$. Протекает реакция типа $A \rightarrow R$. Константа скорости реакции равна $0,2 \text{ с}^{-1}$. Объемный расход вещества A составляет $3,0 \text{ м}^3/\text{ч}$. Концентрация исходного вещества A равна $2,8 \text{ кмоль}/\text{м}^3$. Определить производительность установки по продукту R при условии, что исходный поток делится поровну между ветвями.

4.1-13. Процесс осуществляется в установке из трех реакторов смешения (рис. 4.2). Объемы реакторов $v_{p1} = 0,1 \text{ м}^3$; $v_{p2} = 0,1 \text{ м}^3$, $v_{p3} = 0,15 \text{ м}^3$. Протекает реакция типа $A \rightarrow 2R$. Константа скорости реакции равна $0,2 \text{ с}^{-1}$. Объемный расход вещества A составляет $3,0 \text{ м}^3/\text{ч}$. Концентрация исходного вещества A равна $2,8 \text{ кмоль}/\text{м}^3$. Определить производительность установки по продукту R при условии, что $\tau_1 + \tau_2 = \tau_3$.

4.1-14. Жидкофазный процесс описывается реакцией $A = R$ с константой скорости, равной $0,5 \text{ мин}^{-1}$. Концентрация вещества A в исходном потоке равна $1,8 \text{ кмоль}/\text{м}^3$. Заданная степень превращения вещества A равна 0,8. Определить допустимый расход вещества A за один час для одного реактора смешения, для каскада из двух реакторов смешения и для каскада из трех реакторов смешения, при условии, что объем реакционной зоны в всех случаях равен $0,3 \text{ м}^3$.

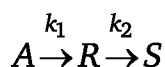
4.1-15. Жидкофазный процесс описывается реакцией второго порядка типа $2A \rightarrow R$ с константой скорости равной $8,3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Концентрация исходного вещества составляет $1,6 \text{ моль}/\text{л}$. Расход реакционной смеси равен $0,20 \text{ м}^3/\text{мин}$. Процесс проводится в установке из 3 реакторов смешения, соединенных последовательно (рис. 4.6), объемом $0,1 \text{ м}^3$ каждый. Определить производительность установки по продукту R .

4.1-16. Жидкофазный процесс, описывается простой необратимой реакцией первого порядка с константой скорости, равной $0,6 \text{ мин}^{-1}$. Объемный расход реагирующего вещества с концентраций $C_{A0} = 2,4 \text{ моль}/\text{л}$ равен $1,8 \text{ м}^3/\text{ч}$. Сколько реакторов смешения объемом $0,2 \text{ м}^3$ надо соединить последовательно, чтобы добиться степени превращения не ниже 0,97.

4.1-17. 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.

4.1-18. Жидкофазный процесс описывается простой необратимой реакцией первого порядка с константой скорости, равной $0,6 \text{ мин}^{-1}$. Объемный расход реагирующего вещества с концентрацией $C_{A0} = 2,4 \text{ моль/л}$ равен $4 \text{ м}^3/\text{ч}$. Сколько реакторов смешения объемом $0,2 \text{ м}^3$ надо соединить последовательно, чтобы добиться степени превращения, равной $0,95$.

4.1-19. В каскаде из трех реакторов смешения (рис.4.7-1) проводится жидкофазный процесс, описываемый реакцией



с константами скоростей реакций $k_1 = 0,4 \text{ мин}^{-1}$; $k_2 = 0,3 \text{ мин}^{-1}$. Времена пребывания в реакторах соответственно равны $\tau_1 = 5 \text{ мин}$; $\tau_2 = 7 \text{ мин}$; $\tau_3 = 10 \text{ мин}$. Определить концентрации всех веществ на выходе из каждого реактора и каскада в целом. Продукты реакции в исходном потоке отсутствуют, а концентрация реагента A в исходном потоке равна $1,8 \text{ моль/л}$.

4.1-20. По условию задачи 4.1-19 рассчитать концентрацию веществ в каждом реакторе (рис. 4.7-2), если $\tau_1 = 10 \text{ мин}$, $\tau_2 = 7 \text{ мин}$, $\tau_3 = 5 \text{ мин}$.

4.1-21. Жидкофазный процесс с протекающей реакцией $A \rightarrow R$ первого порядка с константой скорости реакции $0,5 \text{ мин}^{-1}$. Концентрация вещества $C_{A0} = 2,4 \text{ моль/л}$. Требуемая степень превращения вещества A составляет 80% . Определить допустимый расход веществ A в час для одного реактора, двух реакторов и трех реакторов, соединенных последовательно, если объем единичного реактора равен $0,3 \text{ м}^3$.

4.1-22. В проточном реакторе идеального смешения проводится жидкофазная 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.

4.1-23. 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 A и B подаются в реактор раздельно с равными объемными скоростями и концентрациями, равными соответственно $C_{A0} = 1,4 \text{ моль/л}$, $C_{B0} = 1,4 \text{ моль/л}$. Процесс проводится в реакторе идеального смешения объемом $0,1 \text{ м}^3$. Требуемая степень превращения вещества A равна $0,75x_{\text{равн}}$. Определить объемные потоки веществ A и B . Рассчитать необходимое количество реакторов объемом $0,02 \text{ м}^3$, соединенных последовательно для проведения данного процесса.

4.1-24. Сравнить объемы единичного реактора идеального смешения ($v_{\text{рис}}$), каскада, состоящего из n реакторов идеального смешения объемом $0,1v_{\text{рис}}$ каждый, и реактора идеального вытеснения ($v_{\text{рив}}$) при проведении жидкофазного процесса, описываемого реакцией $2A \rightarrow R$ с константой скорости реакции, равной $0,6 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{мин})$. Степень

превращения вещества A равна 0,8. Объемный расход вещества A с концентрацией 24 кмоль/м^3 равен $2,8 \text{ м}^3/\text{ч}$.

4.1-25. Жидкофазный процесс, описываемый обратимой реакцией второго порядка $A + B \rightleftharpoons R + S$ с константами скорости прямой $k_1 = 22 \text{ л/ (моль} \cdot \text{ч)}$ и обратной $k_{-1} = 2 \text{ л/ (моль} \cdot \text{ч)}$ реакций, проводится в РИС-н объемом $0,5 \text{ м}^3$. Потоки веществ A и B подаются в реактор отдельно с равными концентрациями $C_{A\text{исх}} = C_{B\text{исх}}$. После взаимного разбавления потоков концентрация $C_{A0} = 1,6 \text{ кмоль/м}^3$, а соотношение концентраций $C_{A0} : C_{B0} = 1 : 1,5$. Процесс проводится до $x_B = 0,6x_{B\text{равн}}$. Определить объемные потоки исходных веществ и производительность по продукту R .

4.1-26. Жидкофазный процесс, описываемый простой реакцией второго порядка $A + B \rightarrow 2R$ с константой скорости реакции $2 \text{ л/ (моль} \cdot \text{мин)}$, осуществляется в каскаде реакторов смешения. Потоки реагирующих веществ A и B равны $V_{A0} = V_{B0} = 5 \text{ л/мин}$. Концентрации веществ в потоках одинаковы и равны $1,4 \text{ моль/л}$. Степень превращения вещества A после первого реактора равна 0,25. Требуемая степень превращения должна быть 0,75. Определить объем реактора и количество реакторов в каскаде.

4.1-27. Жидкофазный процесс, описываемый обратимой реакцией второго порядка $2A \rightleftharpoons R + S$ с константой скорости прямой реакции $k_1 = 0,9 \text{ м}^3/\text{(кмоль} \cdot \text{ч)}$ и константой равновесия $K_p = 16$, необходимо осуществить до степени превращения, равной 85% от равновесной. Объемный расход вещества A при концентрации $C_{A0} = 40 \text{ кмоль/м}^3$ составляет $3,6 \text{ м}^3/\text{ч}$. Определить объем РИС-н и число реакторов в каскаде при условии, что объем реактора в каскаде составляет 10% от объема РИС-н.

4.1-28. Определить количество вещества A , перерабатываемого за 1 час в РИС-н, РИВ и каскаде из 3-х одинаковых по объему реакторов идеального смешения при условии, что во всех случаях объем реакционной зоны равен $2,1 \text{ м}^3$. Концентрация вещества A в исходном потоке равна 3 кмоль/м^3 . Требуемая степень превращения вещества A равна 0,8, константа скорости реакции равна $0,12 \text{ мин}^{-1}$.

4.1-29. Процесс описывается реакцией типа $A \rightarrow 2R$ и осуществляется в установке из 3-х реакторов смешения (рис. 4.2). Объемы реакторов $v_{p1} = 0,2 \text{ м}^3$, $v_{p2} = 0,2 \text{ м}^3$, $v_{p3} = 0,5 \text{ м}^3$. Константа скорости реакции равна $0,02 \text{ с}^{-1}$. Объемный расход вещества A составляет $180 \text{ м}^3/\text{ч}$. Концентрация исходного вещества A равна $2,6 \text{ кмоль/м}^3$. Входной поток вещества A делится поровну. Определить производительность установки по продукту R .

4.1-30. Процесс описывается реакцией типа $A \rightarrow 2R$ и осуществляется в установке из 3-х реакторов смешения (рис. 4.2). Объемы реакторов $v_{p1} = 0,2 \text{ м}^3$, $v_{p2} = 0,2 \text{ м}^3$, $v_{p3} = 0,5 \text{ м}^3$. Константа скорости реакции равна $0,02 \text{ с}^{-1}$. Объемный расход вещества A составляет $1,8 \text{ м}^3/\text{ч}$. Концентрация исходного вещества A равна $2,6 \text{ кмоль/м}^3$. Время пребывания реакционной смеси в обеих ветвях установки равны. Определить производительность установки по продукту R .

4.1-31. Жидкофазный процесс описывается реакцией первого порядка типа $A \rightarrow 2R$ с константой скорости равной $8,3 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Концентрация исходного вещества составляет 0,36 моль/л. Расход реакционной смеси равен 0,13 м³/мин. Процесс проводится в установке из 3 реакторов смешения соединенных последовательно объемом 0,3 м³. Определить производительность установки по продукту R .

4.1-32. Процесс описывается реакцией типа $A \rightarrow R$ с константой скорости равной $0,027 \text{ с}^{-1}$. Проводится в установке (рис. 4.5), состоящей из 3-х реакторов $v_{\text{рив}} = 0,05 \text{ м}^3$ и реакторов смешения $v_{p1} = v_{p2}$. Объемный расход вещества A составляет 100 л/мин с концентрацией 2,8 моль/л. Определить объемы реакторов v_1 и v_2 , если входящий поток делится поровну.

4.1-33. Процесс описывается реакцией типа $A \rightarrow R$ с константой скорости равной $0,027 \text{ с}^{-1}$. Проводится в установке, показанной в предыдущей задаче 4.1-32 и состоящей из 3-х реакторов $v_{\text{рив}} = 0,05 \text{ м}^3$, а $v_{1\text{рис}} = v_{2\text{рис}}$. Объемный расход вещества A составляет 100 л/мин с концентрацией 2,8 моль/л. Определить объемы реакторов смешения v_1 и v_2 , если степени превращения в обеих ветвях одинаковы.

4.1-34. Процесс описывается реакцией типа $A \rightarrow R$ с константой скорости равной $0,017 \text{ с}^{-1}$. Проводится в установке, состоящей из 3-х реакторов $v_{\text{рив}} = 0,05 \text{ м}^3$, а $v_{1\text{рис}} = v_{2\text{рис}}$ (рис. 4.5). Объемный расход вещества A составляет 100 л/мин с концентрацией 2,8 моль/л. Степень превращения в реакторе вытеснения равна 0,8. Определить объемы реакторов смешения v_1 и v_2 , если время пребывания в обеих ветвях $\tau_1 + \tau_2 = \tau_{\text{рив}}$.

4.1-35. Процесс описывается реакцией типа $A \rightarrow R$ с константой скорости равной $0,02 \text{ с}^{-1}$. Проводится в установке (рис. 4.3), состоящей из двух реакторов $v_{\text{рив}} = 0,05 \text{ м}^3$ и $v_{\text{рис}} = 0,075 \text{ м}^3$. Объемный расход вещества A составляет 240 л/мин с концентрацией 1,8 моль/л. Определить объемные расходы, подаваемые в каждый реактор, и производительность по продукту R при условии, что $\tau_{\text{рив}} = \tau_{\text{рис}}$.

4.1-36. Процесс описывается реакцией типа $A \rightarrow R$ с константой скорости, равной $0,025 \text{ с}^{-1}$. Проводится в установке (рис. 4.3), состоящей из двух реакторов: реактора вытеснения $v_{\text{рив}} = 0,05 \text{ м}^3$ и реактора смешения $v_{\text{рис}} = 0,08 \text{ м}^3$. Расход вещества A составляет 576 моль/мин. Концентрация вещества A в потоке равна 0,8 моль/л. Исходный поток по реакторам разделяется поровну. Определить производительность установки по продукту R .

4.1-37. Процесс, описываемый реакцией 1-го порядка типа $A \rightarrow R$ с константой скорости $k = 2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, проводится в системе реакторов (рис. 4.5). Объемный расход исходной смеси равен 120 л/мин. Объем реактора вытеснения равен 50 л. Суммарный объем реакторов смешения в каскаде равен 25 л. Определить распределение объемного потока по реакторам, если степень превращения в реакторе вытеснения равна степени превращения в каскаде реакторов смешения.

4.1-38. Жидкофазный процесс описывается реакцией второго порядка типа $A + B \rightarrow R$ с константой скорости равной $0,5 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$.

Проводится в установке состоящей из двух реакторов смешения объемом $0,4 \text{ м}^3$, соединенных последовательно. Объемный расход вещества А составляет $3 \text{ м}^3/\text{ч}$ с концентрацией $1,5 \text{ кмоль}/\text{м}^3$, а вещества В — $3 \text{ м}^3/\text{ч}$ с концентрацией $2 \text{ кмоль}/\text{м}^3$. Определить производительность установки по продукту R.

4.1-39. Процесс описывается реакцией типа $A + B \rightarrow R$ с константой скорости равной $0,5 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$. Проводится в установке (рис. 4.8), состоящей из реактора смешения объемом $0,6 \text{ м}^3$ и реактора вытеснения объемом $0,2 \text{ м}^3$, соединенных последовательно. Объемные расходы вещества А составляет $3 \text{ м}^3/\text{ч}$ с концентрацией $3 \text{ кмоль}/\text{м}^3$, а вещества В — $4 \text{ м}^3/\text{ч}$ с концентрацией $3 \text{ кмоль}/\text{м}^3$. Определить производительность установки по продукту R.

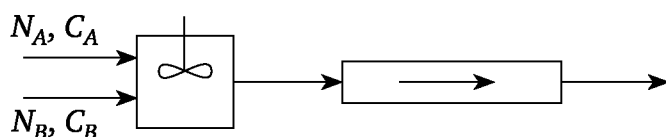


Рис. 4.8

4.1-40. Процесс, описываемый реакцией первого порядка типа $A \rightarrow R$ с константой скорости $k = 2,05 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, проводится в системе реакторов (рис. 4.5). Объемный расход исходной смеси равен $100 \text{ л}/\text{мин}$. Объем реактора вытеснения равен 50 л . Объемы реакторов смешения равны. Каков должен быть их объем, если входящий поток делится поровну, а степени превращения в обеих ветвях одинаковы.

4.1-41. Жидкофазный процесс, описываемый простой реакцией первого порядка $A \rightarrow R$ с константой скорости реакции, равной 2 с^{-1} , проводится на установке состоящей из 4-х реакторов смешения (рис. 4.9). Объемы реакторов $v_{p1} = v_{p2} = v_{p3} = 3 \text{ л}$ (соединены последовательно), $v_{p4} = 20 \text{ л}$. Объемный расход вещества А составляет $5 \text{ л}/\text{с}$ с концентрацией $2,8 \text{ кмоль}/\text{м}^3$. Определить часовую производительность по продукту R. Решать при условии: а) время пребывания в единичном реакторе равно времени пребывания в каскаде; б) объемный расход в ед. реактора равен объемному расходу в каскаде каскада.

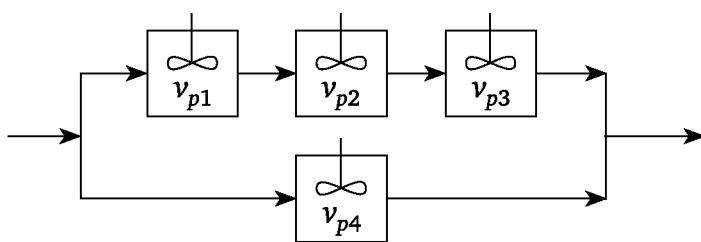


Рис. 4.9

4.1-42. Определить производительность установки по продукту R, состоящей из двух реакторов, соединенных последовательно (рис. 4.10): реактора вытеснения объемом 15 л и реактора смешения объемом 30 л . В установке проводится реакция $2A = 3R$ с константой ско-

рости превращения вещества A $0,04 \text{ с}^{-1}$. Исходное вещество A в количестве 270 моль/мин подается с концентрацией $1,8 \text{ моль/л}$.

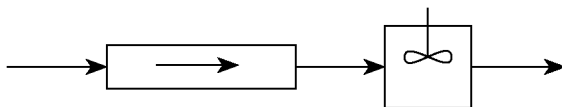


Рис. 4.10

4.1-43. В установке (рис. 4.2) состоящей из 3-х реакторов смешения $v_{p1} = v_{p2} = 5 \text{ л}$, $v_{p3} = 10 \text{ л}$, протекает реакция $2A \rightarrow 1,5R$ с константой скорости превращения вещества A , равной $1,2 \text{ с}^{-1}$. Объемный расход вещества A с концентрацией $2,4 \text{ моль/л}$ составляет 30 л/мин и делится поровну между ветвями установки. Определить производительность по продукту R .

4.1-44. Жидкофазный процесс описывается реакцией первого порядка типа $A \rightarrow 2R$ с константой скорости равной $0,9 \text{ мин}^{-1}$. Концентрация исходного вещества составляет 2 моль/л . Расход реакционной смеси равен $0,6 \text{ м}^3/\text{мин}$. Требуемая степень превращения равна $0,75$. Какое количество реакторов смешения надо соединить последовательно объемом $0,3 \text{ м}^3$, чтобы степень превращения была не ниже заданной.

4.1-45. Для реакции разложения вещества A по двум направлениям с образованием продуктов R — целевого и S — побочного дифференциальная селективность является функцией состава смеси $S'_R = 0,6 + 2x_A - 5x_A^2$. Реакцию прекращают при степени превращения $x_A = 0,40$. Предложить реактор или систему реакторов вытеснения и смешения для получения максимальной интегральной селективности и рассчитать ее.

4.1-46. Жидкофазная реакция разложения $2A \rightarrow R$ второго порядка проводится в двух реакторах смешения и вытеснения равного объема 300 л , соединенных последовательно (рис. 4.11). Константа скорости превращения вещества A равна $0,1 \text{ м}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$, исходная концентрация вещества A на входе равна $0,6 \text{ кмоль/м}^3$. Объемный расход исходной смеси равен $0,6 \text{ м}^3/\text{мин}$. Как изменится производительность системы, если этот процесс проводить в установке (рис. 4.10).

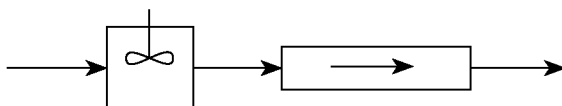


Рис. 4.11

4.1-47. В системе реакторов смешения и вытеснения соединенных параллельно (рис. 4.3.) проводится жидкофазный процесс, описываемый реакцией первого порядка типа $2A \rightarrow R + S$ с константой скорости реакции $0,05 \text{ с}^{-1}$. Исходная концентрация вещества A равна $0,6 \text{ кмоль/м}^3$. Объемный расход исходной смеси равен $0,21 \text{ м}^3/\text{мин}$. Рассчитать производительность системы по продукту, если степени превращения в реакторах одинаковы, а объемы реакторов равны 20 л .

4.1.-48. Процесс осуществляется в установке (рис. 4.10), состоящей из реактора вытеснения и реактора смешения, соединенных последовательно. Объем реактора $v_{\text{рис}}$ смешения равен 4 объемам реактора вытеснения $v_{\text{рив}}$ (л). Протекает реакция первого порядка типа $2A \rightarrow R$. Концентрация вещества A равна C_{A0} (моль/л), а константа скорости превращения вещества A равна 1 мин^{-1} . Определить производительность установки как функцию объема реактора вытеснения и концентрации C_{A0} для достижения степени превращения вещества A , равной 0,8.

4.1.-49. Для реакции разложения вещества A по двум направлениям с образованием продуктов R — целевого и S — побочного дифференциальная селективность является функцией состава смеси $S'_R = 0,5 + 2x_A^2 - 1,2x_A$. Реакцию прекращают при степени превращения $x_A = 0,40$. Предложить реактор или систему реакторов вытеснения и смешения для получения максимального выхода продукта R и рассчитать их объемы. Расход исходной смеси составляет $0,05 \text{ м}^3/\text{с}$, константы скоростей целевой и побочной реакций соответственно равны $0,3 \text{ с}^{-1}$ и $0,5 \text{ с}^{-1}$.

4.1.-50. Для проведения жидкофазной реакции типа $A \rightarrow R$ можно использовать либо реактор смешения, либо каскад реакторов смешения с объемом каждого реактора равным 8% от объема единичного реактора смешения. Объемная скорость потока составляет $5,6 \text{ м}^3/\text{ч}$, начальная концентрация вещества A в потоке равна $30 \text{ кмоль}/\text{м}^3$. Константа скорости реакции равна $0,8 \text{ ч}^{-1}$. Каким будет объем единичного реактора смешения и сколько необходимо взять реакторов смешения в каскаде для достижения степени превращения равной 0,8.

4.1.-51. В реакторе вытеснения проводится реакция первого порядка и достигается степень превращения 60%. Как изменится степень превращения, если вместо реактора вытеснения взять три одинаковых реактора смешения, соединенных последовательно при том же самом реакционном объеме и неизменной нагрузке на реактор?

4.1.-52. Установка, состоящая из двух последовательно соединенных реакторов смешения равного объема, производит $4,8 \text{ кмоль}/\text{ч}$ продукта R по реакции $2A \rightarrow R$. Процесс осуществляется при температуре 50°C . Константа скорости реакции описывается уравнением $k = 5 \times 10^3 \exp(-2900 / T) \text{ мин}^{-1}$. В установку подается $100 \text{ л}/\text{мин}$ раствора вещества A с концентрацией $1,7 \text{ моль}/\text{л}$. Определить объем реактора смешения в каскаде.

4.1.-53. Определить производительность установки по продукту R , состоящей из двух реакторов, соединенных последовательно (рис. 4.11): реактора вытеснения объемом 15 л и реактора смешения объемом 30 л . В установке проводится реакция $2A = 3R$ с константой скорости реакции, равной $0,24 \text{ с}^{-1}$. Исходное вещество A в количестве $270 \text{ моль}/\text{мин}$ подается с концентрацией $1,8 \text{ моль}/\text{л}$.

4.1.-54. Сравнить производительность по продукту R двух установок (рис. 4.7), состоящих из трех реакторов смешения, соединенных последовательно, при проведении процесса, описываемого реакцией первого

порядка типа $A \rightarrow R$ с константой скорости $0,02 \text{ с}^{-1}$. Объемный расход исходного вещества A с концентрацией C_{A0} , равным $20,4 \text{ кмоль/м}^3$, составляет $18 \text{ м}^3/\text{ч}$. Объемы реакторов в каскаде $v_{p1} = 0,15 \text{ м}^3$; $v_{p2} = 0,25 \text{ м}^3$; $v_{p3} = 0,5 \text{ м}^3$.

4.1-55. Процесс, описываемый реакцией второго порядка типа $2A \rightarrow R$, осуществляется в каскаде из трех реакторов смешения (рис. 4.7). Константа скорости превращения вещества A равна $0,1 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$. Объемный расход исходного вещества A с концентрацией $1,8 \text{ кмоль/м}^3$ равен $18 \text{ м}^3/\text{ч}$. Сравнить производительность двух установок по продукту R .

4.1-56. Процесс осуществляется в установке из трех реакторов смешения (рис. 4.2). Объемы реакторов $v_{p1} = 0,25 \text{ м}^3$; $v_{p2} = 0,25 \text{ м}^3$; $v_{p3} = 0,5 \text{ м}^3$. Протекает реакция типа $A \rightarrow R$. Константа скорости реакции равна $0,2 \text{ с}^{-1}$. Объемный расход вещества A составляет $18 \text{ м}^3/\text{ч}$. Концентрация исходного вещества A равна $2,8 \text{ кмоль/м}^3$. Время пребывания в обеих ветвях установки одинаковое. Определить производительность установки по продукту R .

4.1-57. Процесс осуществляется в установке, состоящей из реактора вытеснения и реактора смешения, соединенных параллельно (рис. 4.3). Объем реактора смешения $v_{\text{рис}}$ равен 4 объемам реактора вытеснения $v_{\text{рив}}$ (л). Протекает реакция второго порядка типа $2A \rightarrow R$. Концентрация вещества A равна C_{A0} (моль/л), а константа скорости превращения вещества A — $1 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$. Степень превращения в реакторах одинакова и равна $0,8$. Определить производительность установки как функцию объема реактора вытеснения и концентрации C_{A0} .

4.1-58. Процесс проводится в установке (рис. 4.11), состоящей из реактора смешения объемом $0,6 \text{ м}^3$ и реактора вытеснения объемом $0,2 \text{ м}^3$, соединенных последовательно. Протекает реакция второго порядка типа $A + B = R$ с константой скорости $0,5 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$. Объемные расходы вещества A составляет $3 \text{ м}^3/\text{ч}$ с концентрацией 3 кмоль/м^3 , а вещества B — $4 \text{ м}^3/\text{ч}$ с концентрацией 3 кмоль/м^3 . Определить производительность установки по продукту R .

4.1-59. По условию задачи 4.1-58 определить производительность установки, если реакторы поменять местами.

4.2. Схемы реакторов с рециклом

Задачи этого раздела в основном связаны с расчетом режима работы установки, состоящей из смесителя, реактора и фракционного делителя. В делителе поток разделяется на продукты реакции, которые выводятся из системы, и не прореагировавшие остатки исходного вещества, возвращающегося в реактор через смеситель. Имеющийся в реакционном потоке инертный компонент разделяется между рециркулирующим и отходящим потоками.

В реакторе достигается определенная степень превращения. Анализируя работу таких систем (рис. 4.12 и рис. 4.13), можно отметить, что

подается в систему вещество A , а на выходе из системы только продукт, количество которого эквивалентно количеству исходного вещества A . Следовательно, степень превращения вещества A в данной системе равна 100%.

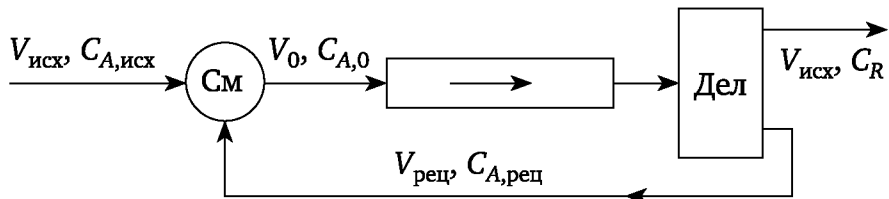


Рис. 4.12. Схема реакционного узла с реактором вытеснения и фракционным рециклом:

См — смеситель, Дел — делитель

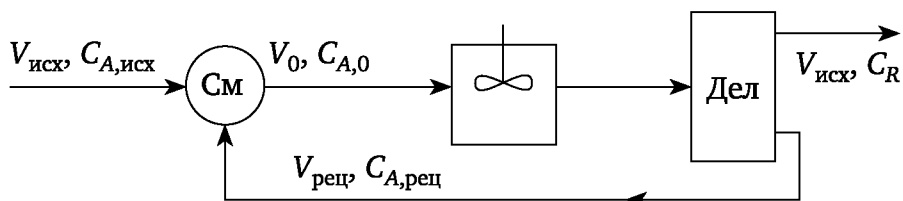


Рис. 4.13. Схема реакционного узла с реактором смешения и фракционным рециклом:

См — смеситель, Дел — делитель.

Примеры

Пример 4.6

Реакция типа $A \rightarrow 2R$ протекает без изменения объема и проводится в установке (рис. 4.12), состоящей из смесителя, реактора вытеснения и делительного устройства, в котором продукт R полностью отделяется, а непрореагировавшее вещество A возвращается в реактор.

Концентрация вещества A на выходе из реактора $C_A = 0,48$ моль/л, что соответствует степени превращения в реакторе 0,4. Объем реактора вытеснения равен 120 л. Концентрация вещества A на входе в ХТС $C_{A0} = 1,2$ кмоль/м³. Константа скорости реакции — $0,03 \text{ с}^{-1}$.

Определить производительность ХТС по продукту R , объем возвращаемого рецикла и концентрацию вещества A в нем.

Решение

Потоки ХТС — 1, 2, 3, 4, 5. Уравнение материального баланса для ХТС в целом

$$V_1 C_{A1} = v_A V_5 C_{R5} / v_R;$$

$$V_1 = V_5.$$

Составим уравнения материального баланса по веществу A для смесителя (См), реактора идеального вытеснения (РИВ) и делителя (Д)

$$V_1 C_{A1} + V_4 C_{A4} = V_2 C_{A2};$$

$$V_2 C_{A2} = V_3 C_{A3} + V_2 C_{A2} x_A;$$

$$V_3 C_{A3} = V_4 C_{A4} = V_2 C_{A2} (1 - x_A).$$

Материальный баланс по веществу R для РИВ и Д

$$V_2 C_{A2} x_A = v_A V_3 C_{R3} / v_R = v_A V_5 C_{R5} / v_R.$$

Составим уравнения материального баланса по потокам для См, РИВ и Д

$$V_1 + V_4 = V_2;$$

$$V_2 = V_3;$$

$$V_3 = V_4 + V_5.$$

В записанных 9 уравнениях имеем 9 неизвестных: $V_1, V_2, V_4, V_5, C_{A2}, C_{A3}, C_{A4}, C_{R3}$ и C_{R5} .

Базовое расчетное уравнение процесса с реакцией первого порядка в реакторе вытеснения имеет вид:

$$\tau = (1/k) \ln(1/(1 - x_A)),$$

где $\tau = V_{\text{РИВ}} / V_2$. Учитывая последнее, можно решить систему балансовых уравнений и определить все неизвестные

$$\tau = \frac{1}{0,03} \ln \frac{1}{1 - 0,4} = 17 \text{ с};$$

$$V_2 = V_{\text{РИВ}} / \tau = 120 / 17 = 7,06 \text{ л/с};$$

$$C_{A2} = C_{A3} / (1 - x_A) = 0,48 / (1 - 0,4) = 0,80;$$

$$V_4 C_{A4} = V_3 C_{A3} = V_2 C_{A2} (1 - x_A) = 7,06 \cdot 0,8 \cdot (1 - 0,4) = 3,389 \text{ моль/с};$$

$$V_1 C_{A1} = V_2 C_{A2} - V_4 C_{A4} = 7,06 \cdot 0,8 - 3,389 = 2,259 \text{ моль/с};$$

$$V_1 = 2,259 / 1,2 = 1,8825 \text{ л/с};$$

$$V_4 - V_2 - V_1 = 7,06 - 3,06 = 4,0 \text{ л/с};$$

$$N_R = V_5 C_{R5} = V_3 C_{R3} = V_2 C_{A2} x_A v_R = 7,06 \cdot 0,8 \cdot 0,4 \cdot 2 = 4,518 \text{ моль/с}.$$

Пример 4.7

Реакция типа $A \rightarrow 2R$ протекает без изменения объема и проводится в установке (см. рис. 4.12), состоящей из смесителя, реактора вытеснения и делительного устройства, в котором продукт R полностью отделяется, а непрореагировавшее вещество A возвращается в реактор. Константа скорости реакции равна $0,025 \text{ с}^{-1}$. Концентрация вещества A на выходе из реактора составляет $0,36 \text{ моль/л}$, что соответствует сте-

пени превращения в реакторе 0.4. Объем реактора равен 150 л. Концентрация вещества А в исходном потоке — 0,8 кмоль/м³. Определить объем рецикла, концентрацию вещества А в рецикле и производительность по продукту R.

Решение

Определяем концентрацию вещества А на входе в реактор

$$C_{A0} = \frac{C_A}{1 - x_A} = \frac{0,36}{1 - 0,4} = 0,6.$$

Определяем время пребывания в реакторе

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1 - x_A} = \frac{1}{0,023} \ln \frac{1}{1 - 0,4} = 20,4 \text{ с.}$$

Определяем объемный расход на входе в реактор

$$V_0 = v_p / \tau = 150 / 20,4 = 7,34 \text{ л/с} = 26,42 \text{ м}^3/\text{ч.}$$

Составляем уравнения материального баланса для смесителя по веществу А для смесителя $V_0 C_{A0} = V_{\text{исх}} C_{\text{Аисх}} + V_{\text{рец}} C_{\text{рец}}$ и для делителя $V_{\text{рец}} C_{\text{рец}} = V_0 C_A$. Используя эти два уравнения, находим исходный объемный поток на входе в систему

$$V_{\text{исх}} = \frac{V_0 (C_{A0} - C_A)}{C_{\text{исх}}} = \frac{26,42 \cdot (0,6 - 0,36)}{0,8} = 7,93 \text{ м}^3/\text{ч.}$$

Определяем объемный расход рецикла

$$V_{\text{рец}} = V_0 - V_{\text{исх}} = 26,42 - 7,93 = 18,49 \text{ м}^3/\text{ч.}$$

Определяем концентрацию вещества А в рецикле

$$C_{\text{рец}} = \frac{V_0 \cdot C_A}{V_{\text{рец}}} = \frac{26,42 \cdot 0,36}{18,49} = 0,51 \text{ кмоль/м}^3.$$

Определяем производительность по продукту R

$$N_R = N_{\text{Аисх}} v_R / v_A = V_{\text{Аисх}} C_{\text{Аисх}} v_R / v_A = 7,93 \cdot 0,8 \cdot 2 / 1 = 13,7 \text{ моль/ч.}$$

Пример 4.8

Процесс описывается реакцией второго порядка типа $2A \rightarrow R$ и проводится в установке, состоящей из делителя, реактора идеального смешения делительного устройства: (см. рис. 4.13). Производительность по продукту А составляет 24,3 кмоль/ч. Объемный расход исходной смеси — 10,2 м³/ч. Концентрация вещества А на выходе из реактора равна 0,92, а в рецикле — 2,38 кмоль/м³. Объем реактора равен 300л. Определить объем рецикла и рассчитать константу скорости реакции.

Решение. Определяем концентрацию вещества А на входе в установку

$$C_{\text{Аисх}} = \frac{N_{\text{Аисх}}}{V_{\text{исх}}} = \frac{24,3}{10,2} = 2,38 \text{ кмоль/м}^3.$$

Определяем степень превращения в реакторе

$$x_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = \frac{2,38 - 0,92}{2,38} = 0,613.$$

Определяем производительность установки по продукту R

$$N_R = N_{\text{Аисх}} \frac{v_R}{v_A} = 24,3 \frac{1}{2} = 12,15 \text{ кмоль/ч.}$$

Определяем концентрацию вещества R на выходе из реактора

$$C_R = C_{A0} \cdot x_A \frac{v_R}{v_A} = 2,38 \cdot 0,613 \frac{1}{2} = 0,729 \text{ кмоль/м}^3.$$

Определяем объемный поток на входе в реактор

$$V_0 = N_R / C_R = 12,15 / 0,729 = 16,65 \text{ м}^3/\text{ч.}$$

Определяем время пребывания в реакторе

$$\tau = \frac{v_{\text{рис}}}{V_0} = \frac{300}{16,65} \cdot \frac{1000}{3600} = 64,86 \text{ с,}$$

но $\tau = \frac{x_A}{k \cdot C_{A0}(1 - x_A)^2}$ и, следовательно,

$$k = \frac{x_A}{\tau \cdot C_{A0}(1 - x_A)^2} = \frac{0,613}{64,86 \cdot 2,38 \cdot (1 - 0,613)^2} = 0,0263 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с}).$$

Пример 4.9

Процесс описывается реакцией второго порядка типа $2A \rightarrow R$ с константой скорости, равной $0,065 \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$. Концентрация вещества R в выходном потоке равна $2,5 \text{ кмоль/м}^3$. Процесс проводится в установке (см. рис 4.13), состоящей из реактора и делителя, где полностью отделяется продукт R , а непрореагировавшее вещество A возвращается в реактор. Установка перерабатывает 20 кмоль/ч исходного вещества, которое поступает с концентрацией $1,4 \text{ кмоль/м}^3$. Степень превращения вещества A в реакторе равна $0,7$, а концентрация вещества A в рецикле равна концентрации его на входе в установку. Определить производительность установки по продукту R , необходимый объем реактора смешения, объем рецикла и концентрацию вещества R в выходном потоке.

Решение

Определяем объемный поток на входе в установку

$$V_{\text{исх}} = N_{\text{Аисх}} / C_{\text{Аисх}} = 20 / 1,4 = 14,28 \text{ м}^3/\text{ч.}$$

Определяем производительность установки по продукту R

$$N_R = N_{\text{исх}} \frac{v_R}{v_A} = 20 \frac{1}{2} = 10 \text{ кмоль/ч.}$$

Определяем концентрацию вещества A на выходе из реактора

$$C_A = C_{A0}(1 - x_A) = 1,4(1 - 0,7) = 0,42 \text{ кмоль/м}^3.$$

Определяем концентрацию вещества R на выходе из реактора

$$C_R = C_{A0} \cdot x_A \frac{v_R}{v_A} = 1,4 \cdot 0,72 \frac{1}{2} = 0,49 \text{ кмоль/м}^3.$$

Определяем объемный поток на входе в реактор

$$V_0 = N_R / C_R = 10 / 0,49 = 20,4 \text{ м}^3/\text{ч.}$$

Определяем объемный поток рецикла

$$V_{\text{рец}} = V_0 - V_{\text{исх}} = 20,4 - 14,28 = 6,12 \text{ м}^3/\text{ч.}$$

Определяем время пребывания в реакторе

$$\tau = \frac{x_A}{k \cdot C_{A0}(1 - x_A)^2} = \frac{0,7}{0,065 \cdot 1,4(1 - 0,7)^2} = 85,47 \text{ с.}$$

Определяем объем реактора смешения

$$V_{\text{рис}} = V_0 \tau = 20,4 \cdot 85,47 / 3600 = 0,484 \text{ м}^3.$$

Определяем концентрацию вещества R на выходе из установки

$$V_{\text{исх}} = V_{\text{вых}} \text{ и } C_R = N_R / V_{\text{вых}} = 10 / 14,28 = 0,7 \text{ кмоль/м}^3.$$

Пример 4.10

В установке, состоящей из реактора смешения и делителя (см. рис. 4.13), проводится жидкофазный процесс, описываемый реакцией типа $A \rightarrow R \rightarrow S$ с константами скоростей $k_1 = 1,8 \text{ ч}^{-1}$ и $k_2 = 0,8 \text{ ч}^{-1}$. В делителе вещество A отделяется от продуктов реакции и с концентрацией, равной концентрации вещества A в исходном потоке, возвращается в реактор. Объемный расход с концентрацией вещества $A = 2,5 \text{ моль/л}$ составляет 120 л/мин.

Определить объем реактора смешения для максимально возможной производительности, часовую производительность установки по продукту R и объем рецикла.

Решение

Максимальная производительность по продукту R будет соответствовать максимальной концентрации продукта R , которая соответственно будет определяться временем пребывания (см. табл. 2.1).

Определяем оптимальное время пребывания реакционной смеси в реакторе смешения

$$\tau = \frac{1}{\sqrt{k_1 \cdot k_2}} = \frac{1}{\sqrt{1,8 \cdot 0,8}} = 0,83 \text{ ч.}$$

Определяем концентрации веществ A и R на выходе из реактора

$$C_A = \frac{1}{1 + k_1 \tau} = \frac{2,5}{1 + 1,8 \cdot 0,83} = 1,0 \text{ кмоль/м}^3;$$

$$\tilde{N}_R = \frac{C_{A0}}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)} = \frac{2,5}{(1 + 1,8 \cdot 0,83)(1 + 0,8 \cdot 0,83)} = 0,6 \text{ кмоль/м}^3.$$

Определяем степень превращения вещества A

$$x_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = \frac{2,5 - 1,0}{2,5} = 0,6.$$

Из материального баланса по веществу A $V_0 C_{A0}(1 - x_A) = V_p C_{A0}$ и баланса по потокам для смесителя $V_0 = V_{исх} + V_p$ находим, что

$$V_0 = V_{исх} / x_A = 120 / 0,6 = 200 \text{ л/мин.}$$

Определяем объемный расход рецикла

$$V_p = V_0 - V_{исх} = 200 - 120 = 80 \text{ л/мин}$$

Определяем производительность по продукту R

$$N_R = V_0 \cdot C_R = 200 \cdot 0,6 \frac{60}{1000} = 7,2 \text{ кмоль/ч.}$$

Определяем объем реактора смешения

$$V_{рис} = V_0 \cdot \tau = 200 \cdot 0,83 \frac{60}{1000} = 9,96 \text{ м}^3.$$

Пример 4.11

Жидкофазный процесс, описываемый сложной последовательной реакцией $A \rightarrow R \rightarrow S$ с константами скоростей $k_1 = 2,8 \text{ мин}^{-1}$ и $k_2 = 3,2 \text{ мин}^{-1}$. Процесс проводится в установке с рециклом (см. рис. 4.12). Объемный расход вещества A с концентрацией $3,6 \text{ кмоль/м}^3$ составляет 240 л/ч . Концентрация вещества A в рецикле равна концентрации исходной.

Рассчитать минимальную длину реактора вытеснения диаметром 25 мм для получения максимального количества продукта R .

Решение

Минимальный объем реактора вытеснения будет соответствовать оптимальному времени пребывания реакционной смеси в реакторе

вытеснения, при котором концентрация вещества R будет максимальной (см. табл. 2.2)

$$\tau_{R_{\max}} = \frac{\ln \frac{k_1}{k_2}}{k_1 - k_2} = \frac{\ln \left(\frac{2,8}{3,2} \right)}{2,8 - 3,2} = 0,33 \text{ мин.}$$

Определяем концентрацию вещества A на выходе из реактора по уравнению

$$C_A = C_{A0} \exp[-(k_1 + k_2)\tau_{R_{\max}}] = 3,6 \exp[-(2,8 + 3,6)0,33] = 0,5 \text{ кмоль/м}^3,$$

что соответствует степени превращения вещества A , равной 0,86.

Из материального баланса по веществу A $V_{\text{исх}}C_{A0} + V_0C_{A0}(1 - x_A) = V_0C_{A0}$ и баланса по потокам для смесителя $V_0 = V_{\text{исх}} + V_p$ находим

$$V_0 = V_{\text{исх}} / x_A = 240 / 0,86 = 279 \text{ л/ч.}$$

Определяем объем реактора вытеснения

$$v_{\text{рив}} = V_{\text{ц}}\tau = 279 \cdot 0,33 / 60 = 1,53 \text{ л.}$$

Определяем длину реактора вытеснения

$$L = \frac{4 \cdot v_p}{\pi \cdot D^2} = \frac{4 \cdot 1,53 \cdot 10^{-3}}{3,14 \cdot (25 \cdot 10^{-3})^2} = 3,2 \text{ м.}$$

Задачи

4.2-1. Процесс описывается реакцией типа $A \rightarrow 2R$ и проводится в установке, состоящей из смесителя, реактора идеального вытеснения объемом 10 л и делительного устройства, в котором вещество A полностью отделяется и возвращается в реактор. (см. рис. 4.12). Производительность по продукту R составляет 41,76 кмоль/ч. Константа скорости реакции — 0,8 с⁻¹. Концентрация вещества A в исходном потоке равна 1,45 кмоль/м³, а на выходе из реактора — 0,3 кмоль/м³, что соответствует 80% степени превращения вещества A . Определить объем рецикла, концентрацию вещества A в рецикле.

4.2-2. Процесс описывается реакцией типа $2A \rightarrow R$ и проводится в установке, состоящей из смесителя, реактора идеального смешения и делительного устройства, в котором вещество A полностью отделяется и возвращается в реактор (см. рис. 4.13). Константа скорости реакции равна 0,25 л/(моль · с). Концентрация вещества A в исходном потоке и рецикле равны 2,5 моль/л. Концентрация вещества A на выходе из реактора 0,9 кмоль/м³. Определить реактора смешения и объем рецикла для получения 7,2 кмоль R в час.

4.2-3. Процесс описывается реакцией типа $A \rightarrow 2R$ и проводится в установке, состоящей из реактора и делительного устройства (см. рис. 4.12). Константа скорости реакции равна 0,025 с⁻¹. Концентрация

вещества A на выходе из реактора составляет $0,36$ моль/л, что соответствует степени превращения в реакторе $0,4$. Объем реактора вытеснения — 75 л. Концентрация вещества A в исходном потоке и рецикле равна $0,8$ кмоль/м³. Определить объем рецикла и производительность по продукту R .

4.2-4. Процесс проводится в установке (см. рис. 4.13). В реакторе идеального смешения протекает реакция $A \rightarrow R$. Производительность по продукту R составляет 10 кмоль/ч. Константа скорости реакции равна $0,06$ с⁻¹. Степень превращения в реактора — $0,8$. Объем реактора смешения — $0,2$ м³. Концентрация вещества A в исходном потоке равна $1,4$ кмоль/м³. Определить объем рецикла и концентрацию вещества A в рецикле.

4.2-5. Процесс проводится в установке (см. рис. 4.12). В реакторе идеального вытеснения объемом 10 л протекает реакция $A \rightarrow R$. Производительность по продукту R составляет 10 кмоль/ч. Константа скорости реакции равна $0,04$ с⁻¹. Степень превращения в реактора равна $0,6$. Концентрация вещества A в исходном потоке равна $2,5$ кмоль/м³. Определить объем рецикла и концентрацию вещества A в рецикле.

4.2-6. Процесс проводится в установке (см. рис. 4.12). В реакторе идеального вытеснения протекает реакция $A \rightarrow R$. Производительность по продукту R составляет $1,8$ кмоль/ч. Константа скорости реакции — $0,02$ с⁻¹. Концентрация вещества A в исходном потоке равна $2,5$ кмоль/м³, на выходе из реактора — $1,05$ кмоль/м³. Определить объем рецикла, концентрацию вещества A в рецикле и объем реактора.

4.2-7. Процесс проводится в установке (см. рис. 4.12). В реакторе идеального вытеснения протекает реакция $A \rightarrow R$. Производительность по продукту R составляет $2,4$ кмоль/ч. Константа скорости реакции равна $0,03$ с⁻¹. Степень превращения в реактора равна $0,6$. Концентрация вещества A в исходном потоке и рецикле составляет $1,6$ кмоль/м³. Концентрация вещества A на выходе из ректора равна $0,64$ кмоль/м³. Определить объем рецикла и объем реактора.

4.2-8. Процесс описывается реакцией типа $A \rightarrow 1,5R$. Константа скорости реакции равна $0,025$ с⁻¹. Концентрация вещества A в исходном потоке и рецикле равна $1,8$ кмоль/м³. A на выходе из реактора — $0,9$ кмоль/м³. Процесс проводится в реакторе вытеснения объемом 140 л (см. рис. 4.2.). Определить объем рецикла и производительность установки по исходному веществу.

4.2-9. В реакторе идеального вытеснения объемом 150 л (см. рис. 4.12) протекает реакция $A \rightarrow 2R$. Константа скорости реакции равна $0,015$ с⁻¹. Степень превращения в реактора равна $0,4$. Концентрация вещества A в исходном потоке равна $0,8$ кмоль/м³, а на выходе из реактора — $0,36$ кмоль/м³. Определить объем рецикла и концентрацию вещества A в рецикле, а также производительность установки по исходному веществу.

4.2-10. В реакторе идеального смешения (см. рис. 4.13) протекает реакция $2A \rightarrow R$. Производительность по продукту A составляет

18,36 кмоль/ч. Константа скорости реакции равна $1,25 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$. Степень превращения в реакторе равна 0,7. Концентрация вещества A в исходном потоке и в рецикле — 3 кмоль/м^3 . Определить производительность установки по продукту R , объем реактора и объем рецикла.

4.2-11. В реакторе идеального смешения (см. рис. 4.13) протекает реакция $2A \rightarrow R$. Производительность по продукту A составляет $16,2 \text{ кмоль/ч}$. Константа скорости реакции равна $0,05 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$. Степень превращения в реакторе равна 0,65. Концентрация вещества A в исходном потоке и в рецикле — $1,7 \text{ кмоль/м}^3$. Определить производительность установки по продукту R , объем реактора и объем рецикла.

4.2-12. Процесс описывается реакцией второго порядка типа $2A \rightarrow R$. Производительность установки (см. рис. 4.13) по продукту A составляет $15,12 \text{ кмоль/ч}$. Объемный расход вещества A составляет $8,4 \text{ м}^3/\text{ч}$. Концентрация вещества A на выходе из реактора равна 0,54, а в рецикле — $1,8 \text{ кмоль/м}^3$. Объем реактора смешения равен 1200 л. Определить объем рецикла и константу скорости реакции.

4.2-13. Процесс описывается реакцией типа $2A \rightarrow R$. Производительность установки (см. рис. 4.13) по продукту A составляет $30,0 \text{ кмоль/ч}$. Константа скорости реакции — $0,029 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$. Концентрация вещества R в выходном потоке равна $2,5 \text{ кмоль/м}^3$. Объем рецикла составляет $10,8 \text{ м}^3/\text{ч}$. Концентрация вещества A на выходе из реактора — $1,125 \text{ кмоль/м}^3$. Определить производительность установки по продукту R , объем реактора смешения, концентрацию вещества A в рецикле и степень превращения вещества A в реакторе.

4.2-14. Процесс описывается реакцией типа $2A \rightarrow R$ с константой скорости, равной $0,065 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$. Процесс проводится в установке (см. рис. 4.12), состоящей из реактора вытеснения и делителя, где отделяется продукт R , а непрореагировавшее вещество A возвращается в цикл. Установка перерабатывает $19,6 \text{ кмоль/ч}$ исходного вещества, которое поступает с концентрацией $1,4 \text{ кмоль/м}^3$. Степень превращения вещества A в реакторе равна 0,7, а концентрация вещества A в рецикле равна концентрации его на входе в установку. Определить производительность установки по продукту R , необходимый объем реактора вытеснения, объем рецикла и концентрацию вещества R в выходном потоке.

4.2-15. Процесс описывается реакцией типа $2A \rightarrow R$ с константой скорости, равной $0,065 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$. Процесс проводится в установке (см. рис. 4.13), состоящей из реактора смешения и делителя, где отделяется продукт R , а непрореагировавшее вещество A возвращается в цикл. Установка перерабатывает $19,6 \text{ кмоль/ч}$ исходного вещества, которое поступает с концентрацией $1,4 \text{ кмоль/м}^3$. Степень превращения вещества A в реакторе — 0,7, а концентрация вещества A в рецикле равна концентрации его на входе в установку. Определить производительность установки по продукту R , необходимый объем реактора смешения, объем рецикла и концентрацию вещества R в выходном потоке.

4.2-16. Процесс описывается реакцией типа $2A \rightarrow R$ и проводится в установке, состоящей из реактора вытеснения и делителя (см. рис. 4.12) и вырабатывает 9 кмоль/ч продукта R с концентрацией его в выходном потоке, равной 1 кмоль/м³. Константа скорости реакции — 0,05 м³/(кмоль · с). Концентрация вещества A в рецикле равна концентрации его на входе в установку. Концентрация вещества A на выходе из реактора — 0,4 кмоль/м³. Определить объемный поток исходного вещества, необходимый объем реактора вытеснения и объем рецикла.

4.2-17. Процесс описывается реакцией типа $A \rightarrow R$ с константой скорости, равной 0,07 м³/(кмоль · с) и проводится в установке, состоящей из смесителя, реактора вытеснения и делителя (см. рис. 4.12). В делителе вещество A полностью отделяется от продукта и возвращается в реактор. Установка перерабатывает 16,8 кмоль/ч вещества A . Концентрация исходного вещества составляет 1,2 кмоль/м³. Степень превращения вещества A в реакторе равна 0,85. Определить необходимый объем реактора вытеснения и концентрацию вещества A в рецикле, если объем рецикла составляет 5,76 м³/ч.

4.2-18. Процесс описывается реакцией типа $2A \rightarrow R$ и проводится в установке, состоящей из реактора вытеснения и делителя (см. рис. 4.12) и вырабатывает 6 кмоль R в час. Концентрация вещества A в рецикле равна концентрации его на входе в установку и составляет 1,2 кмоль/м³. Концентрация вещества A на выходе из реактора — 0,334 кмоль/м³. Объем реактора вытеснения равен 140 л. Определить объем рецикла и константу скорости.

4.2-19. Процесс описывается реакцией типа $2A \rightarrow R$, проводится в установке, состоящей из реактора вытеснения и делителя (см. рис. 4.12), и вырабатывает 7 кмоль/ч продукта R . Константа скорости реакции равна 0,07 м³/(кмоль · с). Концентрация вещества A в рецикле концентрации его на входе в установку — 1,4 кмоль/м³. Объем реактора вытеснения — 120 л. Определить необходимый объем рецикла и концентрацию веществ A и R на выходе из реактора.

4.2-20. Процесс описывается реакцией второго порядка типа $2A \rightarrow R$. (см. рис. 4.13). Производительность по продукту A составляет 12,15 кмоль/ч. Объем реактора смешения — 300 л. Концентрация вещества A в исходном потоке и рецикле равна 2,38 кмоль/м³. Концентрация вещества A после реактора равна 0,92 кмоль/м³. Определить объем рецикла и константу скорости реакции.

4.2-21. Процесс описывается сложной реакцией типа $A \rightarrow R$; $A \rightarrow S$ и проводится в установке, состоящей из реактора вытеснения и делителя (см. рис. 4.12). Константы скоростей реакции равны $k_1 = 0,34$ мин⁻¹; $k_2 = 0,23$ мин⁻¹. Степень превращения вещества A в реакторе составляет 60%. Концентрация вещества A в рецикле концентрации его на входе в установку равны 1,5 кмоль/м³. Объемный расход исходного вещества — 210 л/ч. Определить объем реактора вытеснения, объем рецикла и производительность по продукту R .

4.2-22. Жидкофазный процесс, описываемый реакцией $2A \rightarrow R$ с константой скорости реакции $k = 6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$, проходит в РИВ с рециклом (см. рис. 4.12). Продукт в исходном растворе отсутствует. Концентрация вещества A в исходном потоке и рецикле равна 2 кмоль/м^3 . Производительность реактора по продукту составляет $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль/с}$. Степень превращения в реакторе — 80%. Определить объем реактора и объем рецикла. Определить объемную скорость рецикла и производительность системы по веществу A . Решить задачу для системы (см. рис. 4.13).

4.2-23. Дана жидкофазная необратимая реакция $2A \rightarrow B$ с константой скорости $k = 5,1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ проводится в реакторе смешения объемом $0,8 \text{ м}^3$. Концентрация вещества A в исходном потоке равна $1,65 \text{ кмоль/м}^3$. Проанализировать, каким образом введение полного рецикла может повлиять на степень превращения и производительность по продукту, если общая нагрузка остается без изменений. Исходная скорость подачи $V_{\text{исх}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$, а объемная скорость рецикла составляет 0,25 от исходной объемной скорости подачи.

4.2-24. Процесс описывается реакцией типа $2A \rightarrow R$ с константой скорости превращения вещества A $k = 3,1 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$. Процесс проводится в системе реактор с делителем (см. рис. 4.12). Производительность по продукту на выходе из системы составляет 2 кмоль/ч . Степень превращения вещества A в реакторе — 0,6. Концентрация вещества A в исходном потоке и рецикле равны $0,8 \text{ кмоль/м}^3$. Определить объем рецикла, объем реактора вытеснения.

4.2-25. Процесс описывается сложной реакцией типа $A \rightarrow R \rightarrow S$ проводится в установке, состоящей из реактора вытеснения и делителя (см. рис. 4.12). Константы скоростей реакции равны $k_1 = 2,5 \text{ мин}^{-1}$, $k_2 = 3,6 \text{ мин}^{-1}$. Концентрация вещества A в рецикле и концентрация его на входе в установку равны $4,6 \text{ кмоль/м}^3$. Объемный расход исходного вещества равен 240 л/ч . Определить объем реактора вытеснения для получения максимально возможного количества продукта R , объем рецикла и производительность по продукту R .

4.2-26. Процесс описывается сложной реакцией типа $A \rightarrow R, A \rightarrow S$ проводится в установке, состоящей из реактора смешения и делителя (см. рис. 4.13). Константы скоростей реакции равны $k_1 = 2,4 \text{ мин}^{-1}$, $k_2 = 1,8 \text{ мин}^{-1}$. Степень превращения вещества A в реакторе составляет 65%. Концентрация вещества A в рецикле и концентрация его на входе в установку равны $4,1 \text{ кмоль/м}^3$. Объемный расход исходного вещества равен 210 л/ч . Определить объем реактора смешения, объем рецикла и производительность по продукту R .

4.2-27. Процесс описывается сложной реакцией типа $A \rightarrow R \rightarrow S$ проводится в установке, состоящей из реактора смешения и делителя (см. рис. 4.13). Константы скоростей реакции равны $k_1 = 1,8 \text{ мин}^{-1}$, $k_2 = 2,3 \text{ мин}^{-1}$. Концентрация вещества A в рецикле и концентрация его на входе в установку равны $2,8 \text{ кмоль/м}^3$. Объемный расход исходного вещества равен 250 л/ч . Определить степень превращения вещества

А и объем реактора, чтобы получить максимально возможно большее количество продукта R.

4.2-28. Реакция $A \rightleftharpoons R$ проводится в РИС с полным рециклом (рис. 4.14). Константа скорости прямой реакции $k_1 = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, а обратной — $k_{-1} = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. В исходном потоке вещество R отсутствует. Общая скорость подачи $V_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$. Отношение объемной скорости рецикла к общей скорости подачи равно 0,2. Объем реактора равен $1,6 \text{ м}^3$. Начальная концентрация вещества А равна $C_{A\text{исх}} = 1,05 \text{ кмоль}/\text{м}^3$. Определить концентрацию продукта и производительность системы по продукту.

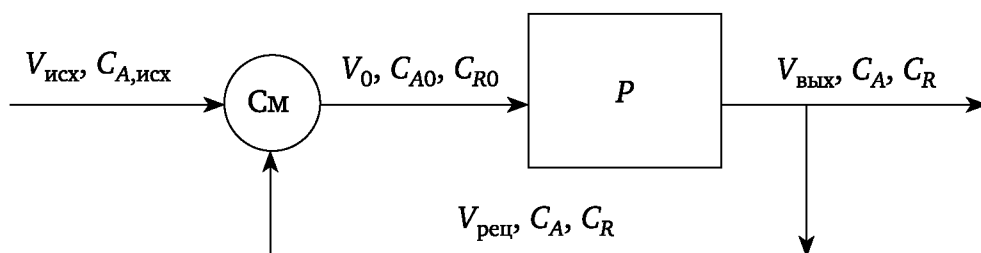


Рис. 4.14. Схема реакционного узла с полным рециклом:

См — смеситель, Р — реактор.

4.2-29. Процесс, описываемый сложной обратимой реакцией типа $A \rightleftharpoons R \rightleftharpoons S$, где R — целевой продукт, проходит в РИС с полным рециклом (см. рис. 4.14). Константы скоростей реакций: $k_1 = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$; $k_{-1} = k_2 = k_{-2} = 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Объем реактора — $1,5 \text{ м}^3$, отношение объемной скорости рецикла к скорости подачи $V_{\text{рец}} / V_0 = 0,19$. Начальная концентрация исходного вещества $C_{A\text{исх}} = 1,1 \text{ кмоль}/\text{м}^3$. Скорость подачи $V_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$. Определить концентрацию продукта и производительность системы по продукту для системы с рециклом и РИС без рецикла.

4.2-30. Процесс, описываемый сложной реакцией типа $A \rightarrow R, 2A \rightarrow S + D$, где $k_1 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$, проводится в установке с полным рециклом (см. рис. 4.14). Используется реактор смешения объемом 2 м^3 . Производительность системы по исходному веществу $1 \text{ кмоль}/\text{с}$. Концентрация вещества А в исходном потоке равна $2 \text{ кмоль}/\text{м}^3$. Отношение объемной скорости рецикла к общей скорости подачи — 0,15. Общая скорость подачи $V_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$. Сравнить производительность системы по продукту R с полным рециклом и без рецикла.

4.2-31. Процесс, описываемый сложной обратимой реакцией типа $A \rightarrow R \rightleftharpoons S$, где R — целевой продукт, проводится в РИС с полным рециклом (см. рис. 4.14). Константы скорости реакций равны $k_1 = 5,1 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$; $k_2 = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$; $k_{-2} = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Объем реактора — $0,8 \text{ м}^3$. Отношение объемной скорости рецикла к общей скорости подачи $V_{\text{рец}} / V_0 = 0,17$. Начальные концентрации исходных веществ и продукта $C_{A\text{исх}} = 1,65 \text{ кмоль}/\text{м}^3$; $C_{S\text{исх}} = 0,12 \text{ кмоль}/\text{м}^3$; $C_{R\text{исх}} = 0$. Плотность реакционной смеси остается постоянной. Скорость подачи $V_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$.

Определить производительность системы по продукту R и концентрацию продукта выходящем потоке.

4.3. Задачи на оптимальную себестоимость продукта

Цель данных расчетов состоит в том, чтобы показать, что оптимальные режимы отдельно взятого реактора и реактора, функционирующего в системе смеситель, реактор, фракционный делитель, не совпадают. Минимальная себестоимость продукта, полученного в единичном реакторе, и степень превращения в нем, не равны себестоимости продукта и степени превращения, полученных в подсистеме ХТС.

Себестоимость есть отношение суммы затрат на сырье, изготовление и обслуживание реактора, изготовление и обслуживание фракционного делителя к производительности по продукту.

В единичном реакторе, если задано количество продукта R , затраты на сырье зависят от степени превращения исходного вещества в реакторе ($N_{\text{Аисх}} \Pi_A$, $N_{\text{Аисх}} = N_R / x$), затраты на изготовление реактора зависят от его объема, в конечном случае зависят от степени превращения в реакторе ($v_p \Pi_p$, $v_p = V_0 \tau$, $\tau = f(x)$).

Общие затраты на получение заданного количества продукта R можно выразить как функцию степени превращения в реакторе

$$\text{Затраты} = (N_R / x) \Pi_A + V_0 \tau \Pi_p,$$

где $\tau = f(x)$, а функция $f(x)$ зависит от типа реактора и кинетического уравнения, которое описывает данное химическое превращение.

Графическая зависимость представлена на рис. 4.15.

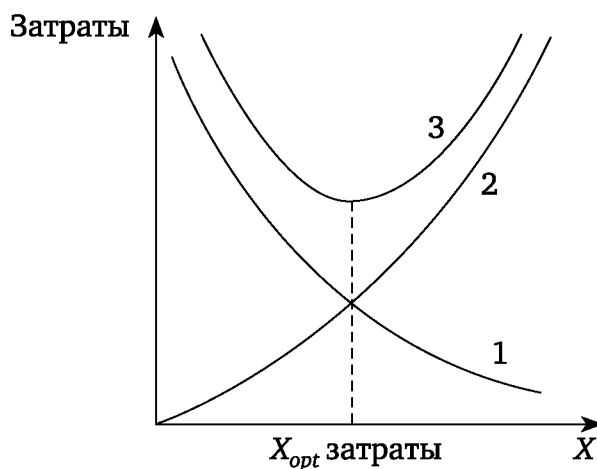


Рис. 4.15. Графическая зависимость затрат от степени превращения вещества A :

1 — затраты на сырье; 2 — затраты на реактор; 3 — суммарные затраты

Для определения минимальных затрат необходимо взять производную по степени превращения от общих затрат, приравнять ее к нулю и определить степень превращения вещества A .

В системе смеситель, реактор, фракционный делитель степень превращения исходного вещества равна 100% и затраты на сырье не зависят от степени превращения вещества в реакторе. Затраты на реактор остаются аналогичными, как и для единичного реактора. Затраты на фракционный делитель зависят от количества отделяемого непрореагировавшего исходного вещества $V_0 C_{A0}(1 - x)\Pi_{\text{дел}}$, т.е. от степени превращения вещества в реакторе.

Составив уравнение материального баланса для смесителя и решив его, можно заключить, что $V_0 = V_{\text{исх}} / x$.

Общие затраты на получение заданного количества продукта R можно выразить следующим образом:

$$\text{Затраты} = N_{\text{Аисх}}\Pi_A + V_0\tau\Pi_p + [V_{\text{исх}}C_{A0}(1 - x)\Pi_{\text{дел}}] / x.$$

Графическая зависимость представлена на рис. 4.16.

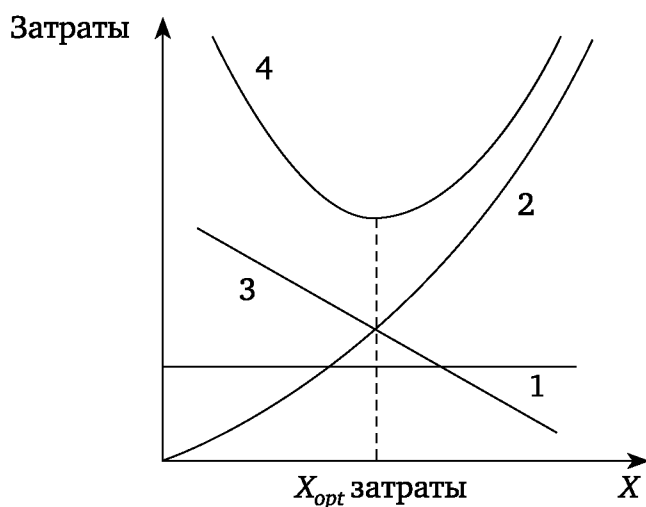


Рис. 4.16. Графическая зависимость затрат от степени превращения вещества А:

1 — затраты на сырье; 2 — затраты на реактор;
3 — затраты на разделение; 4 — суммарные затраты

Для определения минимальных затрат необходимо взять производную по степени превращения от общих затрат, приравнять ее к нулю и определить степень превращения вещества А.

Примеры

Пример 4.12

Установка производит (см. рис. 4.12) 3,6 кмоль/ч продукта R по реакции второго порядка $2A \rightarrow R$ с константой скорости, равной 1,2 л/(моль · с). Концентрация вещества А в исходном потоке равна 0,5 моль/л. Стоимость исходного вещества А составляет 120 руб/кмоль. Процесс проводится в реакторе вытеснения, стоимость обслуживания которого равна 0,08 руб/(м³ · с). После реактора смесь разделяется на продукт и исходное вещество А с концентрацией, равной 0,5 моль/л, которое возвращается в реактор. Стоимость процесса разделения выра-

жается через стоимость возвращаемого вещества A , цена которого, естественно, ниже первоначальной и равной 75 руб/кмоль.

Определить степень превращения вещества A в реакторе, соответствующую минимальным затратам на производство заданного количества продукта, объем реактора вытеснения и себестоимость продукта R .

Решение

Себестоимость продукта R состоит из затрат на исходное вещество A , которое необходимо для получения заданного количества продукта R , затрат на оборудование и его обслуживание, а также затрат на делительную установку и ее обслуживание, которая выражается стоимостью возвращаемого вещества A и отнесение суммы всех затрат на производительность по продукту.

В установках с фракционным рециклом количество продукта R , получаемого в установке, эквивалентно количеству исходного вещества A , подаваемого в установку, и не зависит от степени превращения вещества A . В данном примере количество вещества A , необходимое для получения заданного количества вещества R , определится формулой $N_{A0} = N_R(v_A / v_R)$. Его стоимость определится как произведение количества вещества A на цену вещества A .

Стоимость реактора и его обслуживание определится как произведение объема реактора на стоимость его обслуживания, причем объем реактора зависит от степени превращения вещества A .

Объем реактора вытеснения для данного типа реакций выражается уравнением

$$v_p = \frac{V_0 \cdot C_{A0} \cdot x_A}{2k \cdot C_{A0}^2 (1 - x_A)}, \text{ но } V_0 C_{A0} x_A = 2N_R.$$

Стоимость разделительной установки определится как произведение количества возвращаемого вещества A и его возвратной цены. Количество возвращаемого вещества A определится из уравнения материального баланса для делителя по веществу A

$$V_0 C_A = V_{\text{рец}} C_{\text{Арец}} \text{ или } V_0 C_{A0} (1 - x_A) = V_{\text{рец}} C_{\text{Арец}}, \text{ но } V_0 C_{A0} x_A = 2N_R$$

и, следовательно, $V_{\text{рец}} C_{\text{Арец}} = (2N_R / x_A) \cdot (1 - x_A)$.

Таким образом, общие затраты на получение продукта R выразятся следующим образом:

$$2N_R \cdot \Pi_{A0} + \frac{2N_R}{2k \cdot C_{A0}^2 (1 - x_A)} \cdot \Pi_p + \frac{2N_R}{x_A} \cdot (1 - x_A) \cdot \Pi_{\text{Арец}}.$$

Чтобы определить оптимальную степень превращения, необходимо взять производную данного выражения по x и приравнять ее к нулю.

Таким образом, получим уравнение

$$\frac{N_R \cdot k \cdot C_{A0}^2}{(k \cdot C_{A0}^2 (1 - x_A))^2} \cdot \Pi_\delta - \frac{2N_R}{(x_A)^2} \cdot \Pi_{\text{Арец}} = 0.$$

Решая это уравнение относительно x_A получаем $x_A = 0,96$.
Оптимальный объем реактора равен

$$v_p = \frac{2 \cdot N_R}{2k \cdot C_{A0}^2 \cdot (1 - x_A)} = \frac{2 \cdot 1}{2 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 0,5^2 \cdot 0,04} = 83 \text{ л.}$$

Себестоимость продукта R равна

$$\begin{aligned} \frac{S}{N_R} &= \frac{2N_R \cdot \Pi_{A0} + \frac{2N_R \cdot \Pi_p}{kC_{A0}^2(1-x)} + \frac{2N_R \cdot \Pi_{\text{Арещ}}}{x}(1-x)}{N_R} = \\ &= \frac{2 \cdot 1 \cdot 10^{-3} \cdot 120 + \frac{2 \cdot 1 \cdot 10^{-3} \cdot 0,08}{1,2 \cdot 0,5^2(1-0,96)} + \frac{2 \cdot 1 \cdot 10^{-3} \cdot 75}{0,96}(1-0,96)}{1 \cdot 10^{-3}} = \\ &= 259,58 \text{ руб/кмоль.} \end{aligned}$$

Пример 4.13

Требуется получить $4,2 \cdot 10^{-3}$ кмоль/с продукта R по реакции $A \rightarrow R$ с константой скорости $0,29 \text{ с}^{-1}$. Концентрация вещества A в исходном потоке равна 4 кмоль/м^3 . Стоимость исходного вещества A составляет 450 руб/кмоль . Процесс осуществляется в проточном реакторе смешения, стоимость обслуживания которого равна $0,35 \text{ руб/(л} \cdot \text{с)}$, а обслуживание разделительной установки оценивается стоимостью возвратного вещества A и равно $180 \text{ руб/кмоль } A$. Концентрация вещества A в рецикле равна 4 кмоль/м^3 .

Сравнить эффективный режим работы единичного реактора смешения и себестоимость продукта R с эффективным режимом работы данного реактора, находящегося в системе, состоящей из смесителя, реактора и делителя (рис. 4.13), в котором продукт R полностью отделяется от непрореагировавшего исходного вещества A , которое направляется в смеситель и смешивается с исходным веществом A .

Решение

Эффективным режимом работы реактора считается тот режим, в котором себестоимость продукции как функция степени превращения исходного вещества будет минимальной. Найдя минимальное значение себестоимости, можно определить степень превращения исходного вещества, соответствующую минимальной себестоимости, и провести окончательные расчеты.

Рассчитываем режим единичного реактора.

Затраты на сырье выразятся следующим образом:

$$N_{A0}g\Pi_A = \frac{N_R}{x_A}g\Pi_A.$$

Затраты на реактор найдем из следующего выражения:

$$v_p \cdot \Pi_p = V_0 \cdot \tau \cdot \Pi_p = \frac{V_0 C_{A0} x_A}{k C_{A0} (1 - x_A)} \cdot \Pi_p = \frac{N_R \cdot \Pi_p}{k C_{A0} (1 - x_A)}.$$

Значение себестоимости выражаем как отношение суммы затрат на производительность и, проведя сокращения, получаем

$$\text{Себестоимость} = \frac{\Pi_A}{x_A} + \frac{\Pi_p}{k \cdot C_{A0}(1 - x_A)}.$$

Взяв производную данной функции по x и приравняв ее к нулю, можно определить степень превращения, оптимальную себестоимость и объем реактора смешения. Расчеты дают следующие значения:

$$x_A = 0,72, \text{ себестоимость продукта } 628,35 \text{ руб/кмоль } R, v_{\text{рис}} = 9,3 \text{ л.}$$

Рассчитываем оптимальный режим работы реактора в системе (рис. 4.13).

В данном случае затраты на сырье не зависят от степени превращения в реакторе т. к. $N_{\text{Аисх}} = V_{\text{исх}} C_{\text{Аисх}} = N_R$ и определяются произведением $N_R \Pi_A$.

Затраты на реактор не изменятся, но степень превращения вещества A будет, меньше чем в единичном реакторе, т. к. объемный поток на входе в реактор будет больше и условное время пребывания в реакторе реакционной смеси будет меньше. Однако выражение затрат на реактор остается аналогичным

$$\frac{V_0 C_{A0} x_A}{k C_{A0} (1 - x)} \cdot \Pi_{\delta},$$

$$\text{где } V_0 = V_{\text{исх}} + V_{\text{реп}}.$$

Запишем уравнение материального баланса для смесителя

$$V_{\text{исх}} C_{\text{Аисх}} + V_{\text{реп}} C_{\text{Ареп}} = V_0 C_{A0},$$

согласно условию задачи $C_{\text{Аисх}} = C_{\text{Ареп}} = C_{A0}$.

Количество вещества в рецикле равно количеству непрореагировавшего вещества A

$$V_{\text{реп}} C_{\text{Ареп}} = V_0 C_{A0} (1 - x_A).$$

Уравнение материального баланса смесителя будет иметь вид

$$V_{\text{исх}} C_{\text{Аисх}} + V_0 C_{A0} (1 - x_A) = V_0 C_{A0}.$$

Выразим из этого баланса поток вещества после смесителя на входе в реактор

$$V_0 = \frac{V_{\text{исх}}}{\delta}.$$

Запишем затраты на реактор

$$\frac{V_{\text{исх}}}{x} \frac{C_{A0} x_A}{k C_{A0} (1 - x)} \Pi_p = \frac{V_{\text{исх}} C_{A0}}{k C_{A0} (1 - x)} \Pi_p = \frac{N_R}{k C_{A0} (1 - x)} \Pi_p.$$

Поскольку по условию задачи затраты на изготовление и обслуживание делительной установки выражаются через стоимость возвращаемого вещества A , необходимо рассчитать его количество и выразить как функцию степени превращения в реакторе

$$(V_{\text{исх}}/x)CA_0(1-x_A) = V_{\text{реп}} \cdot C_{A \text{ реп}}, \text{ но } V_{\text{исх}} \cdot C_{A_0} = N_R,$$

и, следовательно, $V_{\text{реп}} C_{A \text{ реп}} = (N_R / x_A)(1 - x_A)$.

Таким образом затраты на делительную установку равны

$$(N_R / x_A)(1 - x_A)C_{A \text{ реп}}.$$

Сложив все затраты и разделив их на производительность, получим выражение себестоимости как функцию степени превращения в реакторе.

$$\text{Себестоимость} = C_A + \frac{C_p}{k \cdot C_{A_0}(1 - x_A)} + \frac{C_{A \text{ реп}}}{x_A}(1 - x_A).$$

Взяв производную данной функции по x и приравняв ее к нулю, можно определить степень превращения в реакторе и оптимальную себестоимость. Расчеты дают следующие значения:

$$x_A = 0,6, \text{ себестоимость продукта } 577,75 \text{ руб/кмоль } R.$$

Задачи

4.3-1. В реакторе смешения проводится процесс описываемый параллельной реакцией $A \rightarrow R, A \rightarrow S$. Константы скоростей реакции равны $k_1 = 0,5 \text{ мин}^{-1}; k_2 = 0,3 \text{ мин}^{-1}$. Реактор объемом 20 л. В реактор подается 1,32 кмоль вещества A в час. Концентрация вещества A на входе в реактор равна 2,2 моль/л. Цена вещества A — 45 руб/моль. Цена обслуживания реактора — 1,2 руб/(л · мин). Сравнить степень превращения вещества A и себестоимость получаемого продукта R с себестоимостью продукта R , если данный реактор поместить в систему смеситель-реактор-делитель (рис. 4.13), в котором непрореагировавшее вещество A полностью отделяется и возвращается в реактор с концентрацией 2,2 моль/л. Цена обслуживания делителя выражается через стоимость возвратного вещества A и равна 12 руб/моль.

4.3-2. В реакторе смешения проводится процесс, описываемый реакцией первого порядка $2A \rightarrow R$ с константой скорости, равной $0,1 \text{ мин}^{-1}$. Реактор объемом 200 л. В реактор подается 1,5 кмоль вещества A в час. Концентрация вещества A на входе в реактор равна 2,5 моль/л. Цена вещества A — 30 руб/моль. Цена обслуживания реактора — 0,8 руб/(л · мин). Сравнить степень превращения вещества A и себестоимость получаемого продукта R со степенью превращения вещества A и себестоимостью продукта R , если данный реактор поместить в систему смеситель-реактор-делитель (рис. 4.13), в котором непроре-

агировавшее вещество A полностью отделяется и возвращается в реактор с концентрацией 2,5 моль/л. Цена обслуживания делителя выражается через стоимость возвратного вещества A и равна 10 руб/моль.

4.3-3. В реакторе вытеснения проводится процесс, описываемый реакцией второго порядка $2A = R$ с константой скорости, равной 0,3 л/(моль · мин). Реактор объемом 15 л. В реактор подается 1,2 кмоль вещества A в час. Концентрация вещества A на входе в реактор равна 2 моль/л. Цена вещества A — 50 руб/моль. Цена обслуживания реактора — 0,8 руб/(л · мин). Сравнить степень превращения вещества A и себестоимость получаемого продукта R со степенью превращения вещества A и себестоимостью продукта R , если данный реактор поместить в систему смеситель-реактор-делитель (рис. 4.12), в котором непрореагировавшее вещество A полностью отделяется и возвращается в реактор с концентрацией 2 моль/л. Цена обслуживания делителя выражается через стоимость возвратного вещества A и равна 20 руб/моль.

4.3-4. Жидкофазный процесс, описываемый реакцией второго порядка $A = 2R$ с константой скорости, равной 0,01 л/(моль · с), может проводиться в реакторе вытеснения, в котором достигается 75%-ная степень превращения вещества A . Исходный раствор вещества A имеет концентрацию 2 моль/л. Цена обслуживания реактора составляет 18 руб/(мин · л). Требуется получать 3 кмоль продукта R в час. Цена исходного вещества A составляет 30 руб/моль. Сравнить себестоимость получаемого продукта R с себестоимостью продукта R , если данный реактор поместить в систему смеситель-реактор-делитель (рис. 4.12), в котором непрореагировавшее вещество A полностью отделяется и возвращается в реактор с концентрацией 2 моль/л. Стоимость делителя и цена его обслуживания выражаются через цену возвращаемого вещества A , равную 12 руб/моль.

4.3-5. Установка, состоящая из смесителя, реактора вытеснения и делителя (рис. 4.12), производит $3,5 \cdot 10^{-3}$ кмоль/с продукта R по реакции второго порядка $A \rightarrow 2R$. Константа скорости реакции $k_1 = 0,4$ л/(моль · мин). Концентрация вещества A в исходном потоке равна 0,5 моль/л. Стоимость исходного вещества A составляет 3000 руб/кмоль. Стоимость обслуживания реактора — 1 руб/(м³ · с). После реактора смесь разделяется на продукт и исходное вещество A с концентрацией, равной 0,5 моль/л, которое возвращается в реактор. Стоимость процесса разделения выражается через стоимость возвращаемого вещества A , равную 800 руб/кмоль. Определить степень превращения вещества A в реакторе, объем реактора вытеснения и оптимальную себестоимость продукта R .

4.3-6. Жидкофазный процесс, описываемый реакцией типа $2A = R$, с константой скорости, равной $2,4$ м³/(кмоль · мин⁻¹) осуществляется в установке, состоящей из реактора вытеснения и делителя (рис. 4.12). Исходный раствор вещества A имеет концентрацию 1,8 моль/л. После реактора смесь разделяется на продукт и исходное вещество A с кон-

центрацией, равной 1,8 моль/л, которое возвращается в реактор. Цена исходного вещества A составляет 30 руб/моль, а цена обслуживания реактора составляет 18 руб/(мин · л). Стоимость делителя и цена его обслуживания выражаются через цену возвращаемого вещества A , равную 12 руб/моль. Производительность установки по продукту R составляет 1,5 кмоль/ч. Определить степень превращения вещества A в реакторе, объем реактора вытеснения, объем рецикла, при которых обеспечиваются минимальные затраты на осуществление данного процесса.

4.3-7. При проведении обратимой реакции первого порядка $A \rightleftharpoons R$ с константой скорости, равной $4,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, и константой равновесия 5,5 необходимо получать $4,5 \cdot 10^{-4}$ кмоль/с продукта R . Для проведения процесса может быть использован единичный реактор смешения либо реактор смешения на схеме с фракционным рециклом (рис. 4.13). Стоимость исходного вещества A составляет 640 руб/кмоль, производственные затраты на обслуживание реактора равны 8,4 руб/(м³ · с), а обслуживание разделительной установки оценивается стоимостью возвратного вещества A и равно 140 руб/кмоль A . Концентрация вещества A во входном потоке равна 0,2 моль/л. Делительная установка полностью выделяет продукт, концентрация вещества A в рецикле равна 0,2 моль/л. Определить объемы реакторов для предлагаемых двух вариантов, объемную скорость подачи исходной смеси и степени превращения вещества A , при которых обеспечиваются минимальные затраты на осуществление данного процесса.

4.3-8. Требуется получать $4,2 \cdot 10^{-3}$ кмоль/с продукта R по реакции $A \rightarrow 2R$ с константой скорости $7,9 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Концентрация вещества A в потоке равна 2 кмоль/м³. Стоимость исходного вещества A составляет 450 руб/кмоль. Процесс осуществляется в проточном реакторе смешения, стоимость обслуживания которого равна 1,6 руб/(м³ · с). Определить степень превращения, объем реактора и объемный поток вещества A , соответствующие минимальной себестоимости продукта, объем реактора и объемный поток вещества A .

4.3-9. Требуется получать $4,2 \cdot 10^{-3}$ кмоль/с продукта R по реакции $A \rightarrow 2R$ с константой скорости $7,9 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Концентрация вещества A в потоке равна 4 кмоль/м³. Стоимость исходного вещества A составляет 450 руб/кмоль. Процесс осуществляется в проточном реакторе смешения, стоимость обслуживания которого равна $3,5 \cdot 10^{-2}$ руб/(м³ · с), с делителем (рис. 4.13), где непрореагировавшее вещество A полностью отделяется от продукта и возвращается в реактор с концентрацией, равной концентрации вещества A в исходном потоке. Затраты на обслуживание делителя выражаются стоимостью возвращаемого вещества A , которая составляет 210 руб/кмоль. Определить степень превращения, объем реактора, объемный поток вещества A , при которых обеспечиваются минимальные производственные затраты.

4.3-10. Установка (рис. 4.12) производит 3,6 кмоль/ч продукта R по реакции типа $2A \rightarrow R$ с константой скорости равной 0,6 л/(моль · с).

Концентрация вещества А в исходном потоке равна 1,2 моль/л. Стоимость исходного вещества А составляет 120 руб/кмоль. Процесс проводится в реакторе вытеснения, стоимость обслуживания которого равна 0,8 руб/(м³ · с). После реактора смесь разделяется на продукт и исходное вещество А с концентрацией, равной 1,2 моль/л, возвращается в реактор. Стоимость процесса разделения выражается через стоимость возвращаемого вещества А, равную 75 руб/кмоль. Определить степень превращения вещества А в реакторе, объем реактора вытеснения, обеспечивающие минимальную себестоимость продукта R.

4.3-11. Установка (рис. 4.13) производит 3,6 кмоль/час продукта R по реакции типа $2A \rightarrow R$ с константой скорости равной 1,2 с⁻¹. Концентрация вещества А в исходном потоке равна 0,5 моль/л. Стоимость исходного вещества А составляет 120 руб/кмоль. Процесс проводится в реакторе вытеснения, стоимость обслуживания которого равна 0,8 руб/(м³ · с). После реактора смесь разделяется на продукт и исходное вещество А с концентрацией, равной 0,5 моль/л, которое возвращается в реактор. Стоимость процесса разделения выражается через стоимость возвращаемого вещества А, равную 75 руб/кмоль. Определить степень превращения вещества А в реакторе, объем реактора вытеснения, обеспечивающие минимальную себестоимость продукта R.

4.3-12. Установка (рис. 4.13) производит 5,4 кмоль/ч продукта R по реакции типа $A \rightarrow R$ с константой скорости, равной 0,28 с⁻¹. Концентрация вещества А в исходном потоке равна 0,5 моль/л. Стоимость исходного вещества А составляет 30 руб/моль. Процесс проводится в реакторе смешения, стоимость обслуживания которого равна 0,35 руб/(л · с). После реактора смесь разделяется на продукт и исходное вещество А с концентрацией, равной 0,5 моль/л, которое возвращается в реактор. Стоимость процесса разделения выражается через стоимость возвращаемого вещества А, равную 10,3 руб/моль. Определить степень превращения вещества А в реакторе, объем реактора смешения и минимальную себестоимость продукта R.

4.3-13. Установка (рис. 4.12) производит 3,6 кмоль/ч продукта R по реакции типа $2A \rightarrow R$ с константой скорости, равной 0,6 л/(моль · с). Концентрация вещества А в исходном потоке равна 0,8 моль/л. Стоимость исходного вещества А составляет 120 руб/кмоль. Процесс проводится в реакторе вытеснения, стоимость обслуживания которого равна 0,04 руб/(л · с). После реактора смесь разделяется на продукт и исходное вещество А с концентрацией, равной 0,8 моль/л, которое возвращается в реактор. Стоимость процесса разделения выражается через стоимость возвращаемого вещества А, равную 75 руб/кмоль. Определить степень превращения вещества А в реакторе и объем реактора вытеснения, обеспечивающие минимальную себестоимость продукта R.

4.3-14. Жидкофазный процесс, описываемый реакцией второго порядка $2A = R$ с константой скорости, равной 2,4 л/(моль · мин), осуществляется в установке, состоящей из реактора вытеснения и делителя (рис. 4.12). Цена исходного вещества А составляет 30 руб/моль,

а цена обслуживания реактора составляет 1,8 руб/(мин · л). Стоимость делителя и цена его обслуживания выражаются через цену возвращаемого вещества A , равную 6 руб/моль. Производительность установки по продукту R составляет 1,5 кмоль/ч. Исходный раствор вещества A имеет концентрацию 2 моль/л. Концентрация вещества A в возвратном потоке равна концентрации в исходном потоке. Определить степень превращения вещества A в реакторе и объем реактора вытеснения, обеспечивающие минимальную себестоимость продукта R .

4.3-15. Жидкофазный процесс, описываемый реакцией первого порядка $A \rightarrow R \rightarrow S$ с константами скоростей $k_1 = 0,5 \text{ мин}^{-1}$ и $k_2 = 0,2 \text{ мин}^{-1}$, осуществляется в установке, состоящей из реактора вытеснения и делителя (рис. 4.17). Установка перерабатывает 1,8 кмоль вещества A в час. Концентрация вещества A в исходном потоке и рецикле равна 1,5 моль/л. Цена исходного вещества A составляет 35 руб/моль, а цена обслуживания реактора составляет 0,75 руб/(мин · л). Стоимость первого делителя и цена его обслуживания выражаются через цену возвращаемого вещества A , равную 15 руб/моль. Стоимость выделения продукта R во втором делителе равна 0,8 руб/моль. Определить степень превращения вещества A в реакторе, объем реактора вытеснения и минимальную себестоимость продукта R .

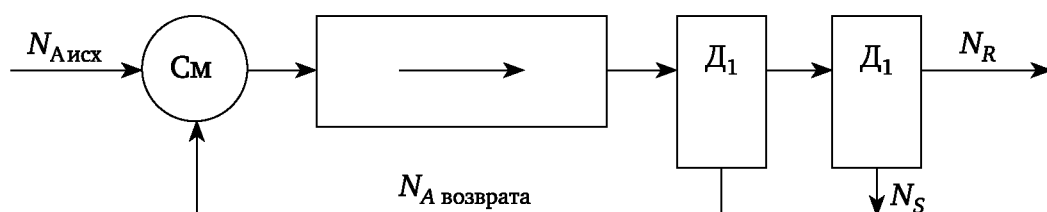


Рис. 4.17

4.3-16. Требуется получать $4,2 \cdot 10^{-3}$ кмоль/с продукта R по реакции $A \rightarrow 2 R$ с константой скорости $7,9 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Концентрация вещества A в потоке равна 4 кмоль/м³. Стоимость исходного вещества A составляет 45 руб/моль. Процесс осуществляется в проточном реакторе смешения, стоимость обслуживания которого равна 0,18 руб/(л · с). Определить степень превращения вещества A , объем реактора смешения и минимальную себестоимость продукта R .

4.3-17. Установка (рис. 4.13) производит 3,6 кмоль/ч продукта R по реакции первого порядка типа $A \rightarrow R$ с константой скорости, равной $0,02 \text{ с}^{-1}$. Концентрация вещества A в исходном потоке равна 2 моль/л. Стоимость исходного вещества A составляет 180 руб/кмоль. Процесс проводится в реакторе смешения, стоимость обслуживания которого равна 0,08 руб/(л · с). После реактора смесь разделяется на продукт и исходное вещество A с концентрацией, равной 2 моль/л, которое возвращается в реактор. Стоимость процесса разделения выражается через стоимость возвращаемого вещества A , равную 60 руб/кмоль. Определить степень превращения вещества A в реакторе и объем реактора смешения, обеспечивающие минимальную себестоимость продукта R .

4.3-18. Установка, состоящая из смесителя, реактора смешения и делителя (рис. 4.13) производит $3,5 \cdot 10^{-3}$ кмоль/с продукта R по реакции первого порядка $A \rightarrow R$. Константа скорости реакции $k = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Концентрация вещества A в исходном потоке равна 0,2 моль/л. Стоимость исходного вещества A составляет 300 руб/кмоль. Процесс проводится в реакторе смешения, стоимость обслуживания которого равна $3,5 \cdot 10^{-3}$ руб/(м³ · с). После реактора смесь разделяется на продукт и исходное вещество A с концентрацией, равной 0,2 моль/л, которое возвращается в реактор. Стоимость процесса разделения выражается через стоимость возвращаемого вещества A , равную 75 руб/кмоль. Определить степень превращения вещества A в реакторе, объем реактора вытеснения и оптимальную себестоимость продукта.

4.3-19. Жидкофазный процесс, описываемый реакцией первого порядка $2A = R$ с константой скорости, равной $0,3 \text{ мин}^{-1}$, осуществляется в установке, состоящей из реактора смешения и делителя (рис. 4.13). Цена исходного вещества A составляет 30 руб/моль, а цена обслуживания реактора — 0,4 руб/(мин · л). Стоимость делителя и цена его обслуживания выражаются через цену возвращаемого вещества A , равную 12 руб/моль. Производительность установки по исходному веществу A составляет 3 кмоль/ч. Концентрация вещества A в исходном потоке и в рецикле равна 0,8 моль/л. Определить степень превращения вещества A , объем реактора смешения, объемный расход рецикла, обеспечивающие минимальную себестоимость продукта R .

4.3-20. В реакторе вытеснения проводится процесс, описываемый реакцией второго порядка $A = R$ с константой скорости, равной $0,3 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$. Реактор объемом 16 л. В реактор подается 1,2 кмоль вещества A в час. Концентрация вещества A на входе в реактор равна 5 моль/л. Цена вещества A — 50 руб/моль. Цена обслуживания реактора равна 0,8 руб/(л · мин). Сравнить степень превращения вещества A и себестоимость продукта R , получаемого в единичном реакторе, со степенью превращения вещества A и себестоимостью продукта R , если данный реактор поместить в систему смеситель-реактор-делиитель (рис. 4.12), в котором непрореагировавшее вещество A полностью отделяется и возвращается в реактор с концентрацией 5 моль/л. Цена обслуживания делителя выражается через стоимость возвратного вещества A и равна 10 руб/моль.

Глава 5

МАТЕРИАЛЬНЫЙ И ТЕПЛОВОЙ БАЛАНСЫ ЭЛЕМЕНТОВ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ И ХТС В ЦЕЛОМ

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

Материальный баланс

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

$$\sum_j^B G_{j,\text{вх}} = \sum_k^{\Pi} G_{k,\text{вых}}, \quad (5.1)$$

где B — количество входных и Π — выходных потоков; j, k — их нумерация.

Кроме баланса по всем веществам используют баланс по отдельным компонентам. Для i -го вещества

$$G_{i,\text{вх}} + \Delta G_{i,\text{ист}} = G_{i,\text{вых}}, \quad (5.2)$$

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

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

Если в элементе происходит ряд превращений вещества, то

$$\Delta G_{i,\text{ист}} = \sum_r^R \Delta G_{ir}, \quad (5.3)$$

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

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

$$\Sigma q^{\text{вх}} + \Sigma q^{\text{ист}} = \Sigma q^{\text{вых}}, \quad (5.4)$$

где $\Sigma q^{\text{вх}}$ и $\Sigma q^{\text{вых}}$ — тепло или энергия, вносимые с реагентами и выносимые с продуктами, остатками сырья, включая потери; $\Sigma q^{\text{ист}}$ — энергия источников — тепло протекающих химических реакций и физических процессов (испарение и конденсация, растворение и десорбция, сжатие и расширение и др.).

Изменение химического состава реагирующей смеси описывается стехиометрическими уравнениями, которые показывают, в каких соотношениях вещества вступают в реакцию и определяют количественные изменения состава реакционной смеси (см. гл. 2, раздел 2.1).

Сложная реакция будет представлена несколькими стехиометрическими уравнениями (см. 2.6). Их называют *частными реакциями*.

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,

$$\begin{array}{l|l} A + B = R & x_1 \\ A + C = S & x_2 \\ \hline x = x_1 + x_2 \end{array} \quad (5.5)$$

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

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

$$N_i = N_{i0} \pm \sum_j^R \frac{v_{ij}}{v_{Aj}} N_{A0} x_{Aj}, \quad (5.6)$$

где v_{ij} — стехиометрический коэффициент i -го вещества в j -й реакции.

Зная количества компонентов N_i , рассчитывают их мольные доли

$$C_i = \frac{N_i}{\sum_{k=0}^B N_{k0}}. \quad (5.7)$$

Для реакции, протекающей без изменения объема реакционной смеси,

$$C_i = C_{i0} \pm \sum_j^R \frac{v_{ij}}{v_{Aj}} C_{A0} x_{Aj}. \quad (5.8)$$

Для сложных реакций вводятся следующие показатели.

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

$$E_R = \frac{\frac{v_A}{v_R}(N_R - N_{R0})}{N_{A0}}. \quad (5.9)$$

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 S_R по продукту R составит

$$S_R = \frac{\frac{v_A}{v_R}(N_R - N_{R0})}{N_{A0} - N_A}. \quad (5.10)$$

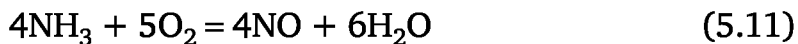
В примере (5.5) $S_R = x_1 / x$.

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

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

Многостадийные превращения. В ряде случаев необходимо получить материальный баланс подсистемы и даже ХТС в целом, где протекают 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 (5.12).

Таким образом, образование азотной кислоты представлено стехиометрическими уравнениями (5.11—5.13). 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 и без учета потерь.

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 K_p , связанная с равновесными концентрациями веществ уравнением равновесия

$$K_p = \left(\frac{C_R^{V_R} C_S^{V_S}}{C_A^{V_A} C_B^{V_B}} \right)_{\text{равн}}. \quad (5.15)$$

Концентрации компонентов можно записать в виде их зависимости от степени превращения, используя уравнения (5.6) или (5.7). Подставим их в (5.15), находим значения равновесной степени превращения x_p и затем из тех же уравнений (5.6) или (5.7) — равновесные концентрации всех компонентов.

Тепловой баланс при химическом превращении

Количество тепла, выделившееся или поглощенное при протекании реакции, определяется *тепловым эффектом реакции* Q_p или *изменением энтальпии реакции* ΔH_p , причем $Q_p = -\Delta H_p$. Тепло химической реакции рассчитывают, исходя из термохимического уравнения, в котором Q_p является тепловым эффектом реакции,

$$v_A A + v_B B + \dots = v_R R + v_S S + \dots + Q_p. \quad (5.16)$$

В технической и научной литературе тепловой эффект Q_p обычно отнесен к стехиометрии реакции. Тогда расчет общего количества тепла $q_{\text{ист}}$ в простой реакции

$$q_{\text{ист}} = Q_p \frac{N_{A0} - N_A}{v_A} = Q_p \frac{N_{B0} - N_B}{v_B} = Q_p \frac{N_R - N_{R0}}{v_R} = \dots = Q_p \frac{\Delta N_i}{v_i}, \quad (5.17)$$

где ΔN_i — количество прореагировавшего исходного вещества или образовавшегося продукта.

Если задана степень превращения вещества A, величина источника тепла $q_{\text{ист}}$ от химической реакции будет равна

$$\text{для простой реакции } q_{\text{ист}} = (Q_p / v_A) / N_{A0} x_A; \quad (5.18)$$

$$\text{для сложной реакции } \Sigma q_{\text{ист}} = \Sigma (Q_{pj} / v_{Aj}) / N_{A0} x_{Aj}. \quad (5.19)$$

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

$$q_{\text{ист}} = \Delta G_i Q_{\text{фп}}, \tag{5.20}$$

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

Изменение температуры потока ΔT вследствие протекания химического превращения рассчитывается по формуле

$$\Delta T = \frac{q_{\text{ист}}}{GC_p}, \tag{5.21}$$

где G — масса потока; C_p — его теплоемкость массовая.

Форма представления материального и теплового балансов

Результаты расчета материального баланса записывают в виде таблицы, общий вид которой представлен ниже.

Таблица 5.1

Таблица материального баланса

Приход (вход)				Расход (выход)			
Вещество	кг/ч	м³/ч	%	Вещество	кг/ч	м³/ч	%
A				A (остаток)			
B				B (остаток)			
C				R			
Итого	√		100	S			
				Итого	√		100

Исходя из условия сохранения массы, цифры в позициях, отмеченных знаком √, должны совпадать. Однако из-за ошибки вычислений и округления полученных результатов эти данные могут отличаться на некоторую величину, относительная величина которой незначительна (см. гл. 1.3).

Таблица теплового баланса имеет вид, аналогичный таблице материального баланса.

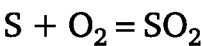
Примеры расчетов

Пример 5.1

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 размерностях кг/ч и м³/ч.

Решение

Процесс описывается уравнением



Масса серы окисленной до SO₂

$$G_S^{ок} = G_S x_S = 2375 \text{ кг/ч.}$$

Масса серы не окисленной

$$G_S(1 - x_S) = 125 \text{ кг/ч.}$$

Израсходовано кислорода на окисление

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

Поступило с учетом избытка

$$1663\alpha = 2495 \text{ м}^3$$

или

$$2495 M_{O_2} / 22,4 = 3564 \text{ кг/ч.}$$

Поступило азота с кислородом

$$2495 \cdot 79 / 21 = 9380 \text{ м}^3/\text{ч}$$

или

$$9380 \cdot M_{N_2} / 22,4 = 11\,700 \text{ кг/ч.}$$

Образовалось SO₂ по реакции

$$2375 \cdot M_{SO_2} / M_S = 4750 \text{ кг/ч}$$

или

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

Осталось неизрасходованного кислорода

$$1663(\alpha - 1) = 832 \text{ м}^3/\text{ч}$$

или

$$831 M_{O_2} / 22,4 = 1189 \text{ кг/ч.}$$

Результаты представлены в табл. 5.2.

Таблица 5.2

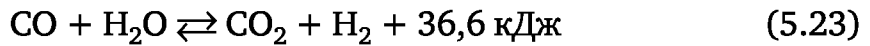
Материальный баланс процесса сжигания серы

Приход			Расход		
Вещество	Количество		Вещество	Количество	
	кг/ч	м ³ /ч		кг/ч	м ³ /ч
S	2500	—	S	125	—
O ₂	3564	2495	SO ₂	4750	1663

Приход			Расход		
Вещество	Количество		Вещество	Количество	
	кг/ч	м³/ч		кг/ч	м³/ч
N ₂	11 700	9380	O ₂	1189	832
			N ₂	11 700	9380
Итого	17 764	11 875	Итого	17 764	11 758

Пример 5.2

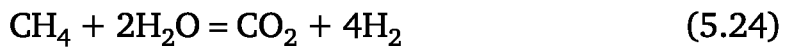
Составить материальный баланс в процессе получения водорода путем конверсии метана водяным паром, описываемой реакциями



Паров воды поступает (в кмоль) в 6 раз больше, чем метана, степень превращения метана $x = 0,98$, выход оксида углерода $E_{\text{CO}} = 0,96$. Расчет ввести на 1000 м³/ч водорода.

Решение

В данной системе стехиометрических уравнений обе реакции являются независимыми ($Y = 5 - 3 = 2$). Однако для облегчения расчетов и использования формулы (1.16) полезно реакцию (5.23) заменить брутто-реакцией (5.24), которая получается путем суммирования реакций (5.22) и (5.23),



Реакции (5.22) и (5.23) 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 по разности 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 (5.16).

Исходное количество метана

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

Исходное количество водяных паров

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

Количество полученного монооксида углерода

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

Количество полученного диоксида углерода

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

Количество оставшихся водяных паров

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

Данные расчета материального баланса сведем в табл. 5.3.

Таблица 5.3

Материальный баланс паровой конверсии метана

Приход			Расход		
Вещество	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	2702,4	Итого	1869,8	3026,9

Пример 5.3

Составить тепловой баланс производства кетена путем пиролиза ацетона и рассчитать количество топлива — природного газа (98% (об.) метана + 2% (об.) азота), необходимого для поддержания теплового режима процесса. Производительность по кетену 1000 кг/ч, температура пиролиза 800°C, степень превращения ацетона в кетен $x = 0,25$.

Химическая реакция получения кетена



Ацетон поступает в процесс в жидком виде при температуре $T_{\text{вх}} = 20^\circ\text{C}$. Теплота испарения ацетона $Q_{\text{исп}} = 553,5 \text{ кДж/кг}$, теплоемкость ацетона при 20°C $C_p^{\text{ац}} = 2,09 \text{ кДж/кг}^\circ\text{C}$, теплоемкость реакционной смеси $C_p^{\text{см}} = 2,26 \text{ кДж/кг}^\circ\text{C}$ при $t_p = 800^\circ\text{C}$, 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 тепла с потоком жидкого ацетона

$$q_{\text{вх}} = G_{\text{ац}} C_p^{\text{ац}} t_{\text{вх}} = 231 \text{ мДж/ч.}$$

Расход тепла
на испарение ацетона

$$q^{\text{исп}} = G_{\text{ац}} Q_{\text{исп}} = 3057 \text{ мДж/ч;}$$

с отходящими газами

$$q^{\text{вых}} = G_{\text{ац}} C_p^{\text{см}} t_p = 9987 \text{ мДж/ч;}$$

в эндотермической реакции

$$q^{\text{ист}} = G_{\text{ац}} Q_p 10^3 / M_{\text{ац}} = 7971 \text{ мДж/ч.}$$

Суммарный расход тепла $q_{\text{расх}} = 21\,015 \text{ мДж/ч}$. Дефицит тепла $q^{\text{деф}} = 20\,784 \text{ мДж/ч}$. Количество природного газа, необходимое для сжигания в зоне реакции, составит $N_{\text{CH}_4} = q^{\text{деф}} / Q_T = 23,4 \text{ кмоль/ч}$ или в пересчете на природный газ $N_{\text{CH}_4} 22,4 / x = 2097 \text{ м}^3/\text{ч}$. Расчеты сведены в табл. 5.4.

Таблица 5.4

Тепловой баланс процесса пиролиза

Приход, мДж/ч		Расход, мДж/ч	
С жидким ацетоном	231	На испарение ацетона	3057
Тепло горения природного газа	20 784	С отходящими газами	9987
		На химическую реакцию	7971
Итого	21 015	Итого	21 015

Пример 5.4

Какое количество растворов серной кислоты с концентрациями 92% (мас.) и 48% (мас.) по H_2SO_4 нужно смешать, чтобы получить 1000 кг 83%-ной H_2SO_4 ?

Решение

В этой задаче целесообразно составить балансы по всей массе веществ и по 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) $G_{92} \cdot 0,92 + G_{92} \cdot 0,48 = G_{83} \cdot 0,83$. После подстановки в эти уравнения исходных данных получим

$$G_{92} = 795,5 \text{ кг и } G_{48} = 204,5 \text{ кг.}$$

Задачи

5.1. Материальный баланс элементов ХТС без химического превращения

5.1-1. Сколько нужно взять растворов поваренной соли с концентрацией 310 г/л и 230 г/л, чтобы получить 250 л раствора с концентрацией 280 г/л.

5.1-2. В смеситель подается поток воздуха V_1 и поток кислорода V_2 . Выразить V_2 как функцию V_1 , чтобы концентрация кислорода в выходящем потоке V_3 была равной 27% (об.).

5.1-3. После разложения фосфорита 60%-ной серной кислотой образуется пульпа, содержащая $\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, H_3PO_4 и H_2O . Пульпа, содержащая 58% $\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 32,34% H_3PO_4 и 9,66% H_2O , в количестве 1000 кг/ч подается на фильтр, где отфильтровывается 78%-ная фосфорная кислота. Степень отфильтровывания кислоты составляет 80%. Влажность осадка составляет 12%. Составить материальный баланс фильтрации.

5.1-4. Отфильтрованная твердая фаза (задача 5.1-3) подается на фильтр, где происходит отмывка фосфорной кислоты водой. На выходе получаем 15%-ную фосфорную кислоту. Отмывается 96% фосфорной кислоты. Составить материальный баланс процесса отмывания фосфорной кислоты.

5.1-5. Фосфорная кислота после фильтрации пульпы (задача 5.1-3) и фосфорная кислота после отмывки ее от твердой фазы (задача 5.1-4) смешиваются. Составить уравнения материального баланса смесителя и определить процентный состав продукционной фосфорной кислоты.

5.1-6. На сушку подается 240 кг/ч твердый материал влажностью 11%. После сушки влажность становится равной 4%. Составить уравнения материального баланса по потокам и по компонентам потоков. Определить количество испаренной влаги.

5.1-7. Влажность 200 кг серного колчедана при хранении на воздухе изменилась с 3 до 6% (мас.). Составить уравнения материального баланса по потокам и по компонентам потоков. Как при этом изменилась масса колчедана?

5.1-8. Аккумуляторную кислоту (концентрация 92,5% по H_2SO_4) нужно разбавить водой до содержания в ней 38% H_2SO_4 . Сколько нужно взять воды для получения 180 кг разбавленной кислоты? Парциальное давление паров водв в воздухе $3,2 \cdot 10^3$ Па.

5.1-9. Сколько нужно взять купоросного масла (96% H_2SO_4) и серной кислоты с концентрацией 94% по H_2SO_4 , чтобы получить 2800 кг 83%-ной H_2SO_4 ?

5.1-10. Азотную кислоту с концентрацией 58% нужно разбавить водой до концентрации 46%. Сколько нужно взять воды, чтобы получить 2000 кг разбавленной кислоты?

5.1-11. Влажность 300 кг извести при хранении на воздухе изменилась с 2 до 5% (мас.). Как при этом изменилась масса извести?

5.2. Материальный и тепловой балансы элементов ХТС с химическим превращением

5.2-1. Составить уравнения материального баланса для ХТС конверсии метана водяным паром с целью получения стехиометрической азотно-водородной смеси для синтеза аммиака (рис. 5.1). Объем метана, подаваемого на конверсию V_j , мольное соотношения метана и водяного пара 1 : 3.

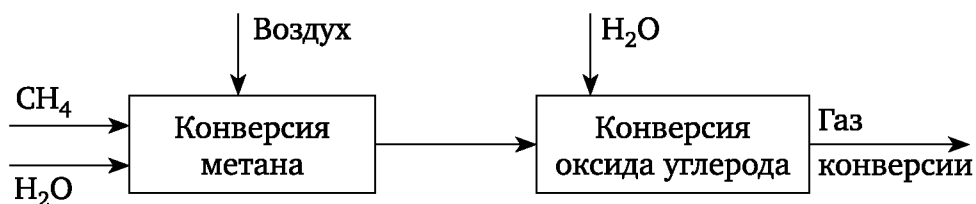
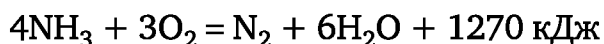
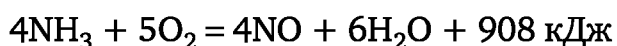


Рис. 5.1. Схема материальных потоков в процессе конверсии метана водяным паром

5.2-2. В установку конверсии метана водяным паром (рис. 5.1) 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.

5.2-3. Составить материальный баланс реактора окисления аммиака в который поступает аммиачно-воздушная смесь (АВС) с расходом 10 000 м³/ч, содержащая 8% (об.) аммиака и 3,2% паров воды. Степень превращения аммиака 0,98, а выход оксида азота равен 0,95. В качестве побочного продукта считать только азот. Парциальное давление паров воды в воздухе $3,2 \cdot 10^3$ Па.

5.2-4. Для условий задачи 5.2-3 составить тепловой баланс реактора окисления аммиака, в котором протекают реакции

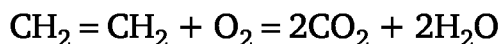
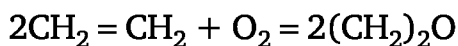


Считать, что температура АВС равна 221°С. Потери тепла в окружающую среду составляют 5% от общего количества тепла. Принять следующие значения теплоемкостей для газов, в кДж/моль · град: аммиак — 38,5, кислород — 30,2, азот — 29,2, водяные пары — 38,0, оксид азота — 31,9. Температура в реакторе 1150 К.

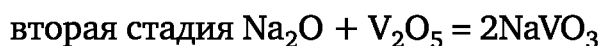
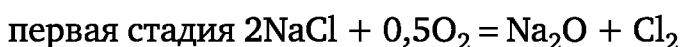
5.2-5. Составить материальный баланс печи сжигания серы производительностью 60 т/сут. Степень окисления серы 0,95 (остальная сера возгоняется и сгорает вне печи). Коэффициент избытка воздуха 1,5. Расчет вести на производительность печи по сжигаемой сере в кг/ч.

5.2-6. Составить материальный баланс производства оксида этилена прямым каталитическим окислением этилена воздухом. Состав

исходной газовой смеси — 8% (об.) этилена в воздухе. Степень окисления этилена 0,5. Селективность оксида этилена 0,8 Расчет вести на 1 т оксида этилена. Процесс описывается следующим химическими уравнениями:

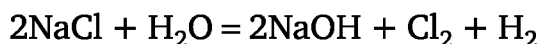


5.2-7. Составить материальный баланс печи окислительного обжига в производстве ванадата натрия NaVO_3 . Сырье: ванадиевый шлак, содержащий 13% (мас.) V_2O_5 , воздух, NaCl , расход которого составляет 10% (мас.) от массы шлака. Расчет вести на 1 т готового продукта. Процесс рассматривать как двухстадийный



5.2-8. Составить материальный баланс нейтрализатора для получения аммиачной селитры производительностью 20 т NH_4NO_3 в час. В производстве применяется 47%-ная азотная кислота и 100%-ный газообразный аммиак. Потери азотной кислоты и аммиака в производстве составляют $1 \cdot 10^{-5}\%$ от производительности. Из нейтрализатора аммиачная селитра выходит в виде 60%-го раствора NH_4NO_3 в воде. Определить количество влаги, испарившейся в результате экзотермической реакции нейтрализации $\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{NO}_3$.

5.2-9. Рассчитать материальный баланс производства хлора методом электролиза 30 м³/ч водного раствора хлорида натрия



Концентрация NaCl в растворе 310 г/л. Плотность раствора при условиях электролиза 1,17 г/л. Степень разложения 50%.

5.2-10. В абсорбционную установку (рис. 5.2) подается 10 000 м³/ч газа с содержанием $\text{SO}_3 = 7,5\%$ (об.). В результате абсорбции получают 2000 к/ч олеума с содержанием 5% свободного SO_3 и 93%-ную серную кислоту. Общая степень абсорбции равна 0,995%. Рассчитать материальный баланс установки и степень абсорбции в первом абсорбере.

5.2-11. В абсорбционную установку (рис. 5.2) подается 20 000 м³/ч газа с содержанием $\text{SO}_3 = 7,8\%$ (об.). В результате абсорбции получают олеум с содержанием 10% свободного SO_3 и 93% серную кислоту. Степень поглощения триоксида серы в первом абсорбере составляет 40%. Общая степень абсорбции равна 0,995%. Рассчитать материальный баланс установки.

5.2-12. Составить материальный баланс хлоратора в производстве 1 т хлорбензола. Содержание продуктов в % (мас.): бензола — 65,0; хлор-

бензола — 32,0; дихлорбензола — 2,5; трихлорбензола — 0,5. Технический бензол содержит 97,5% (мас.) C₆H₆, технический хлор — 98% Cl₂.

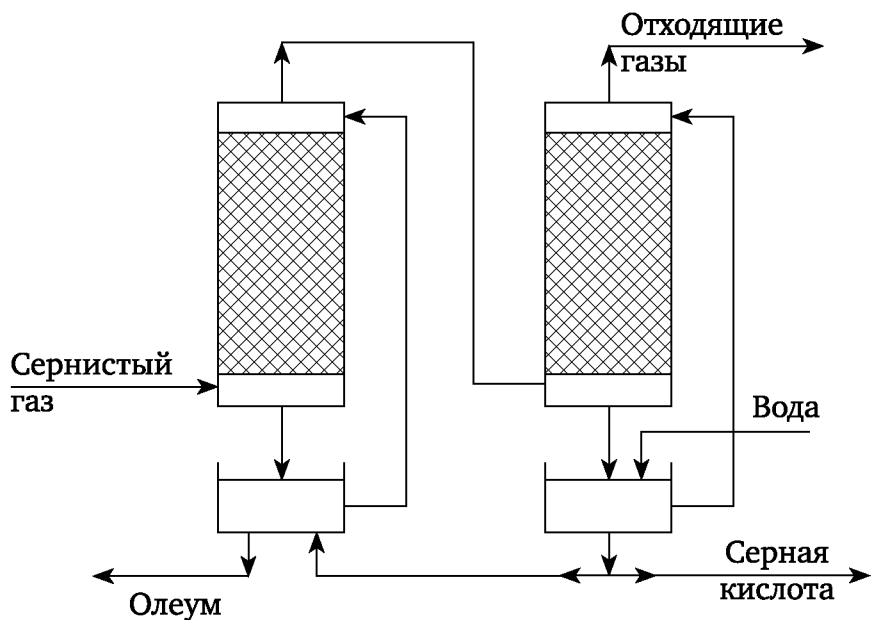
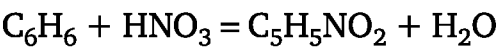
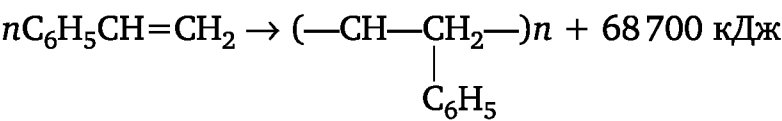


Рис. 5.2. Схема материальных потоков абсорбционного отделения в производстве серной кислоты

5.2-13. Составить материальный баланс нитратора производительностью 3 т/ч нитробензола. Выход нитробензола составляет 48% от теоретического. Состав нитрующей смеси % (мас.): HNO₃ — 20; H₂SO₄ — 60; H₂O — 20. Расход нитрующей смеси 1 кг на 1 кг бензола



5.2-14. Составить материальный и тепловой баланс реактора полимеризации стирола



Стирол в количестве 2000 кг/ч подается в реактор при температуре 50°С. Реакция полимеризации осуществляется в изотермическом режиме. Температура реакционной массы на выходе равна 145°С. Степень превращения стирола составляет 0,9. Температура охлаждающей воды на входе — 20°С, а на выходе — 60°С.

Принять теплоемкости компонентов реакционной смеси следующими:

	Теплоемкость кДж/(кг · К)	
	50°С	145°С
Стирол	1,742	2,479
Полистирол	1,457	3,1

Потери тепла составляют 1,5% от его поступления в реактор.

5.3. Материальный баланс и тепловой балансы ХТС в целом

5.3-1. Составить материальный баланс ХТС (рис. 5.3) производства 1500 кг/ч 36% ортофосфорной кислоты путем разложения фосфорита, содержащего CaO 52%, P_2O_5 34%, F 4% (мас.), остальное балласт серной кислотой концентрации 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 равно 15% (мас.).

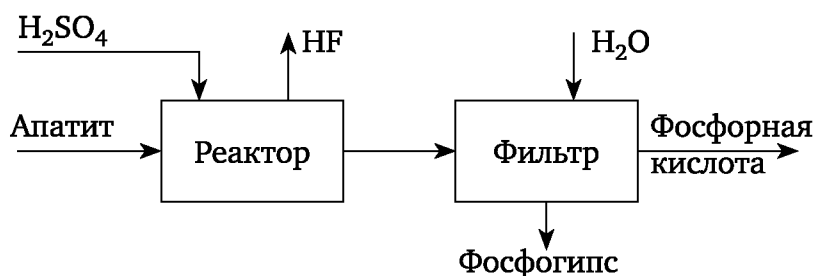


Рис. 5.3. Схема получения фосфорной кислоты

5.3-2. Рассчитать материальный баланс ХТС (рис. 5.4) синтеза аммиака производительностью 10 000 кг/ч аммиака из АВС, содержащей 0,5% (об.) CH_4 . Степень превращения АВС в реакторе равна 0,18. Состав рециркуляционного газа CH_4 — 6,0%; NH_3 — 3%, остальное АВС.

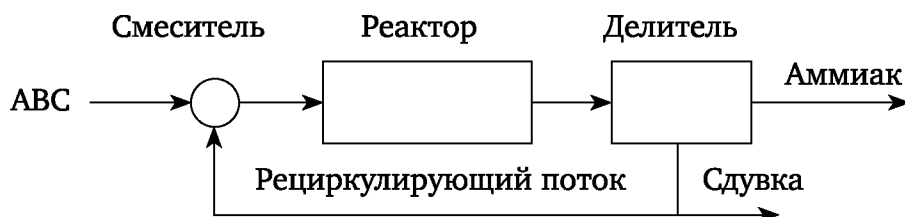


Рис. 5.4. Схема материальных потоков в установке синтеза аммиака

5.3-3. В абсорбционную установку (рис. 5.2) подается 15 000 $\text{м}^3/\text{ч}$ газа с содержанием $\text{SO}_2 = 8,3\%$ (об.). В результате абсорбции получают олеум с содержанием 5% свободного SO_2 и 98%-ную серную кислоту. Степень абсорбции в олеумном абсорбере равна 0,4, а общая степень абсорбции равна 0,99%. Рассчитать материальный баланс установки.

5.3-4. Составить материальный баланс производства 1 т технического сульфида натрия (содержание Na_2S — 96% (мас.)) из сульфата натрия (содержание Na_2SO_4 — 95,5% (мас.)) и электролитического водорода (содержание H_2 — 97% (мас.)) $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2 = \text{Na}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$. На побочные реакции (образование NaHS , Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) расходуется 2% Na_2SO_4 и H_2 от теоретически необходимого количества для получения 1 т технического продукта.

5.3-5. Составить материальный баланс (рис. 5.5) производства 10 000 т/ч 90,4% серной кислоты из серного колчедана, содержащего 42% серы при условии, что степень выгорания серы в колчедане состав-

ляет 97%, степень каталитического окисления диоксида серы — 99,3%, а степень абсорбции триоксида серы равна 99,5%. Обжиговый газ содержит 8% диоксида серы. Воздух влажностью 55% перед подачей в печь для обжига колчедана подвергается осушке, получаемой серной кислотой.

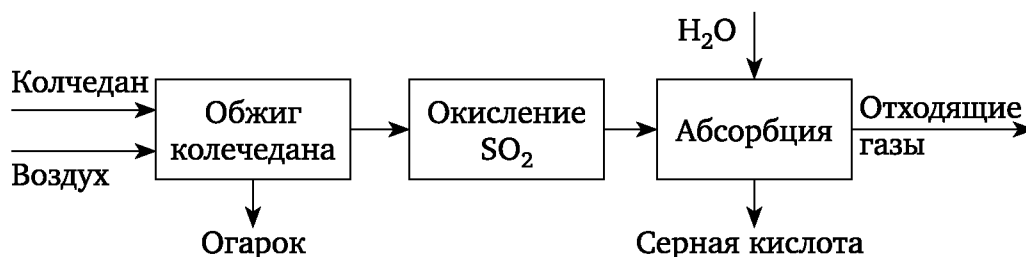
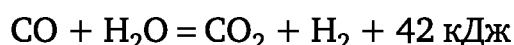
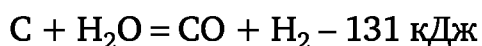


Рис. 5.5. Функциональная схема производства серной кислоты

5.3-6. Рассчитать материальный баланс производства 61%-ной азотной кислоты при условии, что выход оксида азота при 100% окислении аммиака составляет 97%. Побочный продукт окисления — только азот. Степень абсорбции диоксида азота составляет 99%. Аммиачно-воздушная смесь перед реактором окисления содержит 9% аммиака. Парциальное давление паров воды в воздухе $3,8 \cdot 10^3$ Па.

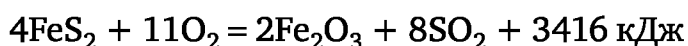
5.3-7. Рассчитать количество и состав газа, получаемого при окислении 900 м^3 аммиачно-воздушной смеси, содержащей 7% (об.) аммиака и 4,2% (об.) паров воды. Степень окисления аммиака равна 0,97, выход оксида азота — 95%. Считать, что аммиак окисляется до оксида азота и азота.

5.3-8. Составить материальный баланс процесса газификации 1 т кокса, идущей по реакциям



Содержание в коксе зольных примесей 3% (мас.), массовое соотношение пар/кокс = 1,5, степень превращения углерода в коксе 0,98, выход монооксида углерода 0,90. Найти также общее количество подведенного тепла.

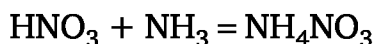
5.3-9. Составить материальный баланс, рассчитать выход SO_2 и количество выделенного тепла при обжиге 1000 кг колчедана при стехиометрической подаче воздуха



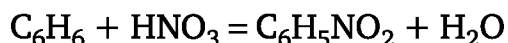
Колчедан содержит пирит — FeS_2 — и несгораемые примеси. Содержание серы в колчедане 41%, а в огарке — 0,5%.

5.3-10. Рассчитать материальный баланс нейтрализатора для получения аммиачной селитры производительностью 20 т NH_4NO_3 в час. В производстве применяется 47%-ная азотная кислота и 100%-ный

газообразный аммиак. Потери азотной кислоты и аммиака в производстве составляют 1% от теоретически необходимого для обеспечения заданной производительности. Из нейтрализатора аммиачная селитра выходит в виде 60%-го раствора NH_4NO_3 в воде. Определить количество испарившейся в результате экзотермической реакции нейтрализации влаги

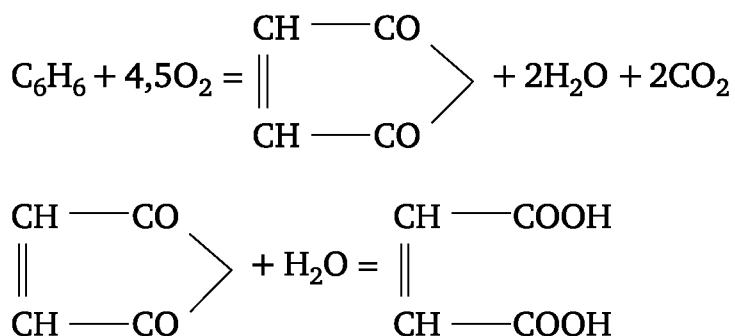


5.3-11. Составить таблицу материального баланса нитратора производительностью 3 т нитробензола. Выход нитробензола 98% от теоретического. Состав нитрующей смеси (в % (мас.)): HNO_3 — 20; H_2SO_4 — 60; H_2O — 20. Состав нитрующей смеси составляет 4 кг на 1 кг бензола



5.3-12. Составить материальный баланс производства 1500 кг/ч аммиачной селитры влажностью 3% (мас.), получаемой путем нейтрализации 25% (мас.) аммиачной воды 58% (мас.) азотной кислотой при температуре 105°C. Водный раствор аммиачной селитры подают на вакуум-выпарной аппарат для удаления воды, а сплав селитры после выпарки подают на грануляцию. Степень превращения по азотной кислоте и по аммиаку равна 100%. Потери аммиака в производстве селитры составляют 3% (мас.).

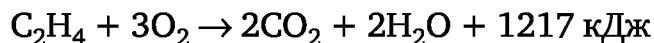
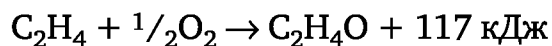
5.3-13. Составить материальный баланс производства малеинового ангидрида воздушным окислением бензола. В реакторе окисления протекают реакции



Установка перерабатывает 2500 кг бензола в час при степени его превращения 0,98. Выход малеиновой кислоты на превращенный бензол составляет 0,9%. Мольное соотношение бензола и кислорода в паровоздушной смеси равно 1 : 6.

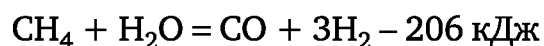
5.3-14. По условиям задачи 5.3-5 составить тепловой баланс реактора окисления аммиака, считая, что температура ABC равна 221°C. Окисление аммиака ведется при температуре 850°C. Потери тепла в окружающую среду составляют 5% от общего количества тепла.

5.3-15. Оксид этилена получают путем окисления этилена по реакциям



Рассчитать объемный расход исходной смеси (8% (об.) этилена, 19,6% (об.) кислорода, остальное — азот) для получения 250 м³ в час оксида этилена, если селективность по нему составляет 0,65, а степень превращения этилена равна 0,98. Определить также общее количество выделившегося при этом тепла и температуру газового потока на выходе из реактора. Теплоемкость C₂H₄ — 43,93 дж/(моль · К).

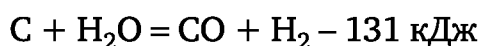
5.3-16. Составить материальный и тепловой баланс процесса получения водорода каталитической конверсией метана по реакции



Степень превращения метана равна 0,96, объемное отношение CH₄ / H₂O в исходной парогазовой смеси составляет 2,8 : 1. Температура в зоне реакции 980°C, температура поступающих в реактор реагентов 130°C, потери тепла в окружающую среду 5% от прихода тепла. Расчет вести на получение 1000 м³/ч водорода.

Теплоемкости газов, (кДж/кмоль · °С)			
CH₄	H₂O	CO	H₂
36,8	36,0	30,5	29,5

5.3-17. Процесс газификации кокса, идущей по реакции



Содержание в коксе зольных примесей 4% (мас.), массовое соотношение пар/кокс = 1,8, степень превращения углерода в коксе 0,90, выход оксида углерода 0,85. Кокс подается в реактор при температуре 22°C, а пары воды — при температуре 105°C. Теплоемкость кокса 1300 дж/(кг · К). Составить материальный и тепловой баланс газификации 60 кг/мин кокса.

Глава 6

ПРИМЕРЫ РАСЧЕТА МАТЕРИАЛЬНОГО И ТЕПЛОВОГО БАЛАНСОВ ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

В главе приведены только примеры расчета материального и теплового балансов с использованием различных подходов к их расчету.

Пример 6.1

Составить материальный баланс производства уксусной кислоты окислением ацетальдегида кислородом воздуха (рис.6.1) и рассчитать технологические показатели производства.

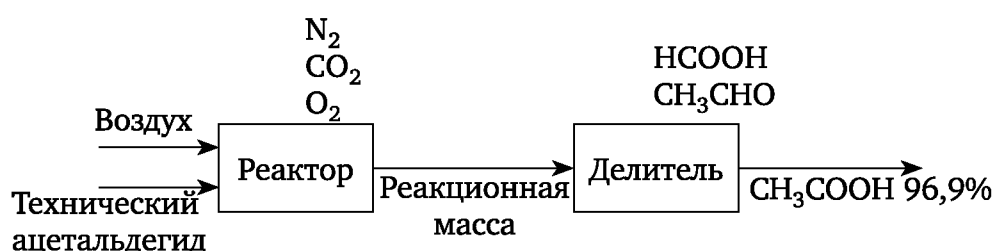
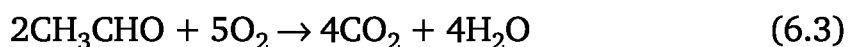


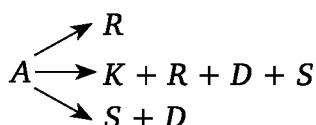
Рис. 6.1. Схема материальных потоков в производстве уксусной кислоты окислением ацетальдегида

Процесс окисления ацетальдегида в уксусную кислоту осуществляется в аппарате колонного типа при температуре 70—75°C в присутствии солей и металлов переменной валентности, при этом протекают следующие реакции:



ХТС производства уксусной кислоты окислением ацетальдегида может быть представлена схемой на рис. 6.1.

Схема превращений ацетальдегида



Молекулярные массы компонентов реакционной смеси: $M_{\text{CH}_3\text{CHO}} = 44$; $M_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 60$; $M_{\text{HCOOH}} = 46$; $M_{\text{CO}_2} = 44$; $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18$.

Исходные данные

Производительность установки по ледяной уксусной кислоте 96,9% 1500 кг/ч.

Состав исходного ацетальдегида, %:

ацетальдегид — 99,0;

уксусная кислота — 0,5;

вода — 0,5.

Состав реакционной массы, %:

уксусная кислота — 94,0;

ацетальдегид — 2,0;

муравьиная кислота — 1,0;

вода — 3,0.

Избыток воздуха по отношению к израсходованному по реакциям (6.1—6.3) — 1,3.

Расчет материального баланса

1. Определяем состав уксусной кислоты и реакционной массы в кг/ч.

Состав уксусной кислоты = уксусная кислота 1453,5 + вода 46,5 = 1500 кг/ч.

Состав реакционной массы = уксусная кислота 1453,5 + ацетальдегид 30,92 + муравьиная кислота 15,46 + вода 46,05 = 1545,93 кг/ч.

Исходя из содержания муравьиной кислоты в реакционной массе, рассчитываем количество каждого компонента, участвовавшего в реакции (2) в кг/ч:

$$\text{ацетальдегида} \frac{G_K \cdot v_A \cdot M_A}{v_K \cdot M_K} = \frac{15,46 \cdot 3 \cdot 44}{46} = 44,36;$$

$$\text{уксусной кислоты} \frac{G_K \cdot v_R \cdot M_R}{v_K \cdot M_K} = \frac{15,46 \cdot 2 \cdot 60}{1 \cdot 46} = 40,33;$$

$$\text{воды} \frac{G_K \cdot v_D \cdot M_D}{v_K \cdot M_K} = \frac{15,46 \cdot 1 \cdot 18}{1 \cdot 46} = 6,05;$$

$$\text{диоксида углерода} \frac{G_K \cdot v_S \cdot M_S}{v_K \cdot M_K} = \frac{15,46 \cdot 1 \cdot 44}{1 \cdot 46} = 14,78.$$

Составим уравнения материального баланса по компонентам смеси (кг/ч)

$$G \cdot 0,005 + R^1 + R^2 = R_1 \text{ по уксусной кислоте} \quad (6.4, \text{ а})$$

$$G \cdot 0,99 - A^1 - A^2 - A^3 = A_1 \text{ по ацетальдегиду} \quad (6.4, \text{ б})$$

$$G \cdot 0,005 + D^2 + D^3 = D_1 \text{ по воде} \quad (6.4, \text{ в}),$$

где неизвестные G , R^1 , A^3 и D^3 , но согласно уравнению (6.2—6.3) можно записать

$$A^1 = \frac{R^1 \cdot v_A \cdot M_A}{v_R \cdot M_R} = \frac{R^1 \cdot 1 \cdot 44}{1 \cdot 60} = \frac{44}{60} R^1;$$

$$D^3 = \frac{A^3 \cdot v_D \cdot M_D}{v_A \cdot M_A} = \frac{A^3 \cdot 4 \cdot 19}{2 \cdot 44} = \frac{72}{88} A^3,$$

где G — общее количество технического ацетальдегида; A_1 , R_1 , D_1 — содержание соответствующих компонентов в реакционной смеси; A^1 , A^2 , A^3 — количество ацетальдегида, прореагировавшего по реакциям 6.1, 6.2 и 6.3 соответственно, R^1 , R^2 — количество уксусной кислоты полученной по реакциям 6.1 и 6.2 соответственно; D^2 , D^3 — количество воды полученной по реакциям 6.2 и 6.3 соответственно.

Неизвестные в системе уравнений (6.4) G , R^1 , A^3 и D^3 согласно уравнению (3) можно записать

$$D^3 = \frac{A^3 \cdot v_D \cdot M_D}{v_A \cdot M_A} = \frac{A^3 \cdot 4 \cdot 19}{2 \cdot 44} = \frac{72}{88} A^3.$$

Таким образом имеем три уравнения и три неизвестных.

Решая систему уравнений материального баланса (6.4, а; 6.4, б; 6.4, в), находим

$$G = 1160,63;$$

$$R^1 = 1407,35;$$

$$A^3 = 41,69;$$

$$D^3 = 34,11.$$

Согласно стехиометрическому уравнению (6.1) рассчитываем количество прореагировавшего ацетальдегида

$$A^1 = \frac{R^1 \cdot v_A \cdot M_A}{v_R \cdot M_R} = \frac{1407,35 \cdot 1 \cdot 44}{1 \cdot 60} = 1032,05 \text{ кг/ч.}$$

Рассчитываем количество диоксида углерода, образовавшегося по реакции (6.3)

$$\frac{A^3 \cdot v_{\text{CO}_2} \cdot M_{\text{CO}_2}}{v_A \cdot M_A} = \frac{41,69 \cdot 4 \cdot 44}{2 \cdot 44} = 83,38 \text{ кг/ч.}$$

Находим общее количество прореагировавшего ацетальдегида

$$A^1 + A^2 + A^3 = 1032,05 + 44,36 + 41,69 = 1118,1 \text{ кг/ч.}$$

Находим количество непрореагировавшего ацетальдегида

$$A_1 = G \cdot 0,99 - 1118,1 = 1149,03 - 1118,1 = 32,92 \text{ кг/ч.}$$

Согласно стехиометрическим уравнениям (6.1—6.3) находим количество израсходованного кислорода

$$\text{по реакции 6.1 } \frac{A^1 \cdot v_{O_2} \cdot M_2}{v_A \cdot M_A} = \frac{1032,05 \cdot 0,5 \cdot 32}{1 \cdot 44} = 375,29 \text{ кг/ч;}$$

$$\text{по реакции 6.2 } \frac{A^2 \cdot v_{O_2} \cdot M_2}{v_A \cdot M_A} = \frac{44 \cdot 36 \cdot 3 \cdot 32}{3 \cdot 44} = 32,26 \text{ кг/ч;}$$

$$\text{по реакции 6.3 } \frac{A^3 \cdot v_{O_2} \cdot M_2}{v_A \cdot M_A} = \frac{41,69 \cdot 5 \cdot 32}{2 \cdot 44} = 75,8 \text{ кг/ч.}$$

Общее количество кислорода израсходованного по всем реакциям

$$375,29 + 32,26 + 75,8 = 483,35 \text{ кг/ч.}$$

Кислород с учетом избытка

$$483,35 \cdot 1,3 = 628,35 \text{ кг/ч.}$$

Находим количество непрореагировавшего кислорода

$$628,35 - 483,35 = 145,0 \text{ кг/ч.}$$

Рассчитываем количество воздуха, подаваемого в реактор

$$483,35 / 0,233 = 2074,46 \text{ кг/ч,}$$

где 0,233 — массовое содержание кислорода в воздухе.

Воздух с учетом избытка

$$2074,46 \cdot 1,3 = 2696,78 \text{ кг/ч.}$$

Состав отходящих газов:

кислород — 145,0 кг/ч;

азот — $2696,8 - 628,35 = 2068,45$ кг/ч;

диоксид углерода, образовавшийся по реакциям 6.2 и 6.3 — $14,78 + 83,38 = 98,16$ кг/ч.

Таблица 6.1

Материальный баланс производства уксусной кислоты

Приход					Расход				
№	Статьи	кг/ч	м³/ч	%	№	Статьи	кг/ч	м³/ч	%
1	Техн.ацетальдегид	1160,63	—	—	1	Уксусная кислота 96,9%	1500	—	—
	В том числе:	—	—	—	2	ацетальдегид	30,92	—	—
	ацетальдегид	1149,02	—	—	3	муравьиная кислота	15,46	—	—

Приход					Расход				
№	Статьи	кг/ч	м³/ч	%	№	Статьи	кг/ч	м³/ч	%
	вода	5,8	—	—	4	Отходящие газы	2311,69	51 780	—
2	Воздух	2696,78	60 408	—		в том числе:	—	—	—
	В том числе:	—	—	—		кислород	145	3248	6,3
	кислород	628,35	14 075	21		азот	2068,43	46 333	89,5
	азот	2068,43	46 333	79		диоксид угле- рода	98,16	2199	4,2
Итого		3857,43	60 408	100	Итого		3858,07	51 780	100

Разбаланс по массе обусловлен ошибкой вычисления (см. гл.5).

Технологические показатели производства

- а) Выход уксусной кислоты по техническому ацетальдегиду:
теоретический (кг/ч) $1160,63 \cdot 60 / 44 = 1582,68$;
фактический (%) $1453,5 \cdot 100 / 1582,68 = 91,83$.
- б) Выход уксусной кислоты на превращенный ацетальдегид:
теоретический (кг/ч) $1118,1 \cdot 60 / 44 = 1524,68$;
фактический (%) $1453,5 \cdot 100 / 1524,68 = 95,33$.
- в) Расходные коэффициенты по ацетальдегиду (кг/кг):
теоретический (%) $44 / 60 = 73,33$;
фактический (%) $1149,02 / 1453,5 = 79,05$.
- г) Расходные коэффициенты по воздуху (кг/кг):
теоретический $16 / (60 \cdot 0,23) = 1,16$;
фактический $2696,78 / 1453,5 = 1,85$.

Пример 6.2

Рассчитать материальный баланс производства экстракционной фосфорной кислоты (рис. 6.2) из апатитового концентрата, содержащего 39,4% P_2O_5 , 52% CaO и 3% фтора. Норма серной кислоты 100% от стехиометрической на CaO . Коэффициент извлечения P_2O_5 в экстракторе равен 0,98, а коэффициент отмывки P_2O_5 при фильтрации равен 0,98. Концентрация исходной серной кислоты 76%. Содержание P_2O_5 в продукционной кислоте 32%.

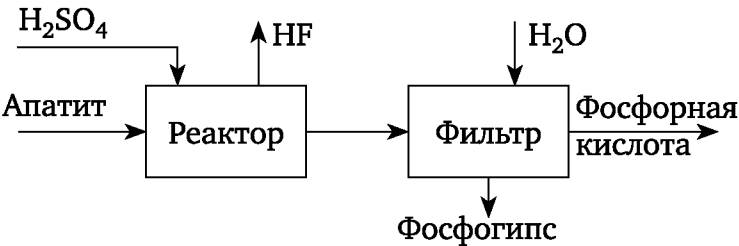


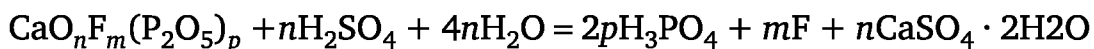
Рис. 6.2. Схема материальных потоков ХТС производства экстракционной фосфорной кислоты

В газовую фазу выделяется 20% фтора от содержащегося в сырье. Влажность гипса на карусельном фильтре в первой зоне — 47%, во второй — 44,2%, в третьей — 42%, в четвертой — 40%. В процессе фильтрации на 1 т апатитового концентрата испаряется 29,5 кг воды.

Расчет провести на 1 т апатитового концентрата.

Расчет материального баланса

Разложение апатитового концентрата протекает по реакции



Рассчитываем количество 76%-ной кислоты, необходимой для разложения апатита, содержащего 52% CaO,

$$G_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{G_{\text{ан}} \cdot 0,52 \cdot \nu_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{\nu_{\text{CaO}} \cdot M_{\text{CaO}} \cdot 0,76} = \frac{1000 \cdot 0,52 \cdot n \cdot 98}{n \cdot 56 \cdot 0,76} = 1197,4 \text{ кг.}$$

Рассчитываем количество выделяющегося фтора

$$G_{\text{F}} = G_{\text{ан}} \cdot C_{\text{F}} \cdot 0,2 = 1000 \cdot 0,03 \cdot 0,2 = 6 \text{ кг.}$$

Рассчитываем количество P_2O_5 , переходящее в раствор при экстракции

$$G_{\text{P}_2\text{O}_5,1} = G_{\text{аи}} \cdot C_{\text{P}_2\text{O}_5} \cdot 0,98 = 1000 \cdot 0,394 \cdot 0,98 = 386,12 \text{ кг;}$$

в кислоту при фильтрации и промывки гипса

$$G_{\text{P}_2\text{O}_5,2} = G_{\text{P}_2\text{O}_5,1} \cdot 0,98 = 386,12 \cdot 0,98 = 378,4 \text{ кг.}$$

Общие потери P_2O_5 составят

$$\Delta G_{\text{P}_2\text{O}_5} = G_{\text{P}_2\text{O}_5, \text{об}} - G_{\text{P}_2\text{O}_5,2} = 1000 \cdot 0,394 - 378,4 = 15,6 \text{ кг.}$$

Определяем количество дигидрата гипса, образующегося в экстракторе,

$$G_{\text{ф.г.}} = \frac{G_{\text{ан}} \cdot 0,52 \cdot \nu_{\text{ф.г.}} \cdot M_{\text{ф.г.}}}{\nu_{\text{CaO}} \cdot M_{\text{CaO}}} = \frac{1000 \cdot 0,52 \cdot n \cdot 172}{n \cdot 56} = 1597,14 \text{ кг.}$$

Количество балласта в апатите

$$G_{\text{балласт}} = G_{\text{ан}} \cdot (1 - C_{\text{CaO}} - C_{\text{F}} - C_{\text{P}_2\text{O}_5}) = 1000 \cdot (1 - 0,52 - 0,03 - 0,394) = 56 \text{ кг.}$$

Общее количество твердой фазы в пульпе

$$G_{\text{тф}} = G_{\text{балласт}} + G_{\text{ф.г.}} = 56 + 1597,14 = 1653,14 \text{ кг.}$$

Рассчитываем количество получаемой продукционной фосфорной кислоты, содержащей 32% P_2O_5 ,

$$G_{\text{к.п.}} = 378,4 / 0,32 = 1182,5 \text{ кг.}$$

Рассчитываем количество воды, необходимое для получения данного количества фосфорной кислоты,

$$G_{\text{воды}} = G_{\text{к.п}} - G_{\text{P}_2\text{O}_5} = 1182,5 - 378,4 = 804,1 \text{ кг.}$$

Рассчитываем количество влаги, выводящейся из системы в виде кристаллизационной воды гипса (см. стехиометрическое уравнение),

$$G_{\text{кр.вода}} = \frac{G_{\text{ф.г.}} \cdot 2 \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{ф.г.}}} = \frac{1597,1 \cdot 2 \cdot 18}{172} = 334,28 \text{ кг.}$$

Рассчитываем количество влаги, выводящейся из системы с влажным фосфогипсом,

$$G_{\text{в.ф.}} = (G_{\text{т.ф.}} / 0,6) 0,4 = (1653,14 / 0,6) 0,4 = 1102,1 \text{ кг.}$$

Количество влаги, испаряющейся в процессе фильтрации, составляет, согласно условиям задания, $G_{\text{в.и}} = 29,5 \text{ кг.}$

Количество воды, поступающей с исходной серной кислотой,

$$G_{\text{в.исх}} = G_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot 0,24 = 1197,4 \cdot 0,24 = 287,38 \text{ кг.}$$

Рассчитываем количество воды, образующейся в результате реакции оксида кальция с серной кислотой,

$$G_{\text{реакц.}} = \frac{G_{\text{д.и}} \cdot C_{\text{CaO}} \cdot \nu_{\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}}{\nu_{\text{CaO}} \cdot M_{\text{CaO}}} = \frac{1000 \cdot 0,52 \cdot 1 \cdot 18}{1 \cdot 56} = 167,14 \text{ кг.}$$

Рассчитываем количество воды, подаваемое в систему на промывку фильтров,

$$G_{\text{в}} = G_{\text{воды}} + G_{\text{кр.вода}} + G_{\text{в.ф.}} + G_{\text{в.и.}} - G_{\text{в.исх}} - G_{\text{реакц.}} = 804,1 + 334,28 + 1102,1 + 29,5 - 287,38 - 167,14 = 1815,46 \text{ кг.}$$

Таблица 6.2

Материальный баланс производства фосфорной кислоты

Приход				Расход			
№	Статьи	кг/ч	%	№	Статьи	кг/ч	%
1	Апатит	1000	24,92	1	Фосфорная кислота с содерж. P_2O_5 32%	1182,5	29,46
2	Серная кислота 76%	1197,4	29,84	2	Фтор. газ	6,0	0,15
3	Вода	1815,46	45,24	3	Испарившаяся влага	29,50	0,74
				4	Влажный фосфогипс	2795,64	69,65
				В том числе:			
				$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		1597,14	—
				Влага		1102,90	—

Приход				Расход			
№	Статьи	кг/ч	%	№	Статьи	кг/ч	%
					Балласт	56,0	—
					Фтор. соединения в пересчете на фтор	24,0	—
					Фосфорные соеди- нения в пересчете на P ₂ O ₅	15,60	—
Итого		4012,86	100	Итого		4013,64	100

Разбаланс по массе обусловлен ошибкой вычисления (см. гл. 1.3).

Технологические показатели производства

Расходный коэффициент
по серной кислоте $1197,4 / 1182,5 = 1,012$ кг H₂SO₄ / кг H₃PO₄;
по апатиту $1000 / 1182,5 = 0,8456$ кг апатита / кг H₃PO₄;
по воде $1815,46 / 1182,5 = 1,535$ кг H₂O / кг H₃PO₄.

Пример 6.3

Составить материальный и тепловой балансы двухступенчатой конверсии метана с целью получения азотно-водородной смеси для синтеза аммиака (рис. 6.3.).

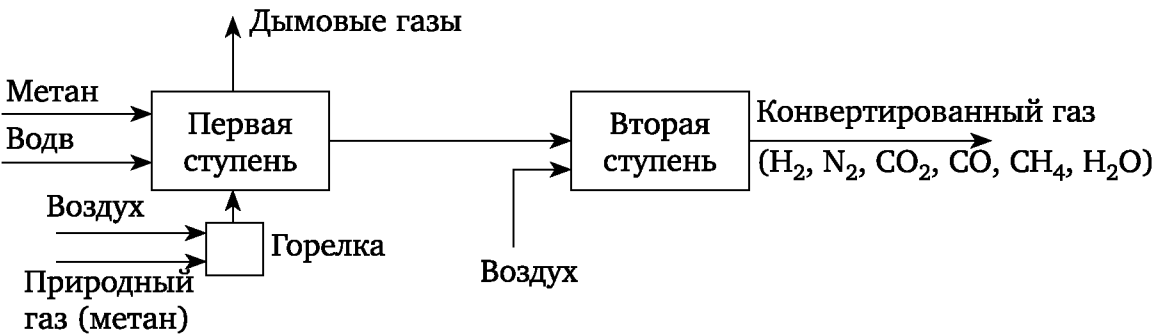
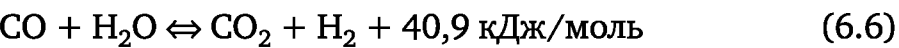
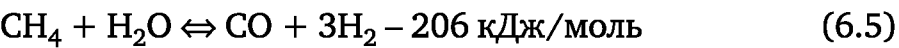
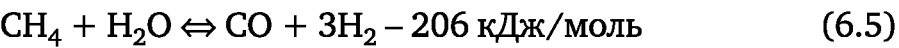


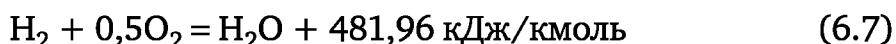
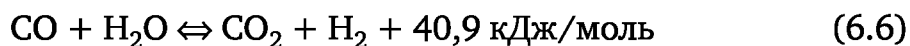
Рис. 6.3. Схема материальных потоков в процессе двухступенчатой конверсии метана водяным паром с целью получения азотно-водородной смеси в производстве аммиака

Реакции, сопровождающие конверсию метана, в трубчатом конверторе 1-й ступени



в конверторе 2-й ступени





Отношение объемов пар/газ в исходной смеси равно 2,5. Степень конверсии метана на первой ступени составляет 70%. Температура паро-газовой смеси на входе в трубчатый конвертор равна 380°C, на выходе из трубчатого конвертора — 700°C. Трубчатый конвертор 1-й ступени обогревается дымовыми газами, образующимися при сжигании метана. Температура газа на входе в конвертор 2-й ступени равна 690°C. Температура воздуха, поступающего в конвертор 2-й ступени, равна 18°C. Температура газа на выходе из конвертора 2-й ступени равна 1100°C. Соотношение $(\text{CO} + \text{H}_2) : \text{N}_2$ в конвертированном газе должно быть 3,2. Содержание метана в сухом конвертированном газе — 0,3%. Соотношение между объемами CO и CO₂ в конвертированном газе принять равным равновесному по реакции (6.7) при температуре 1010°C. Теплотери в окружающую среду принять равными 4% от прихода тепла. Давление в конверторах 1 атм. Расчет вести на 1000 м³ метана при нормальных условиях.

Расчет трубчатого конвертора 1-й ступени

Составим балансовые уравнения по содержанию каждого компонента в исходном и конвертированном газе после 1-й ступени (м³), согласно основному уравнению материального баланса для отдельного реактора, $N_{i,\text{вх}} + N_{i,\text{внутр.ист}} = N_{i,\text{вых}}$:

$$\text{по метану } V_{\text{CH}_4,\text{исх}} - V_{\text{CH}_4} \cdot X = V_{\text{CH}_4,\text{вых}};$$

$$\text{по водяному пару } V_{\text{H}_2\text{O},\text{исх}} - V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot X - \Delta_2 \text{H}_2\text{O} = V_{\text{H}_2\text{O},\text{вых}};$$

$$\text{по водороду } \Delta_1 \text{H}_1 + \Delta_2 \text{H}_2 = V_{\text{H}_2,\text{вых}};$$

$$\text{по оксиду углерода } \Delta_1 \text{CO} - \Delta_2 \text{CO} = V_{\text{CO},\text{вых}};$$

$$\text{по диоксиду углерода } \Delta_2 \text{CO}_2 = V_{\text{CO}_2,\text{вых}};$$

где Δ_1 — изменение объема указанного компонента по реакции 6.5; Δ_2 — изменение объема указанного компонента по реакции 6.6.

Согласно стехиометрическим уравнениям и условиям задания можно записать

$$V_{\text{CH}_4} \cdot X = V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot X = \frac{1}{3} \Delta_1 \text{H}_2 = \Delta_1 \text{CO} = 700 \text{ м}^3;$$

$$\Delta_2 \text{CO} = \Delta_2 \text{H}_2\text{O} = \Delta_2 \text{CO}_2 = \Delta_2 \text{H}_2 = V_{\text{CO}_2,\text{вых}}.$$

Следовательно, систему уравнений материального баланса можно записать в следующем виде:

$$\text{по водороду } 2100 + V_{\text{CO}_2,\text{вых}} = V_{\text{H}_2,\text{вых}};$$

по водяному пару $2500 - 700 - V_{\text{CO}_2, \text{ВЫХ}} = V_{\text{H}_2 \text{ Вых}}$;

по оксиду углерода $700 - V_{\text{CO}_2, \text{ВЫХ}} = V_{\text{CO}, \text{ВЫХ}}$.

Имеем 3 уравнения с 4-мя неизвестными. Учитывая, что соотношение между СО и СО₂ в выходящем газе по условию определяется равновесием реакции конверсии оксида углерода водяным паром, которое при 700°С достигается весьма быстро, запишем

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} \text{ или } K_p = \frac{V_{\text{CO}_2} \cdot V_{\text{H}_2}}{V_{\text{CO}} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Подставляя в последнее выражение значения объемов выходящих газов и значение K_p , получаем уравнение с одним неизвестным

$$1,54 = \frac{V_{\text{CO}_2} \cdot (2100 + V_{\text{CO}_2})}{(700 - V_{\text{CO}_2})(1800 - V_{\text{CO}_2})}.$$

Решая это уравнение, находим $V_{\text{CO}_2} = 391,57 \text{ м}^3$.

Далее находим объемы всех компонентов в потоке газа, выходящем из трубчатого конвертора 1-й ступени,

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 1408,43 \text{ м}^3; V_{\text{CH}_4} = 300 \text{ м}^3; V_{\text{H}_2} = 2491,57 \text{ м}^3;$$

$$V_{\text{CO}} = 308,43 \text{ м}^3; V_{\text{CO}_2} = 391,57 \text{ м}^3.$$

Таблица 6.3.

Таблица материального баланса трубчатого конвертора 1-й ступени.

Приход				Расход			
Статьи	кг	м ³	% (об.)	Статьи	кг	м ³	% (об.)
Метан	714,29	1000	28,57	Метан	214,29	300	6,12
				H ₂	222,46	2491,57	50,85
				СО	385,54	308,43	6,29
				СО ₂	769,16	391,57	7,99
				Итого сухой газ	1591,48	3491,57	—
Водяной пар	2008,93	2500	71,43	Водяной пар	1131,77	1408,43	28,74
Итого	2723,22	3500	100	Итого	2723,25	4900	100

Тепловой баланс трубчатого конвертора

Рассчитаем приход тепла.

Тепло, поступающее с паро-газовой смесью,

$$Q_1 = V_{\text{парогазовая смесь}} C_p T = 1000 \cdot 2,568 \cdot 380 + 2500 \cdot 1,656 \cdot 380 = 2\,552\,040 \text{ кДж},$$

где 2,658 и 1,656 — средние объемные теплоемкости при 380°C сухого газа и водяного пара соответственно, кДж/(м³ · К).

Тепло, поступающее с сжигаемым газом,

$$Q_2 = V_{\text{метана}} C_p T = V_{\text{метана}} 1,598 \cdot 18 = 28,764 V_{\text{метана}} \text{ кДж}.$$

Тепло, поступающее с воздухом для сжигания метана. Коэффициент избытка воздуха равен 1,25.

$$Q_3 = 1,25 V_{\text{метана}} C_p T = 1,25 V_{\text{метана}} \cdot 1,301 \cdot 18 = 29,284 V_{\text{метана}} \text{ кДж}.$$

Тепло, выделившееся от сгорания метана и расходуемое на обогрев трубчатого конвертора,

$$Q_4 = V_{\text{метана}} \cdot q = 39\,709,82 V_{\text{метана}} \text{ кДж}.$$

где q — удельная объемная теплотворная способность метана (кДж/м³).

Тепло, выделившееся при конверсии оксида углерода водяным паром,

$$Q_5 = Q_p V_{\text{CO}_2} / 22,4 = 40\,900 \cdot 391,57 / 22,4 = 714\,964,87 \text{ кДж}.$$

Рассчитаем расход тепла.

Тепло, расходуемое на проведение эндотермической конверсии метана,

$$Q_p = 1000 \cdot 0,7 \cdot 206000 / 22,4 = 6\,437\,500 \text{ кДж}.$$

Тепло, отводимое из конвертора при температуре 700°C,

$$Q_{\text{вых}} = V_{\text{вл.газа}} C_p T = 4900 \cdot 1,695 \cdot 700 = 5\,814\,414 \text{ кДж}.$$

где C_p — средняя объемная теплоемкость газа, рассчитанная как аддитивная величина, $C_p = 0,0612 \cdot 3,451 + 0,5085 \cdot 1,38 + 0,0699 \cdot 1,4209 + 0,0799 \cdot 2,002 + 0,2874 \cdot 1,8179 = 1,695 \text{ кДж/(м³ · К)}$.

Тепло, отводимое с дымовыми газами,

$$Q_{\text{дым.газа}} = V_{\text{дым.газа}} C_p T.$$

Определяем объем дымовых газов при сгорании 1 м³ метана до CO₂ и H₂O при коэффициенте избытка воздуха 1,25.

Необходимое количество кислорода для сжигания 1 м³ газа $1,25 \cdot 1 \times 2 = 2,5 \text{ м}^3$.

Необходимое количество воздуха $2,5 / 0,21 = 11,9 \text{ м}^3$.

Содержание азота в нем $11,9 \cdot 0,79 = 9,4 \text{ м}^3$.

Количество водяных паров, поступающее с воздухом при температуре 18°C и влажности 0,016 м³/м³, $11,9 \cdot 0,016 = 0,19 \text{ м}^3$.

Определяем состав дымового газа.

	CO ₂	O ₂	N ₂	H ₂ O	Всего
м ³	1	0,5	9,4	2,19	13,09
% (об.)	7,64	3,82	71,81	16,73	100

Средняя объемная теплоемкость дымового газа такого состава при 800°С равна 1,59 кДж/(м³ · К)

Расход тепла с дымовыми газами составит

$$Q_{\text{дым.газа}} = 13,09V_{\text{метана}} \cdot 1,59 \cdot 800 = 16\,650,48V_{\text{метана}}.$$

Уравнение теплового баланса трубчатого конвертора 1-й ступени с учетом теплопотерь в окружающую среду имеет вид

$$\begin{aligned} Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 &= Q_p + Q_{\text{вых}} + Q_{\text{дым.газа}} + Q_{\text{потери}} = \\ &= 552\,040 + 28,764V_{\text{метана}} + 29,284V_{\text{метана}} + 39\,709,82 \cdot V_{\text{метана}} + \\ &+ 714\,964,87 = 6\,437\,500 + 5\,814\,414 + 16\,650,48V_{\text{метана}} + \\ &+ 0,04(2\,552\,040 + 28,764V_{\text{метана}} + 29,284V_{\text{метана}} + \\ &+ 39\,709,82V_{\text{метана}} + 714\,964,87). \end{aligned}$$

Решая уравнение находим $V_{\text{метана}} = 423,455 \text{ м}^3$.

В соответствии с этим находим

$$Q_2 = 28,764 \cdot 423,455 = 12\,180\,273 \text{ кДж};$$

$$Q_3 = 28,284 \cdot 423,455 = 11\,977 \text{ кДж};$$

$$Q_4 = 39\,709,82 \cdot 423,455 = 16\,815\,321 \text{ кДж};$$

$$Q_{\text{дым.газа}} = 16\,650,48 \cdot 423,455 = 7\,050\,729 \text{ кДж};$$

$$Q_{\text{потери}} = 0,04 \cdot 20\,106\,482 = 804\,259,28 \text{ кДж}.$$

Расход влажного воздуха, подаваемого в топку,

$$(11,9 + 0,19) \cdot 423,455 = 519,57 \text{ м}^3.$$

Количество дымовых газов

$$13,09 \cdot 423,455 = 5543 \text{ м}^3.$$

Таблица 6.4

Таблица теплового баланса конвертора первой ступени

Приход	кДЖ	%	Расход	кДЖ	%
Тепло паро-газо- вой смеси	2 552 040	12,69	Тепло, затрачива- емое на реакцию конверсии (6.5)	6 437 500	32,02

Приход	кДж	%	Расход	кДж	%
Тепло, выделив- шееся от реак- ции (6.6)	714 964	3,556	Тепло конвертиро- ванного газа	5 814 414	28,92
Тепло от сгора- ния метана	16 815 321	83,63	Тепло дымовых газов	7 050 729	35,06
Тепло, вносимое воздухом	11 977	0,06	Теплопотери	804 259	4,00
Тепло, вносимое метаном	12 180	0,06			
Всего	20 106 482	100	Всего	20 106 902	100

Расчет конвертора 2-й ступени

Соотношение между объемами СО и СО₂ в конвертированном газе принимаем равным равновесному по реакции (6.6) при температуре 850°С.

Введем обозначения: V_k — объем сухого газа, выходящего из конвертора второй ступени; в нем содержится СО₂ — a , СО — b , Н₂ — c ; d — объем прореагировавшего водяного пара за вычетом образовавшегося за счет сгорания водорода по реакции (6.7), y — расход воздуха на окисление.

Составим балансовые уравнения по содержанию каждого элемента в газе, поступающем и выходящим из конвертора второй ступени в м³, учитывая при этом, что в выходящем газе содержится $0,003V_k$ м³ метана и $0,79y$ м³ азота,
по углероду

$$\begin{aligned} 300 + 308,43 + 391,57 &= a + b + \\ + 0,003V_k, 1000 &= a + b + 0,003V_k; \end{aligned} \tag{6.8}$$

по водороду

$$\begin{aligned} 2491,57 + 2 \cdot 300 + 1404,43 &= c + (1408,43 - d) + \\ + 2 \cdot 0,003V_k, 4496 &= c + (1408,43 - d) + 2 \cdot 0,003V_k; \end{aligned} \tag{6.9}$$

по кислороду

$$\begin{aligned} 0,5 \cdot 308,43 + 391,57 + 0,5 \cdot 1408,43 + 0,21y &= a + 0,5b + \\ + 0,5(1408,43 - d), 545,79 - 0,21y &= a + 0,5b - 0,5d. \end{aligned} \tag{6.10}$$

Объем сухого конвертированного газа

$$V_k = a + b + c + 0,003V_k + 0,79y. \tag{6.11}$$

В соответствии с заданием

$$\frac{\text{CO} + \text{H}_2}{\text{N}_2} = \frac{b + c}{0,79 \cdot y} = 3,2, \quad b = 2,53y - c. \quad (6.12)$$

Константа равновесия реакции (6.6) при температуре 1100°C $K_p = 0,87$.

Таким образом,

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{ac}{b(1408,43 - d)} = 0,4684. \quad (6.13)$$

Вычитая уравнение (6.11) из уравнения (6.8), получаем

$$V_k = 1000 + c + 0,79y. \quad (6.14)$$

Подставляя в уравнение (6.8) значения V из (6.14) и b из (6.12), находим

$$a = 997 + 0,997c - 2,5763y. \quad (6.15)$$

Подставляя в уравнение (6.9) значения V из (6.14), получаем

$$d = 1,006c + 0,00474y - 3081,57. \quad (6.16)$$

Подставляя значения a , b и d из уравнений (6.15), (6.12) и (6.16) в уравнение (6.10), находим

$$y = 1346,72 - 0,00405c. \quad (6.17)$$

Подставляя в уравнения (6.12), (6.15) и (6.16) значение y из (6.17), находим

$$a = 1,0072c - 2407;$$

$$b = 3407,2 - 1,0102c;$$

$$d = 1,00602c - 3075,13.$$

Подставляя найденные значения a , b , d в уравнение (6.13) и решая его относительно c , получаем

$$\frac{(1,0072\tilde{n} - 2407)\tilde{n}}{(3407,2 - 1,0102\tilde{n})(1408,43 - 1,00602\tilde{n} + 3075,13)} = 0,4684;$$

$$c = 2632,34.$$

Далее находим $a = 244,3 \text{ м}^3$; $b = 748,0 \text{ м}^3$; $d = -427,0 \text{ м}^3$; $y = 1336 \text{ м}^3$.

Количество влаги, поступающей с воздухом на вторую ступень,

$$1336 \cdot 0,016 = 21,36 \text{ м}^3,$$

где 0,016 — содержание паров влаги в воздухе при температуре 18°C, м³/м³.

$$V_k = 4687,85; 0,003V_k = 14,06.$$

Состав сухого конвертированного газа.

	м3	% (об.)	кг
CH ₄	14,0	0,3	10,0
H ₂	2632,3	57,0	235,0
CO ₂	244,3	7,3	479,8
CO	748,0	13,34	935,0
N ₂	1055,5	21,99	1319,3
Всего	4694,1	100	2979,29

Количество водяного пара в конвертированном газе составляет

$$1408,43 + 426,93 = 1835,36 \text{ м}^3 \text{ или } 1474,8 \text{ кг.}$$

Отношение $\frac{CO + H_2}{N_2} = \frac{2632,34 + 2632,34}{1055,5} = 3,2.$

Таблица 6.5

Таблица материального баланса конвертора второй ступени

Приход			Расход		
Статьи	Кг	м³	Статьи	Кг	м³
Газ из трубчатого конвертора 1-й ступени			Конвертированный газ		
CH ₄	214,29	300	CH ₄	10,0	14,0
CO	385,54	308,43	CO	935,0	748
CO ₂	769,16	391,57	CO ₂	479,8	244,3
H ₂	222,46	2491,57	H ₂	235,0	2632,34
H ₂ O	1131,77	1408,43	H ₂ O	1474,8	1835,3
Воздух	—	—	N ₂	1319,3	1055,5
O ₂	400,8	280,35			
N ₂	1318,37	1055,15			
Влага воздуха	17,16	21,36			
Итого	4460,56	6235,50	Итого	4453,9	6529,44

Тепловой баланс конвертора второй ступени

$$Q_{\text{вх.газа}} + Q_{\text{вх.воздуха}} + Q_{\text{реакционное}} = Q_{\text{вых.газа}} + Q_{\text{потери.}}$$

Рассчитаем приход теплоты.

Теплота паро-газовой смеси, входящей в конвертор,

$$Q_{\text{вх.газа}} = V_{\text{вх.газа}} C_p T = 6235,5 \cdot 1,55 \cdot 690 = 6\,668\,867 \text{ кДж},$$

где $C_p = 1,55$ — средняя объемная теплоемкость паро-газовой смеси при температуре 690°C , кДж/(м³ · К).

Теплота, вносимая воздухом,

$$Q_{\text{вх.воздуха}} = V_{\text{вх.воздуха}} C_p T = 1356,86 \cdot 1,304 \cdot 18 = 31\,848 \text{ кДж},$$

где $C_p = 1,304$ кДж/(м³ · К) — средняя теплоемкость влажного воздуха при температуре 18°C .

Теплоту, выделяющуюся при конверсии, определяем по закону Гесса $Q_p = \sum \Delta H_k - \sum \Delta H_n$.

Энтальпии образования исходных веществ и продуктов реакций принимаем следующими:

	CO	CO ₂	H ₂ O	CH ₄
ΔH, кДж/м3	4933	17 567	10 796	3341

$$\begin{aligned} Q_{\text{реакционное}} &= 748 \cdot 4933 + 244,3 \cdot 17\,567 + 1835,36 \cdot 10\,796 + 14,0 \times \\ &\times 3341 - 308,43 \cdot 4933 - 391,57 \cdot 17\,567 - 1408,43 \cdot 10\,796 - 300 \times \\ &\times 3341 = 27\,842\,822,66 - 24\,607\,905 = 3\,234\,917,66 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Рассчитаем расход теплоты.

Теплота, уносимая паро-газовой смесью из конвертора,

$$Q_{\text{вых.газа}} = V_{\text{вых.газа}} C_p T = 6529,44 \cdot 1,4463 \cdot 1010 = 9\,537\,964 \text{ кДж},$$

где $C_p = 1,4463$ — средняя объемная теплоемкость влажной паро-газовой смеси при температуре 1010°C , кДж/(м³ · К), рассчитанная по уравнению аддитивности.

Уравнение теплового баланса

$$6\,668\,867 + 31\,848 + 3\,234\,917 = 9\,537\,964 + Q_{\text{потери}};$$

$$Q_{\text{потери}} = 0,04 Q_{\text{прихода}}, \text{ по условию.}$$

$$\text{Откуда } Q_{\text{потери}} = 397\,425 \text{ кДж.}$$

Таблица 6.6

Таблица теплового баланса конвертора второй ступени

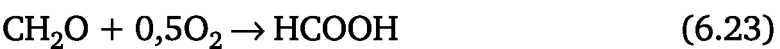
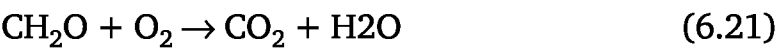
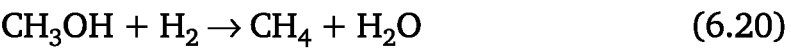
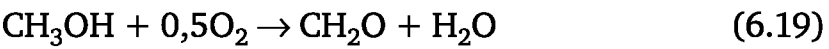
Приход			Расход		
Статьи	кДж	%	Статьи	кДж	%
Тепло паро-газовой смеси	6 668 867	65,82	Тепло конвертированного газа	9 537 964	96,00
Тепло, выделившееся от реакций	3 234 917	33,88	Теплопотери	397 425	4,00

Приход			Расход		
Статьи	кДж	%	Статьи	кДж	%
Тепло, вносимое воз- духом	31 848	0,3			
Итого	99 35 632	100	Итого	9 935 389	100

Пример 6.4

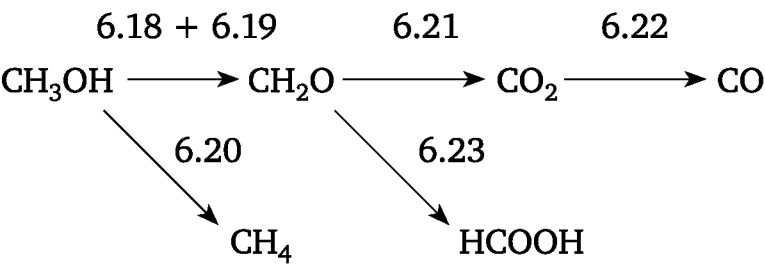
Составить материальный баланс производства формальдегида путем совместного дегидрирования и окисления метанола на катализаторе.

Процесс получения формальдегида путем совместного дегидрирования и окисления паров метанола на твердом катализаторе описывается сложными последовательно-параллельными реакциями. Кроме основных двух реакций дегидрирования и окисления протекают побочные реакции более глубокого окисления, ведущие к образованию оксидов углерода, муравьиной кислоты, метена и воды,



Окислительное дегидрирование проводится при недостатке кислорода, поэтому глубокое окисление не получает значительного развития. В то же время само дегидрирование, инициируемое кислородом, протекает быстрее и упомянутые побочные реакции не так заметны. Процесс проводится в адиабатическом режиме при температуре 500—600°С. Схема реакционного узла синтеза формальдегида представлена на рис. 6.4.

Схему превращения основного компонента можно представить следующим образом:



Цифры над стрелками указывают номера кинетических уравнений.

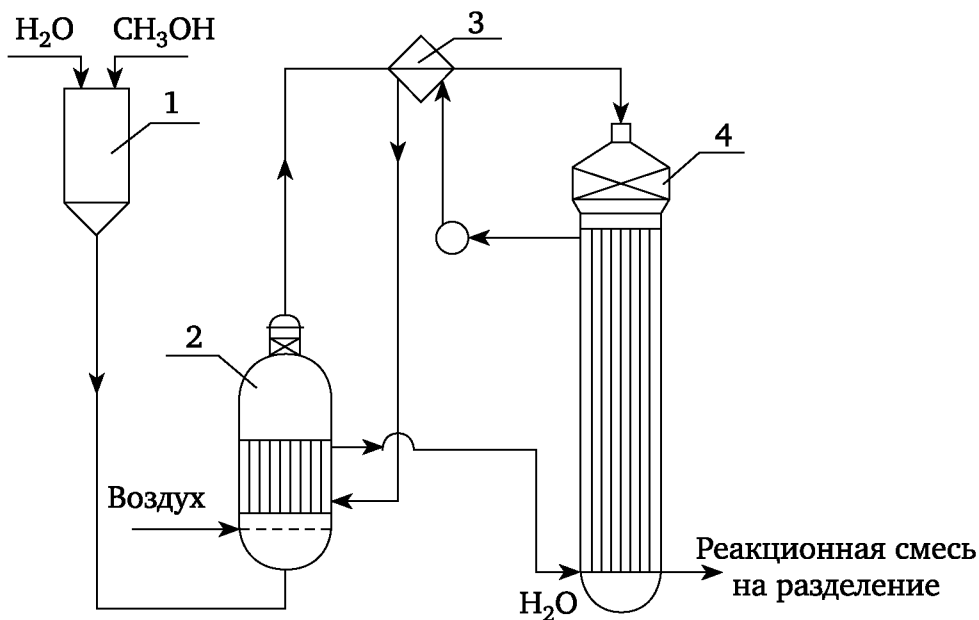


Рис. 6.4. Схема реакционного узла синтеза формальдегида:

1 — смеситель; 2 — испаритель; 3 — реактор-холодильник

Исходные данные

Производительность по альдегиду 420 кг/ч.

Концентрация метанола в спиртовом растворе 90% (мас.).

Содержание метанола в спирто-воздушной смеси 37% (об.).

Степень превращения по первой реакции 37%.

Степень превращения по второй реакции 45,5%.

Общая степень превращения метанола 91%.

Мольное соотношение $\text{CH}_4 : \text{HCOOH} : \text{CO} : \text{CO}_2$ на выходе из реактора равно 1,66 : 1,61 : 0,1 : 0,4.

Парциальное давление паров воды в воздухе $3,6 \cdot 10^3$ Па.

Расчет материального баланса

Для удобства расчеты проведем в молях и составим уравнения материального баланса компонентов реакционной смеси.

Индекс в скобках это номер стехиометрической реакции; ΔN — количество данного вещества, образовавшегося или прореагировавшего по данной реакции.

$$N_{\text{OCH}_3\text{OH}} - \Delta N_{\text{CH}_3\text{OH}(6.18)} - \Delta N_{\text{CH}_3\text{OH}(6.19)} - \Delta N_{\text{CH}_3\text{OH}(6.20)} = N_{\text{CH}_3\text{OH}};$$

$$\Delta N_{\text{CH}_2\text{O}(6.18)} + \Delta N_{\text{CH}_2\text{O}(6.19)} - \Delta N_{\text{CH}_2\text{O}(6.21)} - \Delta N_{\text{CH}_2\text{O}(6.23)} = N_{\text{CH}_2\text{O}} = 14;$$

$$\Delta N_{\text{CO}_2(6.21)} - \Delta N_{\text{CO}_2(6.22)} = N_{\text{CO}_2};$$

$$\Delta N_{\text{CO}_2(6.22)} = N_{\text{CO}} = 0,1 \text{ кмоль по заданию.}$$

Находим количество кмоль CO_2 , образующихся по реакции 6.21,

$$\Delta N_{\text{CO}_2(6.21)} = 0,1 + 0,4 = 0,5.$$

Согласно стехиометрическим уравнениям,

$$\Delta N_{\text{CH}_2\text{O}(6.21)} = \Delta N_{\text{CO}_2(6.21)} = 0,5;$$

$$\Delta N_{\text{CH}_2\text{O}(6.21)} = N_{\text{НСООН}} = 1,61 \text{ по заданию.}$$

Находим количество кмоль альдегида, образующегося по реакциям 6.18 и 6.19,

$$\Delta N_{\text{CH}_2\text{O}(6.18)} + \Delta N_{\text{CH}_2\text{O}(6.19)} = 14 + 0,5 + 1,61 = 16,11 \text{ кмоль/ч.}$$

Находим количество кмоль метанола, подающегося в реактор,

$$N_{\text{CH}_3\text{OH}}x_1 + N_{\text{CH}_3\text{OH}}x_2 = \Delta N_{\text{CH}_2\text{O}(6.18)} + \Delta N_{\text{CH}_2\text{O}(6.19)} = 16,11;$$

$$N_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{16,11}{x_1 + x_2} = \frac{16,11}{0,825} = 19,527 \text{ кмоль/ч;}$$

$$G_{\text{CH}_3\text{OH}} = N_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot M_{\text{CH}_3\text{OH}} = 19,527 \cdot 32 = 624,86 \text{ кг/ч.}$$

Количество водного раствора метанола

$$G_{\text{CH}_3\text{OH}_{90\%}} = \frac{624,86}{0,9} = 694,29 \text{ кг/ч.}$$

Проверим результат расчета количества кмоль метанола через количество кмоль образовавшегося метана

$$N_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{N_{\text{CH}_4}}{1 - 0,37 - 0,445} = \frac{1,66}{0,085} = 19,529 \text{ кмоль/ч.}$$

Рассчитываем в кмоль количество образующегося формальдегида по реакциям 6.18 и 6.19 реакционной смеси и количество выделяющегося водорода по реакции 6.18.

$$\Delta N_{\text{CH}_2\text{O}(6.18)} = N_{\text{CH}_3\text{OH}}x_1 = 19,257 \cdot 0,37 = 7,225;$$

$$\Delta N_{\text{CH}_2\text{O}(6.19)} = N_{\text{CH}_3\text{OH}}x_2 = 19,257 \cdot 0,455 = 8,885;$$

$$N_{\text{H}_2(6.18)} = \Delta N_{\text{CH}_2\text{O}(6.18)} = 7,225 \text{ кмоль/ч.}$$

Рассчитываем объем спирто- и паро- воздушной смеси подаваемой в реактор.

$$V_{\text{смеси}} = \frac{N_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot 22,4}{C_{\text{CH}_3\text{OH}}} = \frac{19,525 \cdot 22,4}{0,37} = 1182,05 \text{ м}^3/\text{ч.}$$

Количество воды, поступающей в реактор с раствором метанола,

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = 694,29 \cdot 0,1 = 69,43 \text{ кг/ч,}$$

$$\text{или } 3,857 \text{ кмоль/ч, или } 86,4 \text{ м}^3 \text{ паров } \text{H}_2\text{O}.$$

Рассчитываем объем влажного воздуха, подаваемого в испаритель раствора уксусной кислоты,

$$V_{\text{воздуха}} = V_{\text{смеси}} - V_{\text{уксуса}} - V_{\text{воды с уксусом}} = \\ = 1150,95 - 19,525 \cdot 22,4 - 86,4 = 658,29 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

Мольная доля паров воды в воздухе по закону Рауля

$$\tilde{x} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{P} = \frac{3,6 \cdot 10^3 \text{ Па}}{101\,325 \text{ Па}} = 0,0355.$$

Объем паров воды в воздухе

$$V_{\text{H}_2\text{O}_{\text{паров}}} = V_{\text{воздуха}} \cdot \tilde{x} = 658,29 \cdot 0,0355 = 23,37 \text{ м}^3/\text{ч} \text{ или } 18,8 \text{ кг/ч}.$$

Объем сухого воздуха $V = V_{\text{воздуха}} - V_{\text{H}_2\text{O}_{\text{паров}}} = 658,29 - 23,37 = 634,92 \text{ м}^3/\text{ч}$, в том числе

кислорода $634,92 \cdot 0,21 = 133,33 \text{ м}^3/\text{ч}$, или $190,47 \text{ кг/ч}$, или $5,952 \text{ кмоль}$;

азота $634,92 \cdot 0,79 = 501,58 \text{ м}^3/\text{ч}$ или $626,98 \text{ кг/ч}$.

Находим количество кислорода, вступающего в реакции 6.19, 6.21, 6.23, в кмольях

$$\Delta N_{\text{O}_2} = 0,5 \cdot \Delta N_{\text{CH}_2\text{O}(6.19)} + 1 \cdot \Delta N_{\text{CH}_2\text{O}(6.21)} + \\ + 0,5 \cdot \Delta N_{\text{HCOOH}} = 0,5 \cdot 8,885 + 0,5 + 0,5 \cdot 1,51 = 5,747.$$

На 7 реакцию остается $5,952 - 5,747 = 0,205 \text{ кмоль O}_2/\text{ч}$. С этим количеством кислорода реагирует $0,41 \text{ кмоль водорода}$ и образуется $0,41 \text{ кмоль паров воды}$ или $7,38 \text{ кг паров воды (6.24)}$.

Составим материальный баланс по водороду в реакционной смеси.

$$0 \Delta N_{\text{H}_2(6.18)} - \Delta N_{\text{H}_2(6.20)} - \Delta N_{\text{H}_2(6.23)} - \Delta N_{\text{H}_2(6.24)} = N_{\text{H}_2, \text{кон}};$$

$$N_{\text{H}_2(6.18)} = \Delta N_{\text{CH}_2\text{O}(6.18)} = 7,225 \text{ кмоль/ч};$$

$$7,225 - 1,66 - 0,1 - 0,41 = 5,055 \text{ кмоль H}_2/\text{ч} \text{ или } 10,11 \text{ кг H}_2/\text{ч}.$$

Составим материальный баланс по воде в реакционной смеси.

$$G_{\text{H}_2\text{O}_{\text{растворметанола}}} + G_{\text{парыводы}} + G_{\text{H}_2\text{O}(2)} + G_{\text{H}_2\text{O}(3)} + \\ + G_{\text{H}_2\text{O}(4)} + G_{\text{H}_2\text{O}(5)} + G_{\text{H}_2\text{O}(6)} + G_{\text{H}_2\text{O}(7)} = G_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$69,42 + 18,78 + 159,93 + 29,88 + 9 + 1,8 + 7,38 = 296 \text{ кг H}_2\text{O}/\text{час}$$

Таблица 6.7

Материальный баланс реакционного узла

Приход		Расход	
Вещество	кг/ч	Вещество	кг/ч
Раствор метанола		Альдегид	420

Окончание табл. 6.7

Приход		Расход	
Вещество	кг/ч	Вещество	кг/ч
В т. ч. метанол	624,86	Метанол	62,486
вода	69,43	Вода	296,19
Воздух		Муравьиная кислота	74,06
В т. ч. кислород	190,47	Метан	26,56
азот	626,98	Диоксид углерода	17,6
пары воды	18,78	Оксид углерода	2,8
		Азот	626,98
		Водород	10,11
Итого	1530	Итого	1536,8

Технологические показатели производства

Расходный коэффициент по метанолу $624 / 420 = 1485,7$ т CH_3OH / т CH_2O .

Селективность альдегида — 84,13%.

Ответы

Глава 1.

Химическая технология и основные технологические показатели химического производства

- 1-1. 92,35 кг.
1-2. $K_{\text{NH}_3} = 374,63 \text{ м}^3/\text{т}$ моногидрата HNO_3 , $K_{\text{H}_2\text{O}} = 93,23 \text{ кг H}_2\text{O} / \text{т разб. HNO}_3$.
1-3. 3,911 кг/м³.
1-4. $K_{\text{теор}} = 0,733 \text{ т CH}_3\text{CHO} / \text{т CH}_3\text{COOH}$, $K_{\text{пр}} = 0,9548 \text{ т CH}_3\text{CHO} / \text{т CH}_3\text{COOH}$.
1-5. $K_{\text{теор}} = 326,5 \text{ кг S} / \text{т H}_2\text{SO}_4$; $K_{\text{пр}} = 331,4 \text{ кг S} / \text{т кг S} / \text{т H}_2\text{SO}_4$; $K_{\text{воды}} = 200 \text{ кг H}_2\text{O} / \text{т H}_2\text{SO}_4 \text{ разб.}$
1-6. $K_{\text{теор, NH}_3} = 355 \text{ м}^3/\text{т NH}_3$; $K_{\text{пр, NH}_3} = 368,4 \text{ м}^3/\text{т NH}_3$; $K_{\text{H}_2\text{O}} = 0,098 \text{ т H}_2\text{O} / \text{т NH}_3$.
1-7. 378 л NH_3 , 4068 л воздуха.
1-8. $x = 0,46$, $S_R = 0,869$.
1-9. $K_{\text{CH}_4} = 373 \text{ м}^3 \text{ CH}_4 / \text{т CH}_3\text{COOH}$.
1-10. $K_{\text{теор}} = 1,07 \text{ т C}_6\text{H}_{12} / \text{т C}_6\text{H}_6$, $K_{\text{пр}} = 2,175 \text{ т C}_6\text{H}_{12} / \text{т C}_6\text{H}_6$.
1-11. 0,336 т $\text{S}_2 / \text{т H}_2\text{SO}_4$, 0,245 т $\text{H}_2\text{O} / \text{т H}_2\text{SO}_4$, $C_{\text{SO}_2} = 0,0044 \text{ г/м}^3$, $C_{\text{SO}_3} = 0,0004 \text{ г/м}^3$.
1-12. Количество серы — 431,3 кг/ч. Количество воды — 296,33 кг/ч.
1-13. 342,816 кг NH_3 , 5571,1 л воздуха, 239,7 кг H_2O .
1-14. $K_{\text{C}_6\text{H}_6} = 0,991 \text{ т C}_6\text{H}_6 / \text{т C}_6\text{H}_5\text{OH}$, $K_{\text{фракции}} = 949 \text{ м}^3 \text{ фракции} / \text{т C}_6\text{H}_5\text{OH}$.
1-15. 342,816 кг NH_3 , 5571,1 л воздуха, 239,7 кг H_2O .
1-16. $K_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 1,134 \text{ т H}_3\text{PO}_4 / \text{т (NH}_4)_3\text{PO}_4$; $K_{\text{NH}_3} = 153 \text{ м}^3 \text{ NH}_3 / \text{т (NH}_4)_3\text{PO}_4$.
1-17. $K_{\text{теор}} = 1,059 \text{ т C}_5\text{H}_{12} / \text{т C}_5\text{H}_8$; $K_{\text{пр}} = 4,665 \text{ т C}_5\text{H}_{12} / \text{т C}_5\text{H}_8$.
1-18. 530 м³ C_2H_2 ; 756,3 кг CH_2O .
1-19. $x_A = 0,6$, $E_R = 0,8$.
1.21. $C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0,2 \text{ м.д}$; $C_{(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2} = 0,4 \text{ м.д}$; $C_{\text{H}_2\text{O}} = 0,4 \text{ м.д}$.
1.22. 378 л NH_3 ; 4068 л воздуха.

Глава 2.

Физико-химические закономерности химических процессов

2.1. Стехиометрические закономерности в расчетах химических процессов

- 2.1-1. $x_A = 0,85$; $E_R = 0,32$.
2.1-2. $x_A = 0,65$; $S_R = 0,879$.

- 2.1-3. $x_A = 0,8$; $S_R = 0,8$.
- 2.1-4. $x_A = 0,71$; $C_R = 0,106$ кмоль/м³.
- 2.1-5. $x_A = 0,7$; $S_R = 0,714$.
- 2.1-6. $x_A = 0,6$; $S_R = 0,889$.
- 2.1-7. $x_A = 0,8$; $E_R = 0,21$.
- 2.1-8. $x_A = 0,7$; $S_R = 0,714$.
- 2.1-9. $x_A = 0,7$; $S_R = 0,714$.
- 2.1-10. $x_A = 0,76$; $S_R = 0,39$.
- 2.1-11. $x_A = 0,857$; $E_R = 0,571$.
- 2.1-12. $x_A = 0,714$; $S_R = 0,8$.
- 2.1-13. $x_A = 0,6$; $S_R = 0,95$.
- 2.1-14. $x_A = 0,757$; $E_R = 0,571$.
- 2.1-15. $x_A = 0,83$; $E_R = 0,5$.
- 2.1-16. $x_A = 0,9$; $C_R = 0,54$ кмоль/м³; $E_R = 0,73$.
- 2.1-17. $x_A = 0,875$; $E_R = 0,55$.
- 2.1-18. $x_A = 0,9$; $x_B = 0,75$; $C_T = 2,8$; $C_D = 0,6$.
- 2.1-19. $x_A = 0,75$; $x_B = 0,8$; $C_T = 0,1$.
- 2.1-20. $x_B = 0,727$; $E_R = 0,33$; $x_{B1} = 0,545$ $x_{B2} = 0,09$; $x_{B3} = 0,09$; $x_{\text{общ}} = 0,72$.
- 2.1-21. $x_B = 0,24$.
- 2.1-22. $x_A = 0,4$.
- 2.1-23. $x_A = 0,9$.
- 2.1-24. $x_A = 0,5$; $x_B = 0,6$; $E_R \text{ по } A = 0,375$; $E_S \text{ по } B = 0,2$.
- 2.1-25. $x_B = 0,823$; $C_T = 0,15$ кмоль/м³.
- 2.1-26. $C_R = 1,05$, $C_S = 0,3$ кмоль/м³.
- 2.1-27. $x_A = 0,3$; $C_R = 0,012$ кмоль/м³.
- 2.1-28. Ацетилен и формальдегида по 10,63 кмоль.
- 2.1-29. 0,4.
- 2.1-30. $N_{C_4H_{10}} = 1,218$ моль, $N_{C_4H_8} = 0,798$ моль; $N_{C_4H_{10}} = 0,084$ моль; $S_{C_4H_8} = 0,9$; $E_{C_4H_8} = 0,38$.
- 2.1-31. $C_A = 0,1$; $C_B = 0,2$, $x_B = 0,75$.
- 2.1-32. $X_A = 0,34$; $C_R = 0,1$ кмоль/м³.
- 2.1-33. $C_A = 0,184$ моль/м³.
- 2.1-34. $C_R = 0,45$ моль/л; $C_B = 0,1$ моль/л.
- 2.1-35. $C_A = 0,5$ кмоль/м³; $C_R = 1$ кмоль/м³; $C_B = 1,5$ кмоль/м³.
- 2.1-36. $C_A = 0,5$ кмоль/м³; $C_R = 1,5$ кмоль/м³.
- 2.1-37. $C_A = 0,2128$; $C_R = 0,2128$; $C_B = 0,5744$.
- 2.1-38. $x_B = 0,45$.
- 2.1-39. $C_A = 0,3$, $C_B = 0,2$, $x_A = 0,4$.
- 2.1-40. $C_A = 0,3$ м.д.; $C_B = 0,2$ м.д.; $x_A = 0,4$.
- 2.1-41. $x_1 = 0,4$; $x_2 = 0,05$; $x_{\text{общ.}} = 0,45$; $S = 0,892$.
- 2.1-42. $E_R = 0,6316$, $X_A = 0,7368$.
- 2.1-43. $E_R = 0,33$; $X_A = 0,1176$.
- 2.1-44. $E_R = 0,484$; $S_R = 0,584$.
- 2.1-45. $x_A = 0,783$ $E_R = 0,542$; $S_R = 0,0697$.
- 2.1-46. $x_1 = 0,4$; $x_2 = 0,05$, $x_{\text{общ.}} = 0,45$; $S = 0,892$.

2.2. Термодинамические расчеты в расчетах химических процессов

- 2.2-7. 13,8.
2.2-8. $12,7 \text{ атм}^{-1/2}$
2.2-9. 92; $C_{\text{CO}} = 0,02$; $C_{\text{CO}_2} = 0,98$
2.2-10. $C_{\text{укс. к-ты}} = 0,2192$; $C_{\text{спирта}} = 0,4425$; $C_{\text{H}_2\text{O}} = 0,158$; $C_{\text{этилацетата}} = 0,158$.
2.2-11. $x_p = 0,153$; $C_A = C_B = 1,44 \text{ моль/л.}$; $C_R = 1,12 \text{ моль/л.}$
2.2-12. $165,24 \text{ м}^3 \text{ R/ ч.}$
2.2-13. 0,86.
2.2-14. 0,837.
2.2-15. Уменьшится в 1,39 раза.
2.2-16. $C_A = 0,3675 \text{ моль/л.}$; $C_B = 1,869 \text{ моль/л.}$; $C_R = C_S = 1,131 \text{ моль/л.}$
2.2-17. Уменьшится в 1,2 раза.
2.2-18. $C_A = 0,048 \text{ моль/л.}$; $C_R = C_S = 0,076 \text{ моль/л.}$
2.2-19. $x_1 = 0,72$; $x_2 = 0,349$.
2.2-20. $C_{\text{C}_6\text{H}_6} = 6,13 \cdot 10^{-3}$; $C_{\text{H}_2} = 0,8773$; $C_{\text{C}_6\text{H}_{12}} = 0,1156$.
2.2-21. 1,24
2.2-22. $C_{\text{CO}} = 0,1426$; $C_{\text{CO}_2} = 0,0574$; $C_{\text{N}_2} = 0,8$; 28,7 кг Fe.
2.2-23. Уменьшится в 1,68 раза.
2.2-24. 0,24
2.2-25. $C_A = C_B = 0,445 \text{ моль/л.}$; $C_R = C_S = 0,855 \text{ моль/л.}$
2.2-26. $6934 \cdot 10^3 \text{ кДж.}$
2.2-27. $16,43 \cdot 10^6 \text{ кДж.}$
2.2-28. $384,71 \cdot 10^3 \text{ кДж.}$

2.3. Кинетические расчеты

- 2.3-1. $x = 0,835$; $C_R = 1,12 \text{ моль/л.}$; $C_S = 3,11 \text{ моль/л.}$
2.3-2. $t = 4,9 \text{ мин.}$; $C_R = 2,75 \text{ моль/л.}$
2.3-3. $t = 15 \text{ мин.}$; $C_R = 0,9 \text{ моль/л.}$
2.3-4. $x = 0,513$; $C_R = 0,77 \text{ моль/л.}$; $C_A = 1,46 \text{ моль/л.}$
2.3-5. $x = 0,68$; $C_R = 0,805 \text{ моль/л.}$; $C_S = 0,345 \text{ моль/л.}$
2.3-6. $x = 0,69$; $C_S = 0,317 \text{ моль/л.}$
2.3-7. $x = 0,578$; $C_R = 1,58 \text{ моль/л.}$
2.3-8. $t = 206 \text{ с.}$
2.3-9. $t = 3,9 \text{ мин.}$; $X = 0,61$.
2.3-10. $t = 5,53 \text{ мин.}$; $C_R = 2,24 \text{ моль/л.}$
2.3-11. $X = 0,9$; $C_R = 2,88 \text{ моль/л.}$
2.3-12. $t = 3,57 \text{ мин.}$
2.3-13. $t = 0,46 \text{ мин.}$; $C_S = 0,2 \text{ моль/л.}$
2.3-14. $t = 2,3 \text{ мин.}$; $C_R = 3,6 \text{ моль/л.}$
2.3-15. $C_S = 0,51 \text{ моль/л.}$
2.3-16. $x_A = 0,7$; $C_R = 1,26 \text{ моль/л.}$
2.3-17. $x = 0,273$; $C_S = 0,496$.
2.3-18. $\tau = 0,3 \text{ с.}$; $x = 0,45$; $S_R = 0,3$.
2.3-19. $\tau = 3,29 \text{ мин.}$; $E_R = 0,257$; $C_S = 0,167 \text{ кмоль/м}^3$.
2.3-20. $\tau = 2,0 \text{ мин.}$; $C_R = 0,8 \text{ моль/л.}$

- 2.3-22. $\tau = 2$ мин; $C_R = 0,84$ моль/л.
 2.3-23. $C_S = 0,222$ моль/л.
 2.3-26. $C_R = 0,776$; $E_R = 0,48$.
 2.3-27. $C_A = 0,48$; $C_R = 0,98$; $C_S = 0,14$ моль/л.
 2.3-28. 0,89; 0,94.
 2.3-29. 0,597 мин.
 2.3-30. 3,75 мин.
 2.3-31. 0,3 мин; $x_A = 0,456$.
 2.3-32. 1,35 с; $x_A = 0,15$.
 2.3-33. 0,789.
 2.3-34. 4,85 мин.
 2.3-36. 0,274 с; $C = 0,4C_{A0}$.
 2.3-38. 1. $x_A = 0,9$, $C_R = 0,86C_{A0}$ 2. $x_A = 0,0329$, $C_R = 0,1C_{A0}$

2.4. Гетерогенные химические процессы.

- 2.4-1. 1 м.
 2.4-2. 0,825; 0,985; 0,75.
 2.4-3. 11,43 м.
 2.4-4. 513 с.
 2.4-5. 27,71 мин.
 2.4-6. 0,95.
 2.4-7. 0,9; 0,56.
 2.4-8. 8,14 м.
 2.4-9. 16,25 м.
 2.4-10. 0.125; 230 мин; 0,6 кг/мин.
 2.4-11. 15 мин.
 2.4-12. 294 с.
 2.4-13. 1,18 моль/(м² · с).
 2.4-14. 0,0032 моль/(м² · с).

2.5. Гетерогенно-каталитические процессы

- 2.5-2. 4,53 см²/с.
 2.5-3. 0,82; переходная область.
 2.5-4. $\eta_1/\eta_2 = 0,9$; $W_{H1} / W_{H2} = 8$.
 2.5-5. $\eta_1/\eta_2 = 1,04$; $W_{H1} / W_{H2} = 1,04$.
 2.5-6. $\eta_{500}/\eta_{560} = 1,114$; $W_{H560} / W_{H500} = 7$.
 2.5-7. $\eta_1/\eta_2 = 1,4$; $W_{H1} / W_{H2} = 0,17$.
 2.5-8. $\eta_1/\eta_2 = 0,57$; $W_{H1} / W_{H2} = 1,8$.
 2,5-9. $\eta_{\text{пластин}} / \eta_{\text{сферы}} = 0,96$; $W_{\text{пластинки}} / W_{\text{сферы}} = 0,96$
 2.5-10. $\eta_1 / \eta_2 = 1,08$; $W_{H2} / W_{H1} = 3,35$.

Глава 3.

Химические реакторы

3.1. Расчет химического реактора и процесса, осуществляемого в изотермических условиях

- 3.1-1. 3,8 кмоль R/ч4 0,85 л.
 3.1-2. 103,68 кмоль R/сутки.

- 3.1-3. 32,6 л.
3.1-4. 3,26 м³.
3.1-5 0,9 кмоль R/ч.
3.1-6. $C_{A0} = 4,56$ моль/л; $x_A = 0,3368$.
3.1-7. 460 л; $C_R = 0,267$ моль/л.
3.1-8. 38 л.
3.1-9. 340 л.
3.1-10. 76 л.
3.1-11. 3,4 м³.
3.1-12. $C_A = 1,89$ моль A/л; $C_R = 0,468$ моль R/л; $C_S = 0,042$ моль S/л.
3.1-13. 210 л $V_0 = 31,25$ л/мин.
3.1-14. 63,5 л.
3.1-15. 12,1 кмоль R/ч.
3.1-16. 60 л 0,762 кмоль R/ч.
3.1-17. 93,3 л.
3.1-18. 33,78 кмоль A/ч; $x = 0,777$.
3.1-19. 209 л $V_0 = 31,25$ л/мин.
3.1-20. 3,024 кмоль/ч.
3.1-21. 5,625 кмоль/ч.
3.1-22. 87,03 кмоль R/ч.
3.1-23. 16,8 кмоль A/ч; 48,54 кмоль/ч.
3.1-24. 66 кмоль/ч.
3.1-25. 630 кмоль R/ч; 121,7 л.
3.1-26. Эффективность в РИВ в 2,5 раза выше, чем в РИС.
3.1-27. 4,84 кмоль R/ч.
3.1-28. 0,685; 0,886.
3.1-29. 3,05 кмоль A/ч; 9,10 кмоль A/ч.
3.1-30. $4,149 \cdot 10^{-2}$ мин⁻¹; $0,456 \cdot 10^{-2}$ мин⁻¹.
3.1-31. 0,151 кмоль A/ч; 0,227 кмоль B/ч.
3.1-32. 12,97 м.
3.1-33.

X_A	0,3	0,5	0,7	0,9
$V_{PC}, \text{ м}^3$	0,161	0,526	2,047	23,684
$V_{PB}, \text{ м}^3$	0,113	0,263	0,614	2,368

- 3.1-34. 0,976.
3.1-35. 3 кмоль R/ч; 3,89 кмоль R/ч.
3.1-36. 398,78 кмоль R/сутки.
3.1-37. 0,998 м³.
3.1-38. 2,19 л/мин.
3.1-39. 0,909; 0,12 м³; 1,74 кмоль R/ч.
3.1-40. 3,46 м³; 0,464; 0,464; 0,215; 62,04 кмоль R/сутки.
3.1-41. 3,45 м³; 0,578; 0,546; 0,316; 90,96 кмоль R/сутки.
3.1-42. $\sqrt{\frac{k_2}{k_3}}$.

- 3.1-44. 0,263 л; 0,613; 0,81 кмоль/ч.
- 3.1-45. РИС: 29,65 кмоль А/ч; 0,338; 9,24 кмоль R/ч. РИВ: 38,68 кмоль А/ч; 0,701; 24,96 кмоль R/ч.
- 3.1-46. 664.
- 3.1-47. 27,54 м³.
- 3.1-48. 0,82 м³.
- 3.1-49. 3,38 м.
- 3.1-50. 50,4 с.
- 3.1-51. РИС: $\tau = 7,04$ с; 0,246 моль S/моль А; 0,704 моль R/моль А. РИВ: $\tau = 1,11$ с; 0,246 моль S/моль А; 0,704 моль R/моль А.
- 3.1-52. 5,716 м³/ч; 8,574 м³/ч; 12,12 кмоль R/ч; 36,33 кмоль R/ч.
- 2.1-53. 2,9 кмоль R/ч; 1,45 кмоль R/ч.
- 3.1-54. 3,95 л; 0,613; 12,168 кмоль R/ч.
- 3.1-55. 285 кмоль R/сутки.
- 3.1-56. 23,68 м³; 9,47 м³.
- 3.1-57. 10,6 кмоль А/ч.
- 3.1-58. 0,84 кмоль R/ч.
- 3.1-59. 0,9447 кмоль R/ч.
- 3.1-60. 2,67 м³; 9,9 кмоль R/ч.
- 3.1-61. 15,528 кмоль А/сутки.
- 3.1-62. 16,78 кмоль R/сутки.
- 3.1-63. 10,23 кмоль R/ч.
- 3.1-64. 99,8 л.
- 3.1-65. 555,67 л; 2,0 м³/ч.
- 3.1-66. 1,53 м³.
- 3.1-67. 741 м³; 0,89.
- 3.1-68. 1,49 кмоль R/ч.
- 3.1-69. 3,33 м³.
- 3.1-70. 4,8 кмоль R/ч.
- 3.1-71. 4,64 кмоль R/ч; 0,69.
- 3.1-72. 5,34 кмоль R/ч; 0,695.
- 3.1-73. 0,313 м³; 0,343 моль S/л.
- 3.1-74. 1,37 м³; 0,84.
- 3.1-75. 1,48 кмоль R/ч.
- 3.1-76. 3,72 кмоль R/ч.
- 3.1-77. 3,2 кмоль А/м³; 0,194.
- 3.1-78. 1,657 моль А/л; 0,6975 моль R/л; 0,046 моль S/л.
- 3.1-79. 2,304 кмоль R/ч; 0,519; 0,77.
- 3.1-80. 1,43 моль А/л; 1,098 моль R/л; 0,869 моль S/л; 0,579; 0,558.
- 3.1-81. 0,22 моль А/л; 0,98 моль R/л; 1,2 моль S/л; 0,9; 0,55.
- 3.1-82. 0,25 моль/л; 0,217 моль/л; 261 л.
- 3.1-83. 12 м³; 0,714; 0,142.
- 3.1-84. 1,42 м³; 0,542; 0,284.
- 3.1-85.1. 19,76 л; 8,47 кмоль R/ч; 2. 8,72 л; 0,8 кмоль R/ч.
- 3.1-86. 3,82 л; 17,6 кмоль R/ч; 0,69.
- 3.1-87. 284 кмоль R/сутки.

- 3.1-88. 122 л.
 3.1-89. $V_{PC} = 56$ л.
 3.1-90. $V_{PB} = 8,5$ л; $N_R = 9,9$ кмоль/ч.
 3.1-91. $N_R = 6,46$ кмоль/ч.
 3.1-92. N_A переработанное в продукт = 12,9 кмоль/ч.
 3.1-93. $C_{A0} = 4,9$ моль/л; $x_A = 0,374$.
 3.1-94. $C_A = 1,88$; $C_R = 0,465$; $C_S = 0,042$ моль/л.
 3.1-95. $N_R = 1,8$ кмоль/ч.
 3.1-96. $V_{PB} = 100$ л.
 3.1-97. $N_R = 18,055$ кмоль/ч; $x_A = 0,3$.
 3.1-98. $V_{PC} = 562$ л; $V_0 = 33,7$ л/мин.
 3.1-99. $V_{PB} = 23$ л; $N_R = 1,759$ кмоль/ч; $S_R = 0,616$.
 3.1-100. $N_{A0} = 32,16$ кмоль/ч; $X_A = 0,777$.
 3.1-101. $N_{A0} = 614,4$ кмоль/ч.
 3.1-102. 1,074 кмоль R/ч.
 3.1-103. 4,376 м².

3.2. Неизотермический процесс в химическом реакторе

- 3.2-3. 630 К.
 3.2-5. 0,787 кмоль R/ч; 18,5 л.
 3.2-8. 308 К;
 3.2-9. 315 К.
 3.2-10. 27°C.
 3.2-11. 15,2 кмоль R/ч.
 3.2-13. 340 К; 0,9.
 3.2-14. 24,36 кмоль R/ч.
 3.2-15. 327 К.
 3.2-16. 76 л.
 3.2-17. 695 Дж/(моль · К).
 3.2-18. 1,98 м²; 83,16 кДж/с.
 3.2-19. 25 200 Дж/с; 18 700 Дж/с; 22 975 Дж/с.

Глава 4.

Сравнение и выбор химических реакторов и их схем

4.1. Последовательные и параллельные схемы реакторов

- 4.1-1. $V_{0pc} = 2$ л/мин; $V_{0pb} = 2$ л/мин.
 4.1-2. ΔN_A в реакторе смешения равно 2,592 кмоль/ч;
 ΔN_A в реакторе вытеснения равно 6,48 кмоль/ч;
 ΔN_A в каскаде реакторов смешения равно 4,867 кмоль/ч.
 4.1-3. 1 м³, $n = 3$.
 4.1-4. 5,67 кмоль R/ч.
 4.1-5. 4,32 кмоль R/ч в PC; 8,11 кмоль R/ч в каскаде.
 4.1-6. 46 л.
 4.1-7. 3,308 кмоль R/ч.
 4.1-8. 4,82 кмоль R/ч
 4.1-9. 2,25 м³/ч; 3,64 м³/ч; 4,225 м³/ч.

- 4.1-10. $V_{\text{ОРВ}} = 0,4 \cdot V_{\text{РВ}} V_{\text{ОРС}} = 0,5 \cdot V_{\text{РВ}} V_0 = 0,9 \cdot V_{\text{РВ}}$.
- 4.1-11. $0,36 \cdot V_{\text{РВ}} C_{\text{А0}}^2$.
- 4.1-12. $N_R = 5,191$ кмоль/ч.
- 4.1-13. $N_R = 5,234$ кмоль/ч.
- 4.1-14. $2,25$ м³/ч; $3,64$ м³/ч; $4,225$ м³/ч.
- 4.1-15. $6,811$ кмоль/ч.
- 4.1-16. 4.
- 4.1-17. 0,963.
- 4.1-18. 3.
- 4.1-19. 1-й реактор: 0,6 моль А/л; 0,48 моль R/л; 0,72 моль S/л;
2-й реактор: 0,158 моль А/л; 0,297 моль R/л; 1,344 моль S/л;
3-й реактор: 0,03 моль А/л; 0,1 моль R/л; 1,66 моль S/л.
- 4.1-20. 1-й реактор: 0,36 моль А/л; 0,36 моль R/л; 1,08 моль S/л;
2-й реактор: 0,09 моль А/л; 0,2 моль R/л; 1,5 моль S/л;
3-й реактор: 0,03 моль А/л; 0,1 моль R/л; 1,66 моль S/л.
- 4.1-21. 5,4 кмоль А/ч; 18,48 кмоль А/ч; 30,647 кмоль А/ч.
- 4.1-22. 0,71.
- 4.1-23. $8,67$ м³/ч; 5.
- 4.1-24. 64,87 л, 35,43 л, 13,06 л.
- 4.1-25. $5,71$ м³/ч; $8,57$ м³/ч; 21,11 кмоль R/ч.
- 4.1-26. 3,2 л; 5.
- 4.1-27. $0,925$ м³; 5.
- 4.1-28. 11,35 кмоль А/ч; 28,18 кмоль А/ч; 21,35 кмоль А/ч.
- 4.1-29. 78,6 кмоль R/ч.
- 4.1-30. 418,536 лмоль R/ч.
- 4.1-31. 5,055 кмоль R/ч.
- 4.1-32. 38,5 л.
- 4.1-33. 30,82 л.
- 4.1-34.. 54,5 л.
- 4.1-35. $V_{01} = 128,4$ л/мин; $V_{02} = 111,6$ л/мин; 10,79 кмоль R/ч.
- 4.1-36. 28,18 кмоль R/ч.
- 4.1-37. $V_{01} = 50,2$ л/мин; $V_{02} = 68,8$ л/мин.
- 4.1-38. 4,5 кмоль R/ч.
- 4.1-39. 6,46 кмоль R/ч.
- 4.1-40. 24,18 л.
- 4.1-41. При $\tau_1 = \tau_2$ 3,66 кмоль R/ч; при $V_{01} = V_{02}$ 3,725 кмоль R/ч.
- 4.1-42. 11,38 кмоль R/ч.
- 4.1-43. 1,504 кмоль R/мин.
- 4.1-44. 4.
- 4.1-46. 7,886 кмоль R/ч; 8,172 кмоль R/ч.
- 4.1-47. 2,268 кмоль R/ч.
- 4.1-48. $0,8\nu_{\text{РИВ}} \cdot C_{\text{А0}}$ моль R/мин.
- 4.1-50. 33,5.
- 4.1-51. Уменьшится в 1,3 раза.
- 4.1-52. 5 м³.
- 4.1-53. 349,5 моль R/мин.

- 4.1-54. Производительность одинаковая.
 4.1-55. 15,3 кмоль R /ч; 14,98 кмоль R /ч.
 4.1-56. 42,588 кмоль R /ч.
 4.1-57. $0,648\nu_{\text{РИВ}}$; C_{A0}^2 кмоль/ч.
 4.1-58. 5,05 кмоль R /ч.
 4.1-59. 9 кмоль R /ч.

4.2. Схемы реакторов с рециклом

- 4.2-1. 1 л; 1,7 моль/л.
 4.2-2. 5 л; 0,45 л/мин.
 4.2-3. 18,49 м³/ч; 12,7 кмоль R /ч.
 4.2-4. 9,4 м³/ч; 0,4 кмоль A /м³.
 4.2-5. 42 л; 0,74 л/с
 4.2-6. 0,99 м³/ч; 1,81 кмоль/м³; 16,5 л.
 4.2-7. 1,0 м³/ч; 21,2 л.
 4.2-8. 9,09 м³/ч; 16,36 кмоль A /ч.
 4.2-9. 11,1 м³/ч; 0,51 кмоль A /м³; 7,6 кмоль A /ч.
 4.2-10. 9,18 кмоль R /ч; 5 л; 2,62 м³/ч.
 4.2-11. 8,1 кмоль R /ч; 254 л; 5,13 м³/ч.
 4.2-12. 3,6 м³/ч.; 0,36 моль/(л · мин.)
 4.2-13. 15 кмоль R /ч; 225 л; 1,75 кмоль A /м³; 0,62.
 4.2-14. 9,8 кмоль R /ч; 71,2 л; 6 м³/ч; 0,7 кмоль R /м³;
 4.2-15. 9,8 кмоль R /ч; 237,3 л; 6 м³/ч; 0,7 кмоль R /м³;
 4.2-16. 125 л; 2,25 м³/ч.
 4.2-17. 144 л; 0,51 кмоль A /м³.
 4.2-18. 3,38 м³/ч; 0,38 м³/(кмоль · с).
 4.2-19. 9,328 м³/ч; 0,165 кмоль A /м³; 0,6179 кмоль R /м³.
 4.2-20. 3,12 м³/ч; 0,0025 м³/(кмоль · с).
 4.1-21. 10,8 л; 150 м³/ч.
 4.1-22. 249 л; 0,3 л/с.
 4.2-24. $V_{\text{рец}} = 0,9$ л/с; $V_{\text{рив}} = 7,7$ л.
 4.2-25. 2,35 л; 3,12 л/мин; 539 моль/ч.
 4.2-26. 0,62 кмоль R /м³; 1,987 кмоль R /ч.
 4.2-27. С рециклом 0,413 кмоль R /м³; 0,206 кмоль R /ч. Без рецикла 0,753 кмоль R /м³; 1,382 кмоль R /ч.
 4.2-28. С рециклом 376,2 кмоль R /ч; 0,204 кмоль R /м³. Без рецикла 0,178 кмоль R /м³; 320,4 кмоль R /ч.

4.3. Задачи на оптимальную себестоимость продукта

- 4.3-1. Единичный реактор $x_A = 0,615$, 120 руб/моль R ; система $x_A = 0,375$, 93,2 руб/моль R .
 4.3-2. Единичный реактор $x_A = 0,8$, 91 руб/моль R ; система $x_A = 0,75$, 119,24 руб/моль R .
 4.3-3. Единичный реактор $x_A = 0,615$, 98,21 руб/моль R ; система $x_A = 0,375$, 127 руб/моль R .
 4.3-4. Единичный реактор 33,86 руб/кмоль R ; система 31,08 руб/кмоль R .

- 4.3-5. $x_A = 0,166$, 8,18 руб/моль A , $V_{\text{РИВ}} = 18 \text{ м}^3$.
4.3-6. 210 л, $x_A = 0,695$; 85,68 руб/кмоль R .
4.3-7. 1. 0,1918; 0,6 м³; 39,96 м³/ч.
2. 0,1; 0,53 м³; 2,25 м³/ч.
4.3-8. 0,93; 949 л; 1,05 л/с.
4.3-9. 158 л; 0,58; 1,05 л/с.
4.3-10. 0,825; 6,6 л.
4.3-11. 0,84; 41 л; 217,8 руб/кмоль.
4.3-12. 0,67; 33 л; 42,77 руб/моль R .
4.3-13. 0,79; 21 л.
4.3-14. 0,8; 105 л.
4.3-15. 0,82, 158,5 л; 62,2 руб/моль R .
4.3-16. 0,816; 361 л. 66,84 руб/моль R .
4.3-17. 0,845; 136,3 л.
4.3-18. 0,776; 7,9 м³; 349,5 руб/кмоль R .
4.3-19. $x = 0,79$, 935 л.
4.3-20. Единичный реактор 0,857; 59,09 руб/моль R ; система 0,833;
50,82 руб/моль R .

Использованная литература

1. Харлампиди, Х. Э. Общая химическая технология / Х. Э. Харлампиди [и др.]. — СПб. : Лань, 2013.
2. Бесков, В. С. Общая химическая технология / В. С. Бесков. — М. : Академкнига, 2005.
3. Игнатенков, В. И. Примеры и задачи по общей химической технологии / В. И. Игнатенков, В. С. Бесков. — М. : Академкнига, 2005.
4. Лебедев, Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза / Н. Н. Лебедев. — М. : Химия, 1988, 590 с.
5. Иванов, В. Г. Введение в теорию химико-технологических систем. Ч. 2 / В. Г. Иванов [и др.]. — Казань, 1997.
6. Смирнов, Н. Н., Волжинский А.И. Химические реакторы в примерах и задачах / Н. Н. Смирнов, А. И. Волжинский. — Л. : Химия, 1986.

Новые издания по дисциплине «Общая химическая технология» и смежным дисциплинам

Александрова, Э. А. Аналитическая химия в 2 книгах. Кн. 2. Физико-химические методы анализа : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Э. А. Александрова, Н. Г. Гайдукова. — 3-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018. — 355 с. — (Серия : Бакалавр. Прикладной курс).

Александрова, Э. А. Аналитическая химия в 2 книгах. Кн. 1. Химические методы анализа : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Э. А. Александрова, Н. Г. Гайдукова. — 3-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018. — 551 с. — (Серия : Бакалавр. Прикладной курс).

Борисов, А. Н. Аналитическая химия. Расчеты в количественном анализе : учебник и практикум для СПО / А. Н. Борисов, И. Ю. Тихомирова. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018. — 119 с. — (Серия : Профессиональное образование).

Бочкарев, В. В. Оптимизация химико-технологических процессов : учеб. пособие для бакалавриата и магистратуры / В. В. Бочкарев. — М. : Издательство Юрайт, 2018. — 263 с. — (Серия : Университеты России).

Ершов, Ю. А. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов в 2 кн. Кн. 1 : учебник для вузов / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд. — 10-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018. — 215 с. — (Серия : Бакалавр. Академический курс).

Ершов, Ю. А. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов в 2 кн. Кн. 2 : учебник для вузов / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд. — 10-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018. — 360 с. — (Серия : Бакалавр. Академический курс).

Комиссаров, Ю. А. Химическая технология: научные основы процессов ректификации. В 2 ч. Ч. 1 : учеб. пособие для академического бакалавриата / Ю. А. Комиссаров, Л. С. Гордеев, Д. П. Вент. — 2-е изд., пер. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018. — 270 с. — (Серия : Бакалавр. Академический курс).

Комиссаров, Ю. А. Химическая технология: научные основы процессов ректификации. В 2 ч. Ч. 2 : учеб. пособие для академического бакалавриата / Ю. А. Комиссаров, Л. С. Гордеев, Д. П. Вент. — 2-е изд., пер. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018. — 416 с. — (Серия : Бакалавр. Академический курс).

Комиссаров, Ю. А. Химическая технология: многокомпонентная ректификация : учеб. пособие для академического бакалавриата / Ю. А. Комиссаров, К. Ш. Дам. — 2-е изд., пер. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018. — 255 с. — (Серия : Бакалавр. Академический курс).

Неудачина, Л. К. Химия координационных соединений : учеб. пособие для академического бакалавриата / Л. К. Неудачина, Н. В. Лакиза. — М. : Издательство Юрайт, 2018. — 123 с. — (Серия : Университеты России).

Никитина, Н. Г. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа : учебник и практикум для академического бакалавриата / Н. Г. Никитина, А. Г. Борисов, Т. И. Хаханина. — 4-е изд., пер. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018. — 394 с. — (Серия : Бакалавр. Академический курс).

Новокшанова, А. Л. Биохимия для технологов в 2 ч. Ч. 1. : учебник и практикум для академического бакалавриата / А. Л. Новокшанова. — 2-е изд., испр. — М. : Издательство Юрайт, 2018. — 211 с. — (Серия : Бакалавр. Академический курс).

Новокшанова, А. Л. Биохимия для технологов в 2 ч. Ч. 2. : учебник и практикум для академического бакалавриата / А. Л. Новокшанова. — 2-е изд., испр. — М. : Издательство Юрайт, 2018. — 302 с. — (Серия : Бакалавр. Академический курс).

Рудобашта, С. П. Химическая технология: диффузионные процессы. В 2 ч. Ч. 2 : учеб. пособие для бакалавриата, специалитета и магистратуры / С. П. Рудобашта, Э. М. Карташов. — 3-е изд., пер. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018. — 295 с. — (Серия : Бакалавр. Специалист. Магистр).

Рудобашта, С. П. Химическая технология: диффузионные процессы. В 2 ч. Ч. 1 : учеб. пособие для бакалавриата, специалитета и магистратуры / С. П. Рудобашта, Э. М. Карташов. — 3-е изд., пер. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018. — 262 с. — (Серия : Бакалавр. Специалист. Магистр).

Химическая технология. Керамические и стеклокристаллические материалы для медицины : учебное пособие для магистратуры / В. И. Верещагин [и др.]. — М. : Издательство Юрайт, 2018. — 147 с. — (Серия : Университеты России).

Химико-технологические процессы : учебник и практикум для академического бакалавриата / Ю. А. Комиссаров [и др.]. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018. — 359 с. — (Серия : Бакалавр. Академический курс).

Наши книги можно приобрести:

Учебным заведениям и библиотекам:
в отделе по работе с вузами
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: vuz@urait.ru

Частным лицам:
список магазинов смотрите на сайте urait.ru
в разделе «Частным лицам»

Магазинам и корпоративным клиентам:
в отделе продаж
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: sales@urait.ru

Отзывы об издании присылайте в редакцию
e-mail: gred@urait.ru

**Новые издания и дополнительные материалы доступны
в электронной библиотеке biblio-online.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Учебное издание

Игнатенков Владимир Иванович

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Учебное пособие для СПО

Формат 70×100¹/₁₆.
Гарнитура «Charter». Печать цифровая.
Усл. печ. л. 15,13.

ООО «Издательство Юрайт»
111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.
Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: izdat@urait.ru, www.urait.ru